



(10) **DE 10 2015 102 952 A1** 2016.09.08

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 102 952.9**

(22) Anmeldetag: **02.03.2015**

(43) Offenlegungstag: **08.09.2016**

(51) Int Cl.: **B22C 1/16** (2006.01)

**B22C 9/02** (2006.01)

**B22C 1/22** (2006.01)

**B22C 3/00** (2006.01)

**C08G 18/18** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**ASK Chemicals GmbH, 40721 Hilden, DE**

(74) Vertreter:  
**Müller Schupfner & Partner Patent- und  
Rechtsanwaltspartnerschaft mbB, 21079  
Hamburg, DE**

(72) Erfinder:  
**Priebe, Christian, 42489 Wülfrath, DE; Schneider,  
Philip, 40231 Düsseldorf, DE; Stancliffe, Mark,  
Bromyard, Herefordshire, GB**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Aushärtung von Polyurethan-Bindemitteln in Formstoffmischungen durch Einleiten tertiärer Amine und Lösungsmittel und Kit zur Durchführung des Verfahrens**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kernen und Gießformen durch Aussetzen von Formstoffmischungen, umfassend mindestens einem Feuerfeststoff und mindestens ein Bindemittel auf Polyurethanbasis mit gasförmigen oder in Aerosolform vorliegenden, tertiären Aminen und gasförmigen oder in Aerosol Form vorliegende Lösungsmittel für die Amin Katalysatoren und ein Kit zur Durchführung des Verfahrens umfassend tertiäre Amine als Katalysatoren und ein Lösemittel für die Amine als eine Komponente des Kits.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kernen und Gießformen durch Aussetzen von Formstoffmischungen, umfassend mindestens einen Feuerfeststoff und mindestens ein Bindemittel auf Polyurethanbasis mit gasförmigen oder in Aerosol Form vorliegenden tertiären Aminen und gasförmigen oder in Aerosolform vorliegenden Lösungsmitteln für die Amin Katalysatoren und ein Kit zur Durchführung des Verfahrens umfassend tertiäre Amine als Katalysatoren und ein Lösemittel für die Amine als eine Komponente des Kits.

### Einführung in den Stand der Technik und Aufgabe

**[0002]** Die unter der Bezeichnung „Cold-Box-Verfahren“ oder „Ashland-Verfahren“ bekannt gewordene Methode der Kernherstellung hat in der Gießereiindustrie große Bedeutung erlangt. Zur Bindung eines feuerfesten Formgrundstoffes werden dabei Zwei-Komponenten-Polyurethan-Systeme eingesetzt. Die Polyol-Komponente besteht aus einem Polyol mit mindestens zwei OH-Gruppen pro Molekül, die Isocyanat-Komponente aus einem Polyisocyanat mit mindestens zwei NCO-Gruppen pro Molekül. Die Aushärtung des Gemischs aus u.a. Formgrundstoff und Bindemittel, kurz auch Formstoffmischung genannt, erfolgt mit Hilfe von tertiären Aminen, die nach der Formgebung gasförmig oder als Aerosol durch die Formstoffmischung geleitet werden (US 3409579). Üblicherweise erfolgt dies mit Hilfe eines Trägergases, z.B. Luft, Stickstoff oder CO<sub>2</sub>, in das die Amine eindosiert werden.

**[0003]** Beim Kontakt mit dem Katalysator, d.h. wenn dieser mittels des Trägergases durch die Formstoffmischung geleitet wird, sollen die Bindemittel möglichst rasch aushärten. Dabei ist es vorteilhaft, den Bedarf an Amin möglichst gering zu halten. Dafür gibt es vor allem die folgenden Gründe:

- Die derzeit im Gießereiwesen als PU-Katalysatoren eingesetzten Amine sind als giftig klassifiziert und die zulässigen Arbeitsplatzgrenzwerte sind dementsprechend sehr niedrig. Außerdem zeichnen sich die Amine durch einen sehr unangenehmen Geruch aus.

Dies macht es notwendig, die Amine nach dem Austritt aus dem Formwerkzeug, sei es an den dafür vorgesehenen oder an undichten Stellen, durch Absaugen zu sammeln und anschließend wieder aus der Abluft zu entfernen. Dies erfolgt üblicherweise mit Hilfe von Abgaswäschern, in denen die mit dem Amin beladene Luft durch eine schwefelsaure Lösung geleitet und dadurch vom Amin befreit wird. Das Amin kann anschließend in einer Recyclinganlage wieder aus der Lösung zurückgewonnen und einer erneuten Verwendung zugeführt werden.

- Die Einsparung an Amin ist auch von wirtschaftlichem Interesse, da die Absauganlage kleiner konzipiert werden kann, was sich sowohl bei den Anschaffungs- als auch bei den laufenden Betriebskosten positiv bemerkbar macht.

**[0004]** Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Zusammensetzung der Bindemittel hinsichtlich eines möglichst geringen Aminbedarfs zu verbessern, z.B. durch die Verwendung von wenig aciden Bestandteilen, von speziellen Lösemittelkombinationen oder durch den Einsatz von Co-Katalysatoren als Teil der Binderformulierung. Diese Bemühungen stießen aber immer wieder an Grenzen, da oft andere wichtige Bindemittleigenschaften wie z.B. die Verarbeitungszeit oder die Festigkeiten unter den gewählten Maßnahmen litten.

**[0005]** Ein anderer Weg wird in der EP 1955792 A1 offenbart, indem gezeigt wird, dass Mischungen aus mindestens zwei tertiären Aminen mehr Formstoff aushärten, als auf Grund der Wirksamkeit der Einzelkomponenten der Mischungszusammensetzung zu erwarten gewesen wäre.

**[0006]** Die sequentielle Einleitung mehrerer gasförmiger Amin-Katalysatoren ist aus der WO 2013/013015 A1 bekannt. Es wird ein Begasungsverfahren offenbart, in dem zwei Amine, zeitgleich oder hintereinander zur Aushärtung von „Cold-Box“ Formstoffmischungen zugeführt werden. Es werden nur Amine, keine Amin-Gemische, auch keine Begasung mit Amin und Silanen oder Amin mit Orthoestern hintereinander erwähnt.

**[0007]** Die EP 1057554 B1 beschreibt Cold Box Bindemittel, die als Lösemittel für die Phenolharz- oder Isocyanatkomponente ein Alkylsilikat enthalten. Auf die Begasung mit Amin wird nur in dem Beispiel Bezug genommen. Mischungen von Alkylsilikaten oder Alkylsilanen mit Aminen werden nicht erwähnt.

**[0008]** Die US 6288130 B1 offenbart die Verwendung von Orthoestern in Cold-Box Bindemitteln. Hier muss der Orthoester explizit in der Isocyanatkomponente gelöst sein. Auch hier fehlt ein Hinweis auf die Zumischung zum Aminkatalysator.

**[0009]** Die US 2006/0270753 A1 beschreibt die Verwendung von Orthoestern in Resolharz-Formulierung zur Verbesserung der Lagerstabilität. Auch hier fehlt ein Hinweis auf die Zumischung zum Aminkatalysator.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0010]** Die Erfinder haben es sich zur Aufgabe gemacht, nach weiteren Möglichkeiten zu suchen, den Aminverbrauch bei der Kern-/Formherstellung zu reduzieren. Dabei wurde eine Lösung angestrebt, die mit allen bekannten Cold Box-Bindemitteln vorteilhaft einsetzbar ist, d.h. auch mit solchen, deren Aminbedarf ohnehin schon gering ist. Außerdem sollte die vorliegende Erfindung in dem Verfahren nach der EP 1955792 A1 einsetzbar sein.

**[0011]** Diese und weitere Aufgaben werden durch den Gegenstand der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen oder nachfolgend beschrieben.

**[0012]** Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren und ein Kit umfassend den Einsatz von  
 (A) mindestens einem tertiären Amin und  
 (B) mindestens einem nicht katalytisch wirkenden Lösemittel,  
 wobei (A) und (B) sequentiell oder in Mischung vorliegend gasförmig oder in Aerosol Form eingesetzt werden. Die nachfolgenden Definitionen beziehen sich jeweils auf das Verfahren und das Kit.

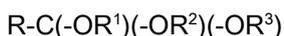
#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0013]** Als herkömmliche Begasungskatalysatoren für das Polyurethan-Cold Box-Verfahren sind Trimethylamin (TMA), Dimethylethylamin (DMEA), Dimethyl-n-propylamin (DMPA), Dimethyl-iso-propylamin (DMIPA), Diethylmethylamin (DEMA) und Triethylamin (TEA) bekannt, wobei in der Praxis hauptsächlich DMEA, DMPA, DMIPA und TEA eingesetzt werden. Diese tertiären Amine können alle als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren herangezogen werden, ebenso wie die aus EP 1955792 A1 bekannten Mischungen von mindestens zwei tertiären Aminen.

**[0014]** Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind solche, die bei 25°C flüssig sind und bei 1013 mbar einen Siedepunkt von 20°C bis 220°C aufweisen. Lösungsmittel meint weiterhin, dass sich der Katalysator in dem Lösemittel bei Raumtemperatur (25°C) vollständig löst. Weiterhin meint Lösungsmittel, dass das Lösungsmittel kein Katalysator für die PU-Reaktion ist und unterschiedlich von einem Katalysator für die PU-Reaktion ist. Darüber meint Lösungsmittel, dass das Lösungsmittel gegenüber einem Amin-Katalysator inert ist. Es kann aber durchaus erwünscht sein, dass das Lösungsmittel mit Komponenten der Formstoffmischung reagiert, z.B. bei Temperaturen von 5°C bis 80°C, insbesondere mit Wasser in der Formstoffmischung.

**[0015]** Als Lösemittel für diese Amine sind prinzipiell alle Lösemittel geeignet, die mit den tertiären Aminen mischbar sind, diese bei Raumtemperatur homogen in Lösung aufnehmen und die sich unter den in den Begasungsapparaturen herrschenden Bedingungen zusammen mit den Aminen in den gasförmigen Zustand oder in Aerosolform bringen lassen. Dies umfasst Lösemittel mit Siedepunkten zwischen 20°C und 220°C, bevorzugt zwischen 20°C und 190°C und besonders bevorzugt zwischen 20°C und 160°C, jeweils gemessen unter Normaldruck (1013 mbar).

**[0016]** Polare Lösemittel wie z.B. Ester bevorzugt Orthoester oder Alkylsilane, Alkoxysilane oder gemischte Alkylalkoxyloxysilane werden bevorzugt, aber auch aromatische, cycloaliphatische und aliphatische Kohlenwasserstoff-Lösemittel sowie Gemische der genannten Substanzklassen können verwendet werden. Besonders geeignete Orthoester sind Orthoester der allgemeinen Formel:



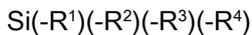
worin

R = H oder ein C1- bis C8-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere ein C1- bis C3-Kohlenwasserstoff-Rest und insbesondere ein entsprechender Alkyl-Rest oder H ist, und

R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein C1 bis C8-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere ein C1- bis C3-Kohlenwasserstoff-Rest und insbesondere ein entsprechender Alkyl-Rest ist.

**[0017]** Besonders geeignete Orthoester sind beispielsweise Trimethylorthoformiat, oder Triethylorthoformiat.

**[0018]** Besonders geeignete Alkylsilane (ggf. auch mit H gebunden), Alkoxysilane (mit mindestens einem H gebunden) oder gemischte Alkylalkoxysilane (ggf. auch mit H gebunden) sind Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin

$\text{R}^1 = \text{H}$  oder

ein C1- bis C8-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere ein C1- bis C6-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere bevorzugt ein C1- bis C4-Kohlenwasserstoff-Rest, und insbesondere ein entsprechender Alkyl-Rest ist, und  $\text{R}^2$  bis  $\text{R}^4 =$  unabhängig voneinander

– ein C1- bis C8-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere ein C1- bis C3-Kohlenwasserstoff-Rest und insbesondere ein entsprechender Alkyl-Rest oder H ist,

– für OR steht mit  $\text{R} =$  C1- bis C8-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere ein C1- bis C4-Kohlenwasserstoff-Rest und insbesondere ein entsprechender Alkyl-Rest,

ausgenommen dass  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  alle gleich H sind.

**[0019]** Besonders geeignete Alkylsilane bzw. Alkylalkoxysilane sind: Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan und/oder Propyltrimethoxysilan.

**[0020]** Das Gewichtsverhältnis von (A) zu (B) liegt zwischen 95:5 und 5:95, vorzugsweise zwischen 80:20 und 20:80, und besonders bevorzugt zwischen 70:30 und 30:70.

**[0021]** Die erfindungsgemäße Katalysatormischung kann dem Trägergas (welches Luft oder ein inertes Gas oder Gasgemisch sein kann) als eine Komponente (Mischung von A+B) zu dosiert werden, (A) und (B) können dem Trägergasstrom aber auch zeitgleich einzeln zugegeben werden. Überraschend ist dabei die Tatsache, dass die Zugabe der Komponenten (A) und (B) nicht notwendigerweise gleichzeitig erfolgen muss. Eine Verbesserung der Katalyse wird auch dann beobachtet, wenn (A) und (B) oder (B) und (A) nacheinander dosiert werden, wobei die Ergebnisse besonders gut sind, wenn zuerst das nicht katalytisch wirkende Lösemittel (B) und dann der Aminkatalysator (A) eingedüst bzw. eingegast wird.

**[0022]** Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Kerns oder einer Gießform, umfassend

(a) Vermischen von Feuerfeststoffen mit einem Bindemittel auf Polyurethanbasis in einer bindenden Menge von 0,2 bis 5 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 0,4 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Menge der Feuerfeststoffe, zum Erhalt einer Formstoffmischung

(b) Einbringen der in Schritt (a) erhaltenen Formstoffmischung in ein Formwerkzeug;

(c) Härten der Formstoffmischung im Formwerkzeug mit der erfindungsgemäßen Kombination von Katalysator und Lösungsmittel durch Eingasen oder der sequenziellen Begasung mit Amin und dann mit Lösemittel oder mit Lösemittel und dann mit Amin, um einen Kern oder eine Gießform zu erhalten, jeweils ggf. zusammen mit einem Trägergas; und

(d) anschließendes Trennen des Kerns oder der Gießform vom Werkzeug und ggf. weiteres Härten.

**[0023]** Die eingesetzte Menge Amin bzw. Amine beträgt relativ zum eingesetzten Bindemittel vorzugsweise 3 bis 50 Gew.%, Der Begasungsdruck beträgt vorzugsweise von 0,5 bis 7 bar, Unabhängig hiervon ist das Zeitintervall für den Begasungsprozess mit Amin und Lösungsmittel von 5 sec bis 300 sec anzusetzen, Die Temperatur des Begasungsstroms kann von 20°C bis 240°C betragen, wird ein Aerosol eingesetzt aber auch Umgebungstemperatur (z.B. 25°C). Bevorzugt ist ein Temperatur von 40 bis 200°C für beide Betriebsarten (Aerosol und gasförmig).

**[0024]** Als feuerfester Formgrundstoff (nachfolgend auch kurz Formgrundstoff) können für die Herstellung von Gießformen übliche und bekannte Materialien sowie deren Mischungen verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Quarz-, Zirkon- oder Chromerzsand, Olivin, Vermiculit, Bauxit, Schamotte sowie sogenannte künstliche Formgrundstoffe, also Formgrundstoffe, die durch industrielle Verfahren der Formgebung in sphärische oder annähernd sphärische (zum Beispiel ellipsoide) Form gebracht wurden. Beispiele hierfür sind Glasperlen, Glasgranulat oder künstliche, spherische, keramische Sande – sogenannte Cerabeads® aber auch Spherichrome®, SpherOX® oder „Carboaccucast“, sowie Mikrohohlkugeln wie sie unter anderem als Komponente aus Flugaschen isoliert werden können, wie z.B. Aluminiumsilikathohlkugeln (sog. Microspheres). Mischungen der genannten Feuerfeststoffe sind ebenfalls möglich.

**[0025]** Besonders bevorzugt sind Formgrundstoffe, die mehr als 50 Gew.% Quarzsand bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff enthalten. Unter einem feuerfesten Formgrundstoff werden Stoffe verstanden, die einen hohen Schmelzpunkt (Schmelztemperatur) aufweisen. Vorzugsweise ist der Schmelzpunkt des feuerfesten Formgrundstoffs größer als 600°C, bevorzugt größer als 900°C, besonders bevorzugt größer als 1200°C und insbesondere bevorzugt größer als 1500°C.

**[0026]** Der feuerfeste Formgrundstoff macht vorzugsweise größer 80 Gew.%, insbesondere größer 90 Gew.%, besonders bevorzugt größer 95 Gew.%, der Formstoffmischung aus.

**[0027]** Der mittlere Durchmesser der feuerfesten Formgrundstoffe liegt in der Regel zwischen 100 µm und 600 µm, bevorzugt zwischen 120 µm und 550 µm und besonders bevorzugt zwischen 150 µm und 500 µm. Die Partikelgröße lässt sich z.B. durch Siebung nach DIN ISO 3310 bestimmen. Besonders bevorzugt sind Teilchenformen mit größter Längenausdehnung zu kleinster Längenausdehnung (rechtwinkelig zueinander und jeweils für alle Raumrichtungen) von 1:1 bis 1:5 oder 1:1 bis 1:3, d.h. solche die z.B. nicht faserförmig sind.

**[0028]** Der feuerfeste Formgrundstoff weist vorzugsweise einen rieselfähigen Zustand auf, insbesondere um die erfindungsgemäße Formstoffmischung in üblichen Kernschießmaschinen verarbeiten zu können.

**[0029]** 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 in beliebiger Reihenfolge zu dem feuerfesten Formgrundstoff zu geben.

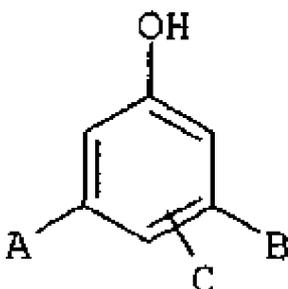
**[0030]** Die Polyolkomponente weist Phenol-Aldehyd-Harze auf, hier vorliegend verkürzt Phenolharze genannt. Zur Herstellung der Phenolharze sind alle herkömmlich verwendeten Phenol-Verbindungen geeignet. Neben unsubstituierten Phenolen können substituierte Phenole oder Gemische hiervon eingesetzt werden. Die Phenol-Verbindungen sind vorzugsweise entweder in beiden ortho-Positionen oder in einer ortho- und in der para-Position nicht substituiert. Die verbleibenden Ring-Kohlenstoffatome können substituiert sein. Die Wahl des Substituenten ist nicht besonders beschränkt. Der Substituent sollte aber die Reaktion des Phenols mit dem Aldehyd nicht nachteilig beeinflussen. Beispiele substituiertes Phenole sind alkylsubstituierte, alkoxysubstituierte, arylsubstituierte und aryloxysubstituierte Phenole.

**[0031]** 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-Xylenol, 3,4-Xylenol, 3,4,5-Trimethylphenol, 3-Ethylphenol, 3,5-Diethylphenol, p-Butylphenol, 3,5-Dibutylphenol, p-Amylphenol, Cyclohexylphenol, p-Octylphenol, p-Nonylphenol, Cardanol, 3,5-Dicyclohexylphenol, p-Crotylphenol, p-Phenylphenol, 3,5-Dimethoxyphenol und p-Phenoxyphenol.

**[0032]** 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.

**[0033]** Bevorzugte mehrwertige Phenole weisen 2 bis 4 phenolische Hydroxylgruppen auf. Spezielle Beispiele geeigneter mehrwertiger Phenole sind Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 5-Methylresorcin oder 5-Ethylresorcin. Es können auch Gemische aus verschiedenen ein- und mehrwertigen und/oder substituierten und/oder kondensierten Phenolkomponenten für die Herstellung der Polyolkomponente verwendet werden.

**[0034]** In einer Ausführungsform werden Phenole der allgemeinen Formel I:



zur Herstellung der Phenolharzkomponente verwendet, wobei A, B und C unabhängig voneinander ausgewählt sind 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, der beispielsweise 6 (7 bei Aryl) bis 26, vorzugsweise 6(7) bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen kann, wie beispielsweise Bisphenole

**[0035]** Als Aldehyd zur Herstellung der Phenolharzkomponente eignen sich Aldehyde der Formel:

R-CHO,

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.

**[0036]** Um die Phenolharze zu erhalten, wird vorzugsweise eine mindestens äquivalente Molzahl an Aldehyd, bezogen auf die Molzahl der Phenolkomponente, eingesetzt. 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.

**[0037]** Als weitere Reaktionskomponente können nach EP 0177871 A2 aliphatische Monoalkohole mit eins bis acht Kohlenstoffatomen zugesetzt werden, Durch die Alkoxylierung sollen die Phenolharze eine erhöhte thermische Stabilität besitzen.

**[0038]** Die Herstellung des Phenolharzes erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Dabei werden das Phenol und der Aldehyd unter im Wesentlichen wasserfreien Bedingungen, insbesondere 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.

**[0039]** Das Phenolharz wird 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, notwendig.

**[0040]** Besonders geeignete Phenolharze sind unter der Bezeichnung "ortho-ortho" oder "high-ortho"-Novolake bzw. Benzyletherharze bekannt. Diese sind durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden in schwach saurem Medium unter Verwendung geeigneter Katalysatoren erhältlich.

**[0041]** 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.

**[0042]** Solche Harze sind z.B. in US 3485797 und in EP 1137500 B1 beschrieben, auf deren Offenbarung hiermit sowohl hinsichtlich der Definition der Harze, als auch hinsichtlich ihrer Herstellung ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0043]** Die Isocyanatkomponente des Bindemittelsystems umfasst ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Polyisocyanat, bevorzugt mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül. Je nach den gewünschten Eigenschaften können auch Gemische von Isocyanaten eingesetzt werden.

**[0044]** Geeignete Polyisocyanate umfassen aliphatische Polyisocyanate, wie 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-Naphthalendiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Xylendiisocyanat und Methylderivate hiervon, sowie Polymethylenpolyphenylisocyanate. Insbesondere bevorzugte Polyisocyanate sind aromatische Polyisocyanate, besonders bevorzugt sind Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate wie z.B. technisches 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, d.h. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Anteil an Isomeren und höheren Homologen.

**[0045]** Die Polyisocyanate können auch derivatisiert sein, indem zweiwertige Isocyanate derart miteinander umgesetzt werden, dass ein Teil ihrer Isocyanatgruppen zu Isocyanurat-, Bi-uret-, Allophanat-, Uretidion- oder Carbodiimidgruppen derivatisiert ist. Interessant sind z.B. Uretidion-Gruppen aufweisende Dimerisierungsprodukte, z.B. von MDI oder TDI.

**[0046]** Bevorzugt wird das Polyisocyanat in einer Menge eingesetzt, dass die Anzahl der Isocyanatgruppen von 80 bis 120 %, bezogen auf die Anzahl der freien Hydroxylgruppen des Harzes, beträgt.

**[0047]** Die Phenolharzkomponente bzw. die Isocyanatkomponente des Bindemittelsystems wird bevorzugt als Lösung in einem organischen Lösemittel oder einer Kombination von organischen Lösemitteln eingesetzt. Lösemittel können z.B. deshalb 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.

**[0048]** Als Lösemittel für das Phenolharz bzw. die Phenolharzkomponente können neben den z.B. unter der Bezeichnung Solvent Naphtha bekannten aromatischen Lösemitteln weiterhin sauerstoffreiche polare, organische Lösemittel verwendet werden. Geeignet sind vor allem Dicarbonsäureester, Glykoletherester, Glykoldiester, Glykoldiether, cyclische Ketone, cyclische Ester (Lactone), cyclische Carbonate oder Kieselsäureester oder deren Mischungen. Bevorzugt werden Dicarbonsäureester, cyclische Ketone und cyclische Carbonate verwendet.

**[0049]** Der Anteil der sauerstoffreichen polaren Lösemittel am Gesamtbindemittel kann bis zu 30 % betragen.

**[0050]** Typische Dicarbonsäureester weisen die Formel  $R_1OOC-R_2-COOR_1$  auf, wobei  $R_1$  jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6, Kohlenstoffatomen darstellt und  $R_2$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele sind Dimethylester von Carbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, die z.B. unter der Bezeichnung Dibasic Ester von DuPont erhältlich sind.

**[0051]** Typische Glykoletherester sind Verbindungen der Formel  $R_3-O-R_4-OOCR_5$ , wobei  $R_3$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt,  $R_4$  eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und  $R_5$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, z.B. Butylglykolacetat, bevorzugt sind Glykoletheracetate.

**[0052]** Typische Glykoldiester weisen entsprechend die allgemeine Formel  $R_3COO-R_4-OOCR_5$  auf, wobei  $R_3$  bis  $R_5$  wie oben definiert sind und die Reste jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden (z.B. Propylenglykoldiacetat).

**[0053]** Bevorzugt sind Glykoldiacetate. Glykoldiether lassen sich durch die Formel  $R_3-O-R_4-O-R_5$  charakterisieren, in der  $R_3$  bis  $R_5$  wie oben definiert sind und die Reste jeweils unabhängig voneinander ausgewählt werden (z.B. Dipropylenglykoldimethylether).

**[0054]** Typische cyclische Ketone, cyclische Ester und cyclische Carbonate mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen sind ebenfalls geeignet (z.B. Propylencarbonat). Die Alkyl- und Alkylengruppen können jeweils verzweigt oder unverzweigt sein. Geeignet sind auch Fettsäureester wie z.B. Rapsölfettsäuremethylester oder Ölsäurebutylester.

**[0055]** Als Lösemittel für das Polyisocyanat bzw. die Polyisocyanat-Komponente werden entweder aromatische Lösemittel, die oben genannten polaren Lösemittel oder Gemische davon, eingesetzt. Auch Fettsäureester und Kieselsäureester sind geeignet.

**[0056]** Neben den bereits erwähnten Bestandteilen können die Bindemittelsysteme Zusätze enthalten, z. B. Silane (z.B. gemäß EP 1137500 B1), interne Trennmittel, z. B. Fettalkohole (z.B. gemäß US 4602069), trocknende Öle (z.B. gemäß US 4268425), Komplexbildner (z.B. gemäß US 5447968) und Additive zur Verlängerung der Verarbeitungszeit (z.B. gemäß US 4540724) oder Gemische davon.

**[0057]** Um eine gleichmäßige Mischung der Komponenten der Formstoffmischung zu erzielen, können übliche Verfahren verwendet werden. Die Formstoffmischung kann zusätzlich gegebenenfalls Sandadditive zur Gußfehlervermeidung enthalten.

**[0058]** Erfindungsgemäß erfolgt die Aushärtung nach dem PU-Cold-Box-Verfahren. Dazu wird der erfindungsgemäße Katalysator i.d.R. mittels eines Trägergases gasförmig oder als Aerosol durch die geformte Formstoffmischung geleitet. Es können dabei alle bekannten Begasungsapparaturen verwendet werden

**[0059]** Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper können an sich jede auf dem Gebiet der Gießerei übliche Form aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Formkörper in Form von Gießereiformen oder -kernen vor. Diese zeichnen sich durch eine hohe mechanische Stabilität aus. Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung dieses Formkörpers für den Metallguss, insbesondere Eisen- sowie Aluminiumguss.

**[0060]** Die Erfindung wird im Weiteren anhand von bevorzugten Ausführungsformen bzw. Versuchsbeispielen näher erläutert, ohne auf diese beschränkt zu sein.

#### Beispiele

#### Versuch 1:

#### Ermittlung der Menge an ausgehärtetem Sand bei konstanter Aminmenge

**[0061]** Zu 100 Gewichtsteilen (GT) Quarzsand H 32 (Firma Quarzwerke Frechen) wurden nacheinander jeweils 0,6 GT der in Tabelle 1 angegebenen Polyol- und Polyisocyanatkomponenten gegeben und in einem Labormischer (Firma Vogel und Schemmann AG) intensiv gemischt. Nach 2 Minuten Mischzeit wurden die Formstoffmischungen in den Vorratsbehälter einer Kernschießmaschine (Firma Röperwerke Gießereimaschinen GmbH) überführt und von dort mittels Druckluft (4 bar) in ein zylindrisches Formwerkzeug von 300 mm Länge und 50 mm Durchmesser eingebracht. Anschließend wurden die in Tab. 1 angegebenen Mengen Katalysator (2 bar Druck, danach 10 Sek. Nachspülen mit erwärmter Luft, Temperatur am Begasungsplatten Austritt ca. 40 bis 45°C) durch die Form geleitet. Unmittelbar nach dem Spülen wurde die Form geöffnet und der Anteil an nicht ausgehärtetem Formstoff entfernt. Danach wurde durch Wiegen bestimmt, wie viel Formstoffgemisch durch die vorgegebene Aminmenge ausgehärtet worden war.

**[0062]** Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 1 aufgelistet.

Tab. 1

	Vergleich	erfindungsgemäß	
Binder Teil I	Isocure X 16(a)	Isocure X 16(a)	Isocure X 16(a)
Binder Teil II	Isocure X 28(c)	Isocure X 28(c)	Isocure X 28(c)
Katalysator	0,1 ml TEA(e)	0,2 ml TEA/TEOF(f)	0,2 ml TEA/MTMS(g)
ausgehärtete Formstoffmischung	554 g	633 g (+14%)	635 g (+14%)
Katalysator	0,05 ml DMEA(h)	0,1 ml DMEA/TEOF(i)	0,1 ml DMEA/MTMS(k)
ausgehärtete Formstoffmischung	550 g	715 g (+30%)	787 g (+43%)
Katalysator	0,1 ml DMPA(l)	0,2 ml DMPA/TEOF(m)	0,2 ml DMPA/MTMS(n)
ausgehärtete Formstoffmischung	590 g	650 g (+10%)	651 g (+10%)
Katalysator	0,1 ml DMIPA(o)	0,2 ml DMIPA/TEOF(p)	0,2 ml DMIPA/MTMS(q)
ausgehärtete Formstoffmischung [g]	585 g	651 g (+11%)	652 g (+11%)

	Vergleich	erfindungsgemäß	
Binder Teil I	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)

Binder Teil II	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)
Katalysator	0,1 ml TEA(e)	0,2 ml TEA/TEOF(f)	0,2 ml TEA/MTMS(g)
ausgehärtete Formstoff- mischung	920 g	1080 g (+17%)	1032 g (+12%)
Katalysator	0,05 ml DMEA(h)	0,1 ml DMEA/TEOF(i)	0,1 ml DMEA/MTMS(k)
ausgehärtete Formstoff- mischung	935 g	1380 g (+48%)	1540 g (+65%)
Katalysator	0,1 ml DMPA(l)	0,2 ml DMPA/TEOF(m)	0,2 ml DMPA/MTMS(n)
ausgehärtete Formstoff- mischung	1119 g	1281 g (+15%)	1302 g (+16%)
Katalysator	0,1 ml DMIPA(o)	0,2 ml DMIPA/TEOF(p)	0,2 ml DMIPA/MTMS(q)
ausgehärtete Formstoff- mischung	943 g	1059 g (+12%)	1035 g (+10%)

Legende zur Tabelle 1:

- (a)–(d) Verkaufsprodukte der ASK Chemicals GmbH, Hilden  
 (e) Triethylamin  
 (f) 50:50 Gew.% Triethylamin:Triethylorthoformiat  
 (g) 50:50 Gew.% Triethylamin:Methyltrimethoxysilan  
 (h) Dimethylethylamin  
 (i) 50:50 Gew.% Dimethylethylamin:Triethylorthoformiat  
 (k) 50:50 Gew.% Dimethylethylamin:Methyltrimethoxysilan  
 (l) Dimethyl-n-Propylamin  
 (m) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Triethylorthoformiat  
 (n) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Methyltrimethoxysilan  
 (o) Dimethylisopropylamin  
 (p) 50:50 Gew.% Dimethylisopropylamin:Triethylorthoformiat  
 (q) 50:50 Gew.% Dimethylisopropylamin:Methyltrimethoxysilan

**[0063]** Aus Tab. 1 erkennt man,

1. dass die Erfindung die Wirksamkeit aller in der Praxis eingesetzten Aminkatalysatoren verbessert und
2. dass die Erfindung sowohl bei aromatenreichen Lösemittel-Formulierungen (Isocure X 16 / Isocure X 28), als auch mit Bindemitteln, die frei von aromatischen Lösemitteln sind (Ecocure 30 HE1 LF / Ecocure 60 HE 12 LF) wirkt.

## Versuch 2:

Ermittlung der für die vollständige Füllung der Probeform notwendigen Aminmenge

**[0064]** Prinzipiell wurde wie in Versuch 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass die Aminmengen bzw. Katalysatormisch-Mengen bei der Katalyse schrittweise so lange erhöht wurden, bis nach dem Öffnen der Prüfform keine ungehärtete Formstoffmischung mehr vorhanden war. Die Spülzeit (2 bar mit erwärmter Luft) betrug 60 sec, die Temperatur am Begasungsplatten-Austritt betrug ca. 40 bis 45°C. Die verwendeten Binder, die Katalysatorzusammensetzungen und die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2

	Vergleich	erfindungsgemäß	
Binder Teil I	Isocure X 16(a)	Isocure X 16(a)	Isocure X 16(a)
Binder Teil II	Isocure X 28(c)	Isocure X 28(c)	Isocure X 28(c)
Katalysator	DMPA(e)	DMPA/TEOF(f)	DMPA/MTMS(g)
Vol. Amin bis zur vollst. Aushärtung (ml)	0,35	0,55	0,54
Aminmenge bis zur vollst. Aushärtung (g)	0,245	0,217	0,227
Aminreduktion (Gew.%)		-11%	-7%

	Vergleich	erfindungsgemäß	
Binder Teil I	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)
Binder Teil II	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)
Katalysator	DMPA(e)	DMPA/TEOF(f)	DMPA/MTMS(g)
Vol. Amin bis zur vollst. Aushärtung (ml)	0,20	0,30	0,30
Aminmenge bis zur vollst. Aushärtung (g)	0,14	0,119	0,126
Aminreduktion (Gew.%)		-15%	-10%

	erfindungsgemäß			
Binder Teil I	Ecocure 30 HE 1 LF(b)			
Binder Teil II	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	60 Ecocure HE 12 LF(d)
Katalysator	DMPA/MTES(h)	DMPA/PTMO(i)	DMPA/IBTMO(k)	DMPA/TMOF(l)
Vol. Amin bis zur vollst. Aushärtung (ml)	0,31	0,32	0,33	0,28
Aminmenge bis zur vollst. Aushärtung (g)	0,13	0,134	0,138	0,11
Aminreduktion (Gew.%)	-7%	-5%	-2%	-21%

## Legende zur Tabelle 2

- (a)–(d) Verkaufsprodukte der ASK Chemicals GmbH, Hilden  
(e) Dimethyl-n-Propylamin  
(f) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Triethylorthoformiat  
(g) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Methyltrimethoxysilan  
(h) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Methyltriethoxysilan  
(i) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Propyltrimethoxysilan  
(k) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Isobutyltrimethoxysilan  
(l) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Trimethylorthoformiat

**[0065]** Aus Tab. 2 erkennt man, dass die Gewichtsmenge an Amin, die zur vollständigen Aushärtung des Prüfkerns benötigt wird, mit den erfindungsmäßigen Katalysatoren reduziert wird. Dies gilt sowohl für Formulierungen mit aromatischen Lösemitteln (Isocure X 16 / Isocure X 28), wie auch mit Formulierungen ohne aromatische Lösemittel (Ecocure 30 HE 1 LF / Ecocure 60 HE 12 LF).

## Versuch 3:

## Getrennte Zugabe der Katalysatorkomponenten (sequenzielle Begasung)

**[0066]** In diesem Versuch wurde die katalytische Wirkung des Systems Amin (A) / Lösemittel (B) bei getrennter Zugabe der Komponenten geprüft. Die Spülzeit betrug insgesamt 60 sec und es wurde je Komponente 30 sec mit 2 bar erwärmter Luft (Temperatur am Begasungsplatten Austritt ca. 40–45°C) gespült. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgelistet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Volumen an dosierten Amin gleichgelassen und der nicht gehärtete Sand ausgewogen.

**[0067]** Aus Tab. 3 erkennt man,

1. dass (A) und (B) auch bei getrennter Zugabe eine Verbesserung der katalytischen Wirkung des Amins bewirken
2. dass die Zugabe der Einzelkomponenten nicht gleichzeitig erfolgen muss
3. dass das Ergebnis besonders gut ist, wenn das Lösemittel (B) als erste Komponente zugegeben wird.

Tab 3

	erfindungsgemäß			
Binder Teil I	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)
Binder Teil II	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)
Katalysator	DMPA/TEOF (f) Mischg. 0,26 ml	DMPA 0,13 ml TEOF 0,13 ml (A)/(B) getrennt, gleichzeitig	DMPA 0,13 ml TEOF 0,13 ml (A)/(B) getrennt, nacheinander	TEOF 0,13 ml DMPA 0,13 ml (B)/(A) getrennt, nacheinander
nicht ausgehärtete Formstoffmischung (g)	40	43	46	10

	erfindungsgemäß			
Binder Teil I	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)
Binder Teil II	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)	Ecocure 60 HE 12 LF(d)
Katalysator	DMPA/MTMS (g) Mischg. 0,26 ml	DMPA 0,13 ml MTMS 0,13 ml (A)/(B) getrennt, gleichzeitig	DMPA 0,13 ml MTMS 0,13 ml (A)/(B) getrennt, nacheinander	MTMS 0,13 ml DMPA 0,13 ml (B)/(A) getrennt, nacheinander
nicht ausgehärtete Formstoffmischung (g)	25	28	30	8

## Legende zur Tabelle 3

- (b) u. (d) Verkaufsprodukte der ASK Chemicals GmbH, Hilden  
 (f) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Triethylorthoformiat  
 (g) 50:50 Gew.% Dimethyl-n-propylamin:Methyltrimethoxysilan

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 3409579 [0002]
- EP 1955792 A1 [0005, 0010, 0013]
- WO 2013/013015 A1 [0006]
- EP 1057554 B1 [0007]
- US 6288130 B1 [0008]
- US 2006/0270753 A1 [0009]
- EP 0177871 A2 [0037]
- US 3485797 [0042]
- EP 1137500 B1 [0042, 0056]
- US 4602069 [0056]
- US 4268425 [0056]
- US 5447968 [0056]
- US 4540724 [0056]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- DIN ISO 3310 [0027]

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers als Gießformteil oder als Kern, umfassend
  - (i) Vermischen von feuerfesten Formgrundstoffen mit einem Bindemittel enthaltend (P) eine oder mehrere Polyol-Verbindungen mit zumindest 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül und (I) eine oder mehrere Isocyanat-Verbindungen mit zumindest 2 Isocyanat-Gruppen pro Molekül enthaltend mindestens eine Isocyanat-Verbindung mit zumindest 2 Isocyanat-Gruppen pro Molekül, zum Erhalt einer Formstoffmischung, und
  - (ii) Einbringen der Formstoffmischung oder deren Bestandteile in ein Formwerkzeug;
  - (iii) Härten der Formstoffmischung in dem Formwerkzeug mit zumindest einem tertiären Amin (A), um eine selbsttragende Form zu erhalten; und
  - (iv) anschließendes Trennen der gehärteten Form vom Werkzeug und ggf. weiteres Härten, wodurch man einen ausgehärteten Formkörper erhält,
 wobei das Härten der Formstoffmischung in dem Formwerkzeug erfolgt, in dem das tertiäre Amin oder einem Mischung tertiärer Amine gasförmig, in die in einem Formwerkzeug befindliche Formstoffmischung eingeleitet wird,
  - zusammen mit zumindest einem gasförmigen Lösungsmittel (B) oder
  - zuerst das gasförmige tertiäre Amin in die Formstoffmischung eingeleitet wird und nachfolgend zumindest ein gasförmiges Lösungsmittel (B), oder
  - zuerst das gasförmige Lösungsmittel (B) in die Formstoffmischung eingeleitet wird und nachfolgend das gasförmige tertiäre Amin,
 jeweils einschließlich in Form eines Aerosols und ggf. jeweils zusammen mit einem Trägergas und wobei (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 95:5 bis 5:95 eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1 wobei die tertiäre Amine (A) ausgewählt sind aus einem oder mehreren Mitgliedern aus der Gruppe: Trimethylamin (TMA), Dimethylethylamin (DMEA), Dimethyl-n-propylamin (DMPA), Dimethyl-iso-propylamin (DMIPA), Diethylmethylamin (DEMA) Triethylamin (TEA), Tri n-propylamin, Tri-iso-propylamin Tri n-butyl amin und Tri iso-butyl amin.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel (B) einen Siedepunkt zwischen ca. 20°C und ca. 220°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 190°C und besonders bevorzugt zwischen 20°C und 160°C, jeweils gemessen unter Normaldruck (1013 mbar), aufweist.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel (B) ein polares Lösemittel ist und vorzugsweise ein Orthoester oder ein Alkylsilan mit ggf. bis zu 3 H-Gruppen oder ein Alkylalkoxysilan mit mindestens einer Alkylgruppe oder ein Alkoxysilan mit mindestens einer H-Gruppe oder deren Gemische.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel (B) ein aromatisches, cycloaliphatisches oder aliphatisches Kohlenwasserstoff-Lösemittel ist einschließlich deren Gemischen.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel (B) ausgewählt ist aus einem oder mehreren Mitgliedern aus der Gruppe Trimethylorthoformiat, Triethylorthoformiat, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan und Propyltrimethoxysilan.
7. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zumindest eine der Komponenten (P) und/oder (I) ein Lösungsmittel enthält, vorzugsweise einen Ester oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff oder beides, insbesondere zumindest die Polyol-Komponente (P).
8. 8 Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Formstoffmischung mindestens enthält:  
größer 20 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.%, Isocyanat-Verbindungen (I) mit zumindest 2 Isocyanat-Gruppen pro Molekül bezogen auf das Bindemittel.
9. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei, die Isocyanat-Komponente bis zu 40 Gew.% Lösemittel enthält, insbesondere bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die Isocyanat-Komponente.
10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 20:80, und besonders bevorzugt von 70:30 bis 30:70, eingesetzt werden.

11. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Isocyanat-Komponente aromatische Di- oder Polyisocyanate enthält.

12. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Phenolharz erhältlich ist durch Umsetzung einer Phenol-Verbindung mit einer Aldehyd-Verbindung im schwach saurem Medium unter Verwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der Katalysator eine Zink-Verbindung ist, insbesondere Zinkacetat-Dihydrat.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Phenol-Verbindung ausgewählt ist aus einem oder mehreren Mitgliedern der folgenden Gruppe: Phenol, o-Kresol, p-Kresol, Bisphenol-A oder Cardanol.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Phenolharz ein Benzyletherharz ist, die Methylolgruppen vorzugsweise mit einem C1- bis C8-Alkohol ganz oder teilweise verethert sind, vorzugsweise zumindest 20 mol% der Methylolgruppen und unabhängig hiervon vorzugsweise jeweils mit einem Wassergehalt von kleiner 0,5 Gew. %.

16. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Aldehyd-Verbindung ein Aldehyd der Formel:

R-CHO,

ist, worin für R ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenstoffrest mit vorzugsweise 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 3, Kohlenstoffatomen steht.

17. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Formstoffmischung bezogen auf das Bindemittel enthält:

8 bis 70 Gew. %, insbesondere 10 bis 62 Gew. %, Polyol-Verbindungen, insbesondere Phenol-Harz, bzw. deren Umsetzungsprodukte;

13 bis 78 Gew. %, insbesondere 17 bis 70 Gew. %, Isocyanat-Verbindungen, bzw. deren Umsetzungsprodukte; und

2 bis 57 Gew. %, insbesondere 3 bis 53 Gew. %, Lösungsmittel für die Polyol-Verbindung(en) und/oder die Isocyanat-Verbindung(en),

18. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der feuerfeste Formgrundstoff ausgewählt ist aus Olivin, Schamotte, Bauxit, Aluminiumsilikathohlkugeln, Glasperlen, Glasgranulat, synthetischen keramischen Formgrundstoffen und/oder Siliciumdioxid, insbesondere in der Form von Quarz-, Zirkon- oder Chromerzsand.

19. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Trägergas eingesetzt wird und das Trägergas Luft, Argon oder Stickstoff oder Kohlendioxid oder Kohlendioxid angereicherte Luft ist.

20. Kit zur Herstellung eines Bindemittels für Formstoffmischungen aufweisend separat voneinander vorliegend folgende Komponenten:

(a) zumindest eine Polyol-Komponente, die frei von Isocyanat-Verbindungen ist, enthaltend mindestens ein Phenolharz (P) als Polyol-Verbindung mit zumindest 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül;

(b) zumindest eine Isocyanat-Komponente, die frei von Polyol-Verbindungen ist, enthaltend eine oder mehrere Isocyanat-Verbindungen (I) mit zumindest 2 Isocyanat-Gruppen pro Molekül;

(c) zumindest eine Katalysator-Komponente enthaltend ein oder mehrere tertiäre Amine (A) als Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kit weiterhin

(d) eine Lösungsmittel-Komponente enthält, enthaltend ein oder mehrere Lösungsmittel (B) für das tertiäre Amin (A) oder

ein oder mehrere Lösungsmittel (B) Bestandteil der Katalysator-Komponente sind wobei (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 95:5 bis 5:95 eingesetzt werden.

21. Kit nach Anspruch nach Anspruch 20, wobei das Lösungsmittel (B) ein polares Lösemittel ist und vorzugsweise ein Orthoester oder ein Alkylsilan mit ggf. bis zu 3 H-Gruppen oder ein Alkylalkoxysilan mit mindestens einer Alkylgruppe oder ein Alkoxysilan mit mindestens einer H-Gruppe oder deren Gemische.

Es folgen keine Zeichnungen