

(19)



(11)

EP 3 265 254 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

02.02.2022 Patentblatt 2022/05

(21) Anmeldenummer: **16722038.3**

(22) Anmeldetag: **02.03.2016**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
B22C 1/16 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
B22C 1/2273; B22C 9/02; B22C 9/10

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2016/000092

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/138886 (09.09.2016 Gazette 2016/36)

(54) **VERFAHREN ZUR AUSHÄRTUNG VON POLYURETHAN-BINDEMITTELN IN FORMSTOFFMISCHUNGEN DURCH EINLEITEN TERTIÄRER AMINE UND LÖSUNGSMITTEL UND KIT ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS**

METHOD FOR CURING A POLYURETHANE BINDERS IN MOULDING MATERIAL MIXTURES BY INTRODUCING TERTIARY AMINES, AND SOLVENTS AND KIT FOR IMPLEMENTATION OF THE METHOD

PROCÉDÉ DE DURCISSEMENT DE LIANTS AU POLYURÉTHANE DANS DES MÉLANGES DE MATÉRIAUX CE MOULAGE PAR INTRODUCTION D'AMINES TERTIAIRES ET DE SOLVANTS ET KIT POUR LA MISE EN UVRE DU PROCÉDÉ

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **02.03.2015 DE 102015102952**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.2018 Patentblatt 2018/02

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

(72) Erfinder:

• **PRIEBE, Christian**
42489 Wülfrath (DE)

• **SCHNEIDER, Philip**
40231 Düsseldorf (DE)
• **STANCLIFF, Mark**
Bromyard
Herefordshire HR7 4HLG (GB)

(74) Vertreter: **Müller Schupfner & Partner**
Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB
Schellerdamm 19
21079 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 955 792 WO-A1-02/060985
FR-A5- 2 031 636 GB-A- 1 365 094
US-B1- 6 365 646

EP 3 265 254 B1

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

Beschreibung

[0001] Die 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 CO₂, 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 Bindemiteleigenschaften 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.

[0010] US 6365646 B1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines Kerns mit verbesserter Festigkeit, bei welchem - speziell im cold-box-Verfahren - tertiäre Amine in einem Inertgasstrom durch den geformten Kern geleitet werden, bis dieser ausgehärtet ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] 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.

[0012] Diese und weitere Aufgaben werden durch den Gegenstand der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhaft Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen oder nachfolgend beschrieben.

[0013] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers als Gießformteil oder als Kern, gemäß Anspruch 1.

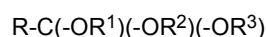
[0014] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Kit zur Herstellung eines Bindemittels für Formstoffmischungen gemäß Anspruch 15.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0015] 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.

[0016] 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. 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). Als Lösungsmittel werden polare Lösemittel wie z.B. Ester, bevorzugt Orthoester, oder Alkylsilane, Alkoxysilane oder gemischte Alkylalkoxysilane eingesetzt, aber auch aromatische, cycloaliphatische und aliphatische Kohlenwasserstoff-Lösemittel sowie Gemische der genannten Substanzklassen.

[0017] Besonders geeignete Orthoester sind Orthoester der allgemeinen Formel:



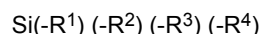
worin

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

R¹ bis R³ unabhängig voneinander ein C1 bis C8-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere ein C1- bis C3- Kohlenwasserstoff-Rest und insbesondere ein entsprechender Alkyl-Rest ist.

[0018] Besonders geeignete Orthoester sind beispielsweise Trimethylorthoformiat, oder Triethylorthoformiat.

[0019] 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

R¹ = 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

R² bis R⁴ = 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 R =

C1- bis C8-Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere ein C1- bis C4- Kohlenwasserstoff-Rest und insbesondere ein entsprechender Alkyl-Rest, ausgenommen dass R¹ bis R⁴ alle gleich H sind.

[0020] Besonders geeignete Alkylsilane bzw. Alkylalkoxysilane sind: Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan und/oder Propyltrimethoxysilan.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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, sphärische, 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.

[0024] 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.

[0025] Der feuerfeste Formgrundstoff macht vorzugsweise größer 80 Gew.%, insbesondere größer 90 Gew.%, besonders bevorzugt größer 95 Gew.%, der Formstoffmischung aus.

[0026] 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.

[0027] Der feuerfeste Formgrundstoff weist vorzugsweise einen rieselfähigen Zustand auf, insbesondere um die erfindungsgemäße Formstoffmischung in üblichen Kernschießmaschinen verarbeiten zu können.

[0028] 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.

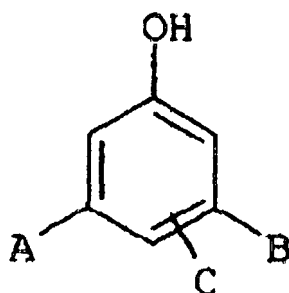
[0029] Die Polyolkomponente weist Phenol-Aldehyd-Harze auf, hier vorliegend verkürzt Phenolharze genannt. Zur Herstellung der Phenolharze sind alle herkömmlich verwendeten Phenol-Verbindungen geeignet. Neben unsubstituierten Phenolen können substituierte Phenole oder Gemische hiervon eingesetzt werden. 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 substituierten Phenole sind alkylsubstituierte, alkoxysubstituierte, arylsubstituierte und aryloxysubstituierte Phenole.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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

[0034] Als Aldehyd zur Herstellung der Phenolharzkomponente eignen sich Aldehyde der Formel:



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.

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] Die Isocyanatkomponente des Bindemittelsystems umfasst ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Isocyanat mit zumindest 2 Isocyanatgruppen pro Molekül (Polyisocyanate), bevorzugt mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül. Je nach den gewünschten Eigenschaften können auch Gemische von Isocyanaten eingesetzt werden. Zusätzlich zu den Polyisocyanaten können nach einer Ausführungsform mit einem kleineren Gewichtsanteil auch Monoisocyanate eingesetzt werden.

[0043] 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, Xylylendiisocyanat 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] Der Anteil der sauerstoffreichen polaren Lösemittel am Gesamtbindemittel kann bis zu 30 % betragen.

[0049] 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.

[0050] 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. 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).

[0051] 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).

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] Um eine gleichmäßige Mischung der Komponenten der Formstoffmischung zu erzielen, können übliche Verfahren verwendet werden. Die Formstoffmischung kann zusätzlich gegebenenfalls Sandadditive zur Gußfehlervermeidung enthalten.

[0056] 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.

[0057] 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.

Beispiele

Versuch 1:

- 5 Ermittlung der Menge an ausgehärtetem Sand bei konstanter Aminmenge

10 **[0058]** 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.

15 **[0059]** Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 1 aufgelistet.

Tab. 1

	Vergleich	erfindungsgemäß	
20 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)
25 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%)
30 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)
35 ausgehärtete Formstoffmischung [g]	585 g	651 g (+ 11%)	652 g (+ 11%)
Binder Teil I	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)	Ecocure 30 HE 1 LF(b)
40 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 Formstoffmischung	920 g	1080 g (+ 17%)	1032 g (+ 12%)
45 Katalysator	0,05 ml DMEA(h)	0,1 ml DMEA/TEOF(i)	0,1 ml DMEA/MTMS(k)
ausgehärtete Formstoffmischung	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)
50 ausgehärtete Formstoffmischung	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)

(fortgesetzt)

	Vergleich	erfindungsgemäß	
ausgehärtete Formstoffmischung	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

[0060] 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

[0061] Prinzipiell wurde wie in Versuch 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass die Aminmengen bzw. Katalysatorgemisch-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)	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/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

[0062] 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)

[0063] 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.

[0064] 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
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)

(fortgesetzt)

	erfindungsgemäß			
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				

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,

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) als Katalysator, 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, indem das tertiäre Amin oder eine 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,

ggf. jeweils zusammen mit einem Trägergas und

wobei (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 95 : 5 bis 5 : 95 eingesetzt werden und sich das Amin (A) in dem Lösemittel (B) bei Raumtemperatur (25°C) vollständig löst und das Lösungsmittel (B) einen Siedepunkt zwischen 20°C und 220°C aufweist, gemessen unter Normaldruck (1013 mbar), wobei als Lösungsmittel (B) polare Lösemittel, Alkylsilane, Alkoxysilane, gemischte Alkylalkoxysilane, aromatische, cycloaliphatische und aliphatische Kohlenwasserstoff-Lösemittel sowie Gemische der genannten Substanzklassen verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1 wobei die tertiären 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-isopropylamin, Tri-n-butylamin und Tri-iso-butylamin.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel (B) unabhängig voneinander durch mindestens eines der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

a) das Lösungsmittel (B) weist einen Siedepunkt zwischen 20°C und 190°C und bevorzugt zwischen 20°C und

EP 3 265 254 B1

160°C, jeweils gemessen unter Normaldruck (1013 mbar), auf;

b) das Lösungsmittel (B) ist ein polares Lösemittel 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;

c) das Lösungsmittel (B) ist ein aromatisches, cycloaliphatisches oder aliphatisches Kohlenwasserstoff-Lösemittel, einschließlich deren Gemischen.

4. 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.

5. 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), und wobei vorzugsweise die Isocyanat-Komponente (I) bis zu 40 Gew.% Lösemittel enthält, insbesondere bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die Isocyanat-Komponente.

6. 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.

7. 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.

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

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

i) vorzugsweise die Phenol-Verbindung ausgewählt ist aus einem oder mehreren Mitgliedern der folgenden Gruppe: Phenol, o-Kresol, p-Kresol, Bisphenol-A oder Cardanol; oder

ii) vorzugsweise der Übergangsmetall-Katalysator eine Zink-Verbindung ist, insbesondere Zinkacetat-Dihydrat.

10. 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.%.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Aldehyd-Verbindung ein Aldehyd der Formel:



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

12. 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 Phenolharze, 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).

13. 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.

14. 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.

15. 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 und das Lösungsmittel (B) einen Siedepunkt zwischen 20°C und 220°C, gemessen unter Normaldruck (1013 mbar), aufweist und sich das Amin (A) in dem Lösemittel (B) bei Raumtemperatur (25°C) vollständig löst und

wobei als Lösungsmittel (B) polare Lösemittel, Alkylsilane, Alkoxysilane, gemischte Alkylalkoxysilane, aromatische, cycloaliphatische und aliphatische Kohlenwasserstoff-Lösemittel sowie Gemische der genannten Substanzklassen verwendet werden.

16. Kit nach Anspruch 15, wobei das Lösungsmittel (B) ein polares Lösungsmittel ist und vorzugsweise

- ein Orthoester oder
- ein Alkylsilan mit bis zu 3 H-Gruppen oder
- ein Alkylalkoxysilan mit mindestens einer Alkylgruppe oder
- ein Alkoxysilan mit mindestens einer H-Gruppe ist oder
- deren Gemische.

17. Kit nach Anspruch nach Anspruch 15 oder 16, wobei das Lösungsmittel (B) ausgewählt ist aus einem oder mehreren Mitgliedern aus der Gruppe Trimethylorthoformiat, Triethylorthoformiat, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan und Propyltrimethoxysilan.

Claims

1. A method for producing a molded body as casting mold part or as core, comprising

(i) mixing refractory base molding materials with a binding agent containing

(P) one or several polyol compounds with at least 2 hydroxy groups per molecule and

(I) one or several isocyanate compounds with at least two 2 isocyanate groups per molecule,

to obtain a molding material mixture, and

(ii) introducing the molding material mixture or the constituents thereof into a molding tool;

(iii) curing the molding material mixture in the molding tool with at least one tertiary amine (A) as catalyst, in order to obtain a self-supporting mold; and

(iv) subsequent separating of the cured mold from the tool and optionally further curing, whereby a cured molded body is obtained,

wherein the curing of the molding material mixture takes place in the molding tool in that the tertiary amine or a mixture of tertiary amines is introduced in a gaseous manner into the molding material mixture located in a molding tool,

- together with at least one gaseous solvent (B) or

- the gaseous tertiary amine is introduced first into the molding material mixture and subsequently at least one gaseous solvent (B), or
- the gaseous solvent (B) is introduced first into the molding material mixture and subsequently the gaseous tertiary amine,

optionally in each case together with a carrier gas and

wherein (A) and (B) are used at a weight ratio of 95 : 5 to 5 : 95 and the amine (A) dissolves completely in the solvent (B) at room temperature (25°C) and the solvent (B) has a boiling point of between 20°C and 220°C, measured at normal pressure (1013 mbar), wherein polar solvents, alkyl silanes, alkoxy silanes, mixed alkyl alkoxy silanes, aromatic, cycloaliphatic, and aliphatic hydrocarbon solvents as well as mixtures of the mentioned substance classes are used as solvent (B).

2. The method according to claim 1, wherein the tertiary amines (A) are selected from one or several members of the group of: trimethylamine (TMA), dimethylethylamine (DMEA), dimethyl-n-propylamine (DMPA), dimethylisopropylamine (DMIPA), diethylmethylamine (DEMA), triethylamine (TEA), tri-n-propylamine, triisopropylamine, tri-n-butylamine, and triisobutylamine.
3. The method according to claim 1 or 2, wherein the solvent (B) is **characterized by** at least one of the following features, independently of one another:
 - a) the solvent (B) has a boiling point of between 20°C and 190°C, and preferably of between 20°C and 160°C, in each case measured at normal pressure (1013 mbar);
 - b) the solvent (B) is a polar solvent and preferably an ortho ester or an alkyl silane with optionally up to 3 H groups or an alkyl alkoxy silane with at least one alkyl group or an alkoxy silane with at least one H group or the mixtures thereof;
 - c) the solvent (B) is an aromatic, cycloaliphatic, or aliphatic hydrocarbon solvent, including the mixtures thereof.
4. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein the solvent (B) is selected from one or several members of the group of trimethyl orthoformate, triethyl orthoformate, methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, and propyltrimethoxysilane.
5. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein at least one of the components (P) and/or (I) contains a solvent, preferably an ester or an aromatic hydrocarbon, or both, in particular at least the polyol component (P), and wherein the isocyanate component (I) preferably contains up to 40% by weight of solvent, in particular up to 30% by weight, based on the isocyanate component.
6. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein the molding material mixture contains at least: greater than 20% by weight, preferably 30 to 60% by weight, of isocyanate compounds (I) with at least 2 isocyanate groups per molecule, based on the binding agent.
7. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein (A) and (B) are used at a weight ratio of 80 : 20 to 20 : 80, and particularly preferably of 70 : 30 to 30 : 70.
8. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein the isocyanate component contains aromatic di- or polyisocyanates.
9. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein the phenolic resin can be obtained by conversion of a phenol compound with an aldehyde compound in the slightly acidic medium by using transition metal catalysts, wherein
 - i) the phenolic compound is preferably selected from one or several members of the following group: phenol, o-Cresol, p-Cresol, bisphenol-A or cardanol; or
 - ii) the transition metal catalyst is preferably a zinc compound, in particular zinc acetate dihydrate.
10. The method according to any one of the preceding claims, wherein the phenolic resin is a benzyl ether resin, the methylol groups are preferably completely or partially etherified with a C1 to C8 alcohol, preferably at least 20 mole percent of the methylol groups, and, independently thereof, preferably in each case with a water content of less

than 0.5% by weight.

11. The method according to claim 9, wherein the aldehyde compound is an aldehyde of the formula:



in which R represents a hydrogen atom or a carbon residue with preferably 1 to 8, particularly preferably 1 to 3, carbon atoms.

12. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein the molding material mixture, based on the binding agent, contains:

8 to 70% by weight, in particular 10 to 62% by weight, of polyol compounds, in particular phenolic resins, or the conversion products thereof, respectively;

13 to 78% by weight, in particular 17 to 70% by weight, of isocyanate compounds, or the conversion products thereof, respectively; and

2 to 57% by weight, in particular 3 to 53% by weight, of solvents for the polyol compound(s) and/or the isocyanate compound(s).

13. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein the refractory base molding material is selected from olivine, chamotte, bauxite, aluminum silicate hollow spheres, glass beads, glass granulate, synthetic ceramic base molding materials and/or silicon dioxide, in particular in the form of quartz, zirconium, or chrome sand.

14. The method according to at least any one of the preceding claims, wherein a carrier gas is used and the carrier gas is air, argon, or nitrogen, or carbon dioxide, or carbon dioxide-enriched air.

15. A kit for producing a binding agent for molding material mixtures having the following components, present separately from one another:

(a) at least one polyol component, which is free from isocyanate compounds, containing at least one phenolic resin (P) as polyol compound with at least 2 hydroxy groups per molecule;

(b) at least one isocyanate component, which is free from polyol compounds, containing one or several isocyanate compounds (I) with at least 2 isocyanate groups per molecule;

(c) at least one catalyst component containing one or several tertiary amines (A) as catalyst,

characterized in that the kit furthermore

(d) contains a solvent component, containing one or several solvents (B) for the tertiary amine (A) or one or several solvents (B) are part of the catalyst component,

wherein (A) and (B) are used in a weight ratio of 95 : 5 to 5 : 95, and the solvent (B) has a boiling point of between 20°C and 220°C, measured at normal pressure (1013 mbar), and the amine (A) dissolves completely in the solvent (B) at room temperature (25°C) and

wherein polar solvents, alkyl silanes, alkoxy silanes, mixed alkyl alkoxy silanes, aromatic, cycloaliphatic, and aliphatic hydrocarbon solvents as well as mixtures of the mentioned substance classes are used as solvent (B).

16. The kit according to claim 15, wherein the solvent (B) is a polar solvent and preferably is

- an ortho ester or
- an alkyl silane with up to 3 H groups or
- an alkyl alkoxy silane with at least one alkyl group or
- an alkoxy silane with at least one H group or
- the mixtures thereof.

17. The kit according to claim 15 or 16, wherein the solvent (B) is selected from one or several members of the group of trimethyl orthoformate, triethyl orthoformate, methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, and propyltrimethoxysilane.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un corps moulé en tant que pièce de coulée ou en tant que noyau, comprenant les étapes consistant à :

(i) mélanger les matières de base de moulage réfractaires avec un liant contenant

(P) un ou plusieurs composés polyol ayant au moins 2 groupes hydroxy par molécule et

(I) un ou plusieurs composés isocyanate ayant au moins 2 groupes isocyanate par molécule,

pour l'obtention d'un mélange de matière de moulage, et

(ii) introduire le mélange de matières de moulage ou ses composants dans un outil de moulage ;

(iii) durcir le mélange de matières de moulage dans l'outil de moulage avec au moins une amine tertiaire (A) comme catalyseur pour obtenir un moule autoportant ; et

(iv) séparer ensuite le moule durci de l'outil et le cas échéant poursuivre le durcissement, moyennant quoi on obtient un corps moulé durci,

le durcissement du mélange de matières de moulage s'effectuant dans l'outil de moulage en introduisant l'amine tertiaire ou un mélange d'amines tertiaires sous forme de gaz dans le mélange de matières de moulage se trouvant dans un outil de moulage,

- conjointement avec au moins un solvant gazeux (B) soit

- en introduisant d'abord l'amine tertiaire gazeuse dans le mélange de matières de moulage et par la suite au moins un solvant gazeux (B), soit

- en introduisant d'abord le solvant gazeux (B) dans le mélange de matières de moulage et par la suite l'amine tertiaire gazeuse,

le cas échéant, à chaque fois, conjointement avec un gaz support et

(A) et (B) étant mis en œuvre en un rapport en poids de 95 : 5 à 5 : 95 et l'amine (A) se dissolvant totalement dans le solvant (B) à température ambiante (25°C) et le solvant (B) présentant un point d'ébullition compris entre 20°C et 220°C, mesuré sous pression normale (1013 mbar), des solvants polaires, des alkylsilanes, des alcoxysilanes, des alkylalcoxysilanes mixtes, des solvants hydrocarbonés aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques ainsi que des mélanges de classes de substances citées étant utilisés comme solvants (B).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les amines tertiaires (A) sont choisies à partir d'un ou de plusieurs éléments du groupe : triméthylamine (TMA), diméthyléthylamine (DMEA), diméthyl-n-propylamine (DMPA), diméthyl-iso-propylamine (DMIPA), diéthylméthylamine (DEMA), triéthylamine (TEA), tri-n-propylamine, triisopropylamine, tri-n-butylamine et tri-iso-butylamine.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le solvant (B) est **caractérisé par** au moins l'une des caractéristiques suivantes, indépendamment les unes des autres :

a) le solvant (B) présente un point d'ébullition compris entre 20°C et 190°C et de préférence entre 20°C et 160°C, respectivement mesuré sous pression normale (1013 mbar) ;

b) le solvant (B) est un solvant polaire et de préférence un orthoester ou un alkylsilane ayant le cas échéant jusqu'à 3 groupes de H ou un alkylalcoxysilane ayant au moins un groupe alkyle ou un alcoxysilane ayant au moins un groupe H ou leurs mélanges ;

c) le solvant (B) est un solvant hydrocarboné aromatique, cycloaliphatique ou aliphatique, y compris leurs mélanges.

4. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant (B) est choisi parmi un ou plusieurs éléments du groupe triméthylorthoformiate, triéthylorthoformiate, méthyltriméthoxysilane, méthyltriéthoxysilane, éthyltriméthoxysilane, éthyltriéthoxysilane et propyltriméthoxysilane.

5. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins l'un des composants (P) et/ou (I) contient un solvant, de préférence un ester ou un hydrocarbure aromatique ou les deux, notamment au moins le composant polyol (P), et de préférence le composant isocyanate (I) contient jusqu'à 40 % en poids de solvant, notamment jusqu'à 30 % en poids, par rapport au composant isocyanate.

EP 3 265 254 B1

6. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange de matières de moulage contient au moins :
plus de 20 % en poids, de préférence de 30 % à 60 % en poids, de composés isocyanate (I) ayant au moins 2 groupes isocyanate par molécule par rapport au liant.

7. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel (A) et (B) sont mis en œuvre en un rapport en poids de 80 : 20 à 20 : 80, et de manière particulièrement préférée de 70 : 30 à 30 : 70.

8. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le composant isocyanate contient des di- ou polyisocyanates aromatiques.

9. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la résine phénolique peut être obtenue par conversion d'un composé phénol avec un composé aldéhyde dans un milieu faiblement acide en utilisant des catalyseurs de métaux de transition,

i) le composé phénol étant de préférence choisi parmi un ou plusieurs éléments du groupe suivant : phénol, o-crésol, p-crésol, bisphénol-A ou cardanol ; ou

ii) le catalyseur de métaux de transition étant de préférence un composé de zinc, en particulier de l'acétate de zinc dihydraté.

10. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la résine phénolique est une résine d'éther benzylque, les groupes méthylol sont de préférence éthérifiés totalement ou partiellement avec un alcool en C1 à C8, de préférence au moins 20 % en mole de groupes méthylol, et indépendamment de cela, avec de préférence respectivement une teneur en eau inférieure à 0,5 % en poids.

11. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le composé aldéhyde est un aldéhyde de formule :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un reste de carbone avec de préférence 1 à 8, particulièrement préférentiellement 1 à 3 atomes de carbone.

12. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange de matières de moulage contient, par rapport au liant :

de 8 % en poids à 70 % en poids, en particulier 10 à 62 % en poids, de composés polyol, en particulier de résines phénoliques, ou leurs produits de conversion ;

de 13 à 78 % en poids, en particulier 17 à 70 % en poids, de composés isocyanate, et/ou leurs produits de conversion ; et

de 2 à 57 % en poids, en particulier 3 à 53 % en poids, de solvant pour le ou les composés polyol et/ou le ou les composés isocyanate.

13. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière de base de moulage réfractaire est choisie parmi l'olivine, la chamotte, la bauxite, les microsphères creuses de silicate d'aluminium, les perles de verre, le granulé de verre, les matières de base de moulage céramiques synthétiques et/ou le dioxyde de silicium, en particulier sous la forme de sable de minerai de quartz, de zirconium ou de chrome.

14. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel un gaz support est mis en œuvre et le gaz support est l'air, l'argon ou l'azote ou le dioxyde de carbone ou de l'air enrichi en dioxyde de carbone.

15. Kit pour la fabrication d'un liant pour des mélanges de matière de moulage, comprenant, présentés séparément les uns des autres, les composants suivants :

(a) au moins un composé polyol, qui est exempt de composés isocyanate, contenant au moins une résine phénolique (P) comme composé polyol ayant au moins 2 groupes hydroxy par molécule ;

(b) au moins un composé isocyanate, qui est exempt de composés polyol, contenant un ou plusieurs composés isocyanate (I) ayant au moins 2 groupes isocyanate par molécule,

(c) au moins un composant catalyseur contenant une ou plusieurs amines tertiaires (A) comme catalyseur,

caractérisé en ce que le kit contient en outre

(d) un composant de solvant, contenant un ou plusieurs solvants (B) pour l'amine tertiaire (A) ou un ou plusieurs solvants (B) faisant partie du composant catalyseur,

5 (A) et (B) étant mis en œuvre en un rapport en poids de 95 : 5 à 5 : 95 et le solvant (B) présentant un point d'ébullition compris entre 20°C et 220°C, mesuré sous pression normale (1013 mbar), et l'amine (A) se dissolvant totalement dans le solvant (B) à température ambiante (25°C) et
des solvants polaires, des alkylsilanes, des alcoxysilanes, des alkylalcoxysilanes mixtes, des solvants hydrocarbo-
nés aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques ainsi que des mélanges des classes de substances citées étant
10 utilisés comme solvants (B).

16. Kit selon la revendication 15, dans lequel le solvant (B) est un solvant polaire et est de préférence

- un orthoester ou
- 15 - un alkylsilane ayant jusqu'à 3 groupes de H ou
- un alkylalcoxysilane ayant au moins un groupe alkyle ou
- un alcoxysilane ayant au moins un groupe de H ou
- leurs mélanges.

20 **17.** Kit selon la revendication 15 ou 16, dans lequel le solvant (B) est choisi parmi un ou plusieurs éléments du groupe triméthylorthoformiate, triéthylorthoformiate, méthyltriméthoxysilane, méthyltriéthoxysilane, éthyltriméthoxysilane, éthyltriéthoxysilane et propyltriméthoxysilane.

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3409579 A [0002]
- EP 1955792 A1 [0005] [0011] [0015]
- WO 2013013015 A1 [0006]
- EP 1057554 B1 [0007]
- US 6288130 B1 [0008]
- US 20060270753 A1 [0009]
- US 6365646 B1 [0010]
- EP 0177871 A2 [0036]
- US 3485797 A [0041]
- EP 1137500 B1 [0041] [0054]
- US 4602069 A [0054]
- US 4268425 A [0054]
- US 5447968 A [0054]
- US 4540724 A [0054]