

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. November 2009 (26.11.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/141158 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B22C 1/10 (2006.01) *B22C 1/22* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003643
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. Mai 2009 (22.05.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2008 024 727.8 23. Mai 2008 (23.05.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH** [DE/DE]; Reisholzstr. 16-18, 40721 Hilden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FROHN, Marcus** [DE/DE]; Hindenburgstr. 60, 41542 Dormagen (DE). **KOCH, Diether** [DE/DE]; Stintenbergstr. 37, 40822 Mettmann (DE). **GIENIEC, Antoni** [DE/DE]; Heinrich-Heine-Str. 86, 40721 Hilden (DE).
- (74) Anwalt: **MÜLLER SCHUPFNER & PARTNER**; Parkstrasse 1, 21244 Buchholz (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CATALYSTS COMPRISING METHANE SULFONIC ACID FOR THE ACID HARDENING METHOD

(54) Bezeichnung: METHANSULFONSÄUREHALTIGE KATALYSATOREN FÜR DAS SAÜREHÄRTUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cores and molds for the foundry industry, wherein – a flowable fire-resistant primary molding material is provided. An acid is applied to the flowable fire-resistant primary molding material, thus obtaining an acid-coated fire-resistant primary molding material. A binder that can be cured by acid is applied to the acid-coated fire-resistant primary molding material, thus obtaining a fire-resistant primary molding material coated with a binder. The fire-resistant primary molding material coated with a binder is molded into a molded body, and - the molded body is cured, wherein the acid is a mixture of methane sulfonic acid and at least one further sulfur-free acid. The invention further relates to a mold material mixture as it is used in said method. With the method or the mold material mixture, casting molds can be produced having reduced emission of harmful compounds during casting.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie, wobei - ein rieselfähiger feuerfester Formgrundstoff bereitgestellt wird; - auf den rieselfähigen feuerfester Formgrundstoff eine Säure aufgebracht wird, wobei ein säurebeschichteter feuerfester Formgrundstoff erhalten wird; - auf den säurebeschichteten feuerfester Formgrundstoff ein durch Säure aushärtbares Bindemittel aufgebracht wird, wobei ein mit einem Bindemittel beschichteter feuerfester Formgrundstoff erhalten wird; - der mit einem Bindemittel beschichtete feuerfester Formgrundstoff zu einem Formkörper geformt wird; und - der Formkörper ausgehärtet wird; wobei die Säure ein Gemisch aus Methansulfonsäure und zumindest einer weiteren schwefelfreien Säure ist. Weiter betrifft die Erfindung eine Formstoffmischung, wie sie in diesem Verfahren verwendet wird. Mit dem Verfahren bzw. der Formstoffmischung können Gießformen hergestellt werden, die beim Abguss eine verminderte Emission schädlicher Verbindungen zeigen.

WO 2009/141158 A1

Methansulfonsäurehaltige Katalysatoren für das Säurehärtungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie sowie eine Formstoffmischung, wie sie in dem Verfahren verwendet wird.

Gießformen für die Herstellung von Metallkörpern werden aus sogenannten Kerne und Formen zusammengesetzt. Die Gießform stellt im Wesentlichen eine Negativform des herzustellenden Gussstücks dar, wobei Kerne zur Ausbildung von Hohlräumen im Inneren des Gussstücks dienen, während die Formen die äußere Begrenzung abbilden. Dabei werden an die Kerne und Formen unterschiedliche Anforderungen gestellt. Bei Formen steht eine relativ große Oberfläche zur Verfügung, um Gase abzuleiten, die beim Abguss durch die Einwirkung des heißen Metalls entstehen. Bei Kernen steht meist nur eine sehr kleine Fläche zur Verfügung, über welche die Gase abgeleitet werden können. Bei zu starker Gasentwicklung besteht daher die Gefahr, dass Gas aus dem Kern in das flüssige Metall übertritt und dort zur Ausbildung von Gussfeh-

lern führt. Oftmals werden die inneren Hohlräume daher durch Kerne abgebildet, welche durch Cold-Box-Bindemittel verfestigt wurden, also einem Bindemittel auf der Basis von Polyurethanen, während die äußere Kontur des Gussstücks durch kostengünstigere Formen dargestellt wird, wie eine Grünsandform, eine durch ein Furanharz- oder ein Phenolharz gebundene Form oder durch eine Stahlkokille.

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

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

- 3 -

Bindemittel enthaltene Lösungsmittel auszutreiben, oder um eine chemische Reaktion zu initiieren, durch welche das Bindemittel durch Vernetzen ausgehärtet wird.

Gegenwärtig werden für die Herstellung von Gießformen vielfach organische Bindemittel, wie z.B. Polyurethan-, Furanharz- oder Epoxy-Acrylatbindemittel eingesetzt, bei denen die Aushärtung des Bindemittels durch Zugabe eines Katalysators erfolgt.

Die Auswahl des geeigneten Bindemittels richtet sich nach der Form und der Größe des herzustellenden Gussstück, den Produktionsbedingungen sowie dem Werkstoff, der für den Guss verwendet wird. So werden bei der Herstellung kleiner Gussstücke, die in großen Zahlen hergestellt werden, oft Polyurethan-Bindemittel verwendet, da diese schnelle Taktzeiten und damit auch eine Serienherstellung ermöglichen.

Verfahren, bei denen die Aushärtung der Formstoffmischung durch Hitze oder durch nachträgliche Zugabe eines Katalysators erfolgt, haben den Vorteil, dass die Verarbeitung der Formstoffmischung keinen besonderen zeitlichen Restriktionen unterliegt. Die Formstoffmischung lässt sich zunächst in größeren Mengen herstellen, die dann innerhalb eines längeren Zeitraums, meist mehreren Stunden, verarbeitet werden. Die Aushärtung der Formstoffmischung erfolgt erst nach der Formgebung, wobei dabei eine rasche Reaktion angestrebt wird. Die Gießform lässt sich nach dem Aushärten unmittelbar aus dem Formwerkzeug entnehmen, sodass kurze Taktzeiten verwirklicht werden können. Um allerdings eine gute Festigkeit der Gießform zu erhalten, muss die Aushärtung der Formstoffmischung innerhalb der Gießform gleichmäßig verlaufen. Soll die Aushärtung der Formstoffmischung durch nachträgliche Zugabe eines Katalysators erfolgen, wird die Gießform nach der Formgebung mit dem Katalysator begast. Dazu wird der gasförmige Katalysator durch die Gießform geleitet. Die Formstoffmischung härtet nach Kontakt mit dem Katalysator unmittelbar aus

und kann daher sehr rasch aus dem Formwerkzeug entnommen werden. Mit zunehmender Größe der Gießform wird es schwieriger, in allen Abschnitten der Gießform eine für die Aushärtung der Formstoffmischung ausreichende Menge an Katalysator bereitzustellen. Die Begasungszeiten verlängern sich, wobei dennoch Abschnitte in der Gießform entstehen können, die nur sehr schlecht oder überhaupt nicht vom gasförmigen Katalysator erreicht werden. Die Menge des Katalysators steigt daher mit zunehmender Größe der Gießform stark an.

Ähnlich Schwierigkeiten treten bei heißen Aushärteverfahren auf. Hier muss die Gießform in allen Abschnitten auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt werden. Mit zunehmender Größe der Gießform verlängern sich zum einen die Zeiten, für welche die Gießform zum Aushärten auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden muss. Nur dann kann sichergestellt werden, dass die Gießform auch in ihrem Inneren die geforderte Festigkeit aufweist. Zum anderen wird die Aushärtung mit zunehmender Größe der Gießform auch von der apparativen Seite sehr aufwändig.

Bei der Herstellung von Gießformen für große Gussstücke, beispielsweise Motorblöcke von Schiffsdieseln oder große Maschinenteile, wie Naben von Rotoren für Windkraftwerke, werden daher meist No-Bake-Bindemittel verwendet. Beim No-Bake-Verfahren wird der feuerfeste Formgrundstoff zunächst mit einem Katalysator belegt. Anschließend wird das Bindemittel zugegeben und durch Mischen gleichmäßig auf den bereits mit dem Katalysator beschichteten Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs verteilt. Die Formstoffmischung lässt sich dann zu einem Formkörper formen. Da Bindemittel und Katalysator gleichmäßig in der Formstoffmischung verteilt sind, erfolgt auch bei großen Formkörpern die Aushärtung weitgehend gleichmäßig.

Da der Katalysator bereits vor der Formgebung zur Formstoffmischung gegeben wird, beginnt die Aushärtung der Formstoffmi-

schung unmittelbar nach ihrer Herstellung. Um eine für eine industrielle Anwendung geeignete Verarbeitungszeit zu erreichen, müssen daher zum Einen die Komponenten der Formstoffmischung sehr genau aufeinander abgestimmt werden. So lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Menge des Bindemittels und des feuerfesten Formgrundstoffs beispielsweise durch die Art und Menge des Katalysators oder auch durch Zugabe von verzögernden Komponenten beeinflussen. Zum Anderen muss die Verarbeitung der Formstoffmischung unter sehr kontrollierten Bedingungen erfolgen, da die Geschwindigkeit der Aushärtung beispielsweise durch die Temperatur der Formstoffmischung beeinflusst wird.

Die klassischen No-Bake Bindemittel beruhen auf Furanharzen und Phenolharzen. Sie werden als Zwei-Komponenten-Systeme angeboten, wobei eine Komponente ein reaktionsfähiges Furanharz bzw. Phenolharz und die andere Komponente eine Säure umfasst, die als Katalysator für die Aushärtung der reaktiven Harzkomponente wirkt.

Furan- und Phenolharze zeigen beim Guss sehr gute Zerfallseigenschaften. Unter der Hitzeeinwirkung des flüssigen Metalls zerfällt sich das Furan- oder Phenolharz und die Festigkeit der Gießform geht verloren. Nach dem Guss lassen sich daher Kerne, ggf. nach vorherigem Rütteln des Gussstücks, sehr gut aus Hohlräumen ausgießen.

Die als erste Komponente in "Furan-No-Bake-Bindemitteln" enthaltenen reaktiven Furanharze umfassen als wesentliche Komponente Furfurylalkohol. Furfurylalkohol kann unter saurer Katalyse mit sich selbst reagieren und ein Polymer ausbilden. Für die Herstellung von Furan-No-Bake-Bindemitteln wird im Allgemeinen nicht reiner Furfurylalkohol verwendet sondern dem Furfurylalkohol weitere Verbindungen zugesetzt, die in das Harz einpolymerisiert werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind Aldehyd-

de, wie Formaldehyd oder Furfural, Ketone, wie Aceton, Phenole, Harnstoff oder auch Polyole, wie Zuckeralkohole oder Ethylenglykol. Den Harzen können noch weitere Komponenten zugegeben werden, welche die Eigenschaften des Harzes beeinflussen, beispielsweise dessen Elastizität. Melamin kann beispielsweise zugesetzt werden, um freies Formaldehyd zu binden.

Furan-No-Bake-Bindemittel werden meist in der Weise dargestellt, indem zuerst furfurylhaltige Vorkondensate aus beispielsweise Harnstoff, Formaldehyd und Furfurylalkohol bei sauren Bedingungen erzeugt werden. Die Reaktionsbedingungen werden dabei so gewählt, dass nur eine geringfügige Polymerisation des Furfurylalkohols eintritt. Diese Vorkondensate werden dann mit Furfurylalkohol verdünnt. Zur Herstellung von Furan-No-Bake-Bindemitteln können auch Resole verwendet werden. Resole werden durch Polymerisation von Gemischen aus Phenol und Formaldehyd hergestellt. Diese Resole werden dann mit Furfurylalkohol verdünnt.

Die zweite Komponente der Furan-No-Bake-Bindemittel bildet eine Säure. Diese Säure neutralisiert zum Einen alkalische Komponenten, die im feuerfesten Formgrundstoff enthalten sind und katalysiert zum Anderen die Vernetzung des reaktiven Furanharzes.

Als Säuren werden meist aromatische Sulfonsäuren und in einigen speziellen Fällen auch Phosphorsäure oder Schwefelsäure verwendet. Phosphorsäure wird in konzentrierter Form, d.h. bei Konzentrationen von mehr als 75 % verwendet. Sie eignet sich jedoch nur für die katalytische Aushärtung von Furanharzen mit einem relativ hohen Anteil an Harnstoff. Der Stickstoffgehalt derartiger Harze liegt bei mehr als 2,0 Gew.-%. Schwefelsäure kann als relativ starke Säure als Starter für die Aushärtung der Furanharze schwächeren Säuren zugesetzt werden. Beim Abguss entwickelt sich dann jedoch ein für Schwefelverbindungen typischer Geruch. Außerdem besteht die Gefahr, dass vom Gusswerkstoff Schwefel aufgenommen wird, was dessen Eigenschaften beeinflusst.

Meist werden aromatische Sulfonsäuren als Katalysatoren eingesetzt. Wegen ihrer guten Verfügbarkeit und ihrer hohen Säurestärke werden vor allem Toluolsulfonsäure, Xylylsulfonsäure sowie Benzolsulfonsäure verwendet.

Die Auswahl des Katalysators hat großen Einfluss auf die Eigenschaften des Bindemittels. So kann die Geschwindigkeit der Aushärtung durch die Säuremenge sowie durch die Stärke der Säure beeinflusst werden. Höhere Säuremengen bzw. stärkere Säuren führen dabei zu einer Steigerung der Aushärtungsgeschwindigkeit. Bei Verwendung zu großer Mengen an Katalysator wird das Furanharz jedoch bei der Aushärtung spröde, was sich nachteilig auf die Festigkeit der Gießform auswirkt. Bei Verwendung zu kleiner Menge an Katalysator wird das Harz nicht vollständig ausgehärtet oder die Aushärtung dauert sehr lang was zu einer geringeren Festigkeit der Gießform führt.

Bei der Herstellung von Gießformen wird meist nur für die Kerne Neusand verwendet, während für die Formen wieder aufgearbeiteter Sand verwendet wird. Feuerfeste Formgrundstoffe, die mit Furan-No-Bake-Bindemitteln verfestigt wurden, lassen sich sehr gut wieder aufarbeiten. Die Aufarbeitung erfolgt entweder mechanisch, indem eine aus restlichem Bindemittel gebildete Hülle mechanisch abgerieben wird oder indem der gebrauchte Sand thermisch behandelt wird. Bei mechanischer Aufarbeitung oder bei kombinierten mechanisch/thermischen Verfahren können Rücklaufquoten bis annähernd 100 % erreicht werden.

Phenolharze als zweite große Gruppe säurekatalysiert aushärtbarer No-Bake-Bindemittel enthalten als reaktive Harzkomponente Resole, also Phenolharze, die mit einem Überschuss an Formaldehyd hergestellt wurden. Phenolharze zeigen im Vergleich zu Furanharzen eine deutlich geringere Reaktivität und erfordern als Katalysatoren starke Sulfonsäuren. Phenolharze zeigen eine relativ hohe Viskosität, die bei längerem Lagern des Harzes noch

zunimmt. Insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 20 °C nimmt die Viskosität stark zu, sodass der Sand erwärmt werden muss, um das Bindemittel gleichmäßig auf der Oberfläche der Sandkörner auftragen zu können. Nachdem das Phenol-No-Bake-Bindemittel auf dem feuerfesten Formgrundstoff aufgetragen wurde, sollte die Formstoffmischung möglichst umgehend verarbeitet werden, um keine Verschlechterung der Qualität der Formstoffmischung durch vorzeitige Aushärtung in Kauf nehmen zu müssen, was zu einer Verschlechterung der Festigkeit der aus der Formstoffmischung hergestellten Gießformen führen kann. Bei Verwendung von Phenol-No-Bake-Bindemitteln ist die Fließfähigkeit der Formstoffmischung meist schlecht. Bei der Herstellung der Gießform muss die Formstoffmischung daher sorgfältig verdichtet werden, um eine hohe Festigkeit der Gießform erreichen zu können.

Die Herstellung und Verarbeitung der Formstoffmischung sollte bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 35 °C erfolgen. Bei zu niedriger Temperatur lässt sich die Formstoffmischung wegen der hohen Viskosität des Phenol-No-Bake-Harzes schlecht verarbeiten. Bei Temperaturen von mehr als 35 °C verkürzt sich die Verarbeitungszeit durch vorzeitige Aushärtung des Bindemittels.

Nach dem Abguss lassen sich Formstoffmischungen auf der Basis von Phenol-No-Bake-Bindemitteln ebenfalls wieder aufarbeiten, wobei auch hier mechanische oder thermische bzw. kombinierte mechanisch/thermische Verfahren verwendet werden können.

Wie bereits erläutert, hat die bei Furan- bzw. Phenol-No-Bake-Verfahren als Katalysator verwendete Säure einen sehr großen Einfluss auf die Eigenschaften der Gießform. Die Säure muss eine ausreichende Stärke aufweisen, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit bei der Aushärtung der Gießform zu gewährleisten. Die Aushärtung muss gut steuerbar sein, sodass auch ausreichend lange Verarbeitungszeiten eingestellt werden können. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Gießformen für sehr große

Gussstücke wichtig, deren Aufbau einen längeren Zeitraum erfordert.

Ferner darf sich die Säure bei der Regenerierung von Altsanden nicht im Regenerat anreichern. Sofern über das Regenerat Säure in die Formstoffmischung eingebracht wird, verkürzt dies die Verarbeitungszeit und führt zu einer Verschlechterung der Festigkeit der aus dem Regenerat hergestellten Gießform.

Für die Verwendung als Katalysator in No-Bake-Verfahren sind daher nur eine begrenzte Anzahl von Säuren geeignet. Berücksichtigt man noch wirtschaftliche Überlegungen, so stehen als Säuren im Wesentlichen nur noch aromatische Sulfonsäuren zur Verfügung, wobei hier insbesondere Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure wichtig sind. Eine geringere Rolle spielen noch Phosphorsäure und Schwefelsäure. Phosphorsäure eignet sich, wie bereits erläutert, nur für die Aushärtung von bestimmten Furanharzqualitäten. Für die Aushärtung von Phenolharzen ist Phosphorsäure jedoch nicht geeignet. Als weiteren Nachteil zeigt Phosphorsäure die Tendenz, sich im Regenerat anzureichern, was die erneute Verwendung des Regenerats erschwert. Schwefelsäure führt beim Abguss sowie beim thermischen Regenerieren zur Emission von Schwefeldioxid, das korrosive Eigenschaften aufweist, gesundheitsschädlich ist und eine Geruchsbelästigung darstellt.

Beim Abguss soll sich das ausgehärtete Bindemittel zersetzen, sodass die Gießform ihre Festigkeit verliert. Die als Katalysator eingesetzten aromatischen Sulfonsäuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Xylolsulfonsäure, zerfallen unter dem Einfluss der Hitze und der beim Abguss erzeugten reduzierenden Atmosphäre und setzen neben Schwefeldioxid aromatische Schadstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol (BTX) frei. Ein Teil dieser Zersetzungsprodukte verbleibt auch im gebrauchten Sand und kann während der Wiederaufarbeitung freigesetzt werden.

In der WO 97/31732 wird eine selbsthärtende Furan-No-Bake-Formstoffmischung für die Herstellung von Gießforen beschrieben, welche neben einem furanhaltigen Harz Methansulfonsäure als katalytisch wirkende Säure enthält. Die Methansulfonsäure kann auch im Gemisch mit einer organischen Sulfonsäure oder einer anorganischen Säure eingesetzt werden. Als Beispiele für organische Sulfonsäuren werden p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Xylolsulfonsäure genannt. Als Beispiel für eine anorganische Säure wird Schwefelsäure genannt. Methansulfonsäure besitzt eine höhere Säurestärke als beispielsweise p-Toluolsulfonsäure. Bei Verwendung dieser Säure wird daher eine schnellere Aushärtung des Furan-No-Bake-Bindemittels erreicht bzw. kann die Aushärtung auch bei niedrigen Temperaturen, d.h. bei Temperaturen unterhalb von 25 °C innerhalb annehmbarer Zeiträume erreicht werden. Die Verwendung von Methansulfonsäure ist aber wegen ihrer hohen Reaktivität insbesondere bei der Herstellung sehr großer Gießformen sehr problematisch, da sie als Schnellhärter wirkt, also nur relativ kurze Verarbeitungszeiträume zulässt. Als weiterer Nachteil führt die Verwendung von Methansulfonsäure bzw. Methansulfonsäure im Gemisch mit organischen Sulfonsäuren zur Emission von Schwefeldioxid beim Abguss.

Insbesondere für aromatische Schadstoffe gelten wegen ihrer krebserzeugenden Wirkung sehr niedrige MAK-Werte (MAK = maximale Arbeitsplatzkonzentration). Für Benzol beträgt der MAK Wert nur 3,2 mg/m³, für Toluol und Xylol entsprechend 190 mg/m³ und 440 mg/m³. Dies ist in Gießereien inzwischen zu einem Problem geworden, da die Einhaltung dieser Grenzwerte sehr aufwändige Absauganlagen und Filter erfordert.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie zur Verfügung zu stellen, welches die Herstellung von Gießformen ermöglicht, die beim Abguss eine geringere Emission von Schad-

- 11 -

stoffen zeigen, als dies bei der Verwendung derzeit üblicher aromatischer Sulfonsäuren eintritt.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Überraschend wurde gefunden, dass bei Verwendung von Gemischen aus Methansulfonsäure und zumindest einer weiteren schwefelfreien Säure als Katalysator für die Aushärtung von Furan- bzw. Phenol-No-Bake-Bindemitteln zum Einen überhaupt eine Aushärtung des im Bindemittel enthaltenen Harzes erreicht wird, da die schwefelfreie Säure an sich eine zu geringe Säurestärke aufweist, um allein als Katalysator für die Vernetzung der Furan- bzw. Phenolharze zu wirken, und zum Anderen die Aushärtungszeit so gesteuert werden kann, dass Verarbeitungszeiten eingestellt werden können, die ausreichend lange sind, um die Formstoffmischung auch zu größeren Gießformen verarbeiten zu können. Als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beim Abguss die Schadstoffemission, insbesondere die Emission von Schwefeldioxid und aromatischen Schadstoffen, wie Benzol, Toluol oder Xylol, drastisch reduziert werden. Als Folge kann auch die Belastung des Altsandes mit diesen Schadstoffen reduziert werden.

Erfindungsgemäß wird daher ein Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie zur Verfügung gestellt, wobei

- ein rieselfähiger feuerfester Formgrundstoff bereitgestellt wird;
- auf den rieselfähigen feuerfesten Formgrundstoff eine Säure aufgebracht wird, wobei ein säurebeschichteter feuerfester Formgrundstoff erhalten wird;

- 12 -

- auf den säurebeschichteten feuerfesten Formgrundstoff ein durch Säure aushärtbares Bindemittel aufgebracht wird, wobei eine Formstoffmischung erhalten wird;
- die Formstoffmischung zu einem Formkörper geformt wird; und
- der Formkörper ausgehärtet wird.

Erfindungsgemäß ist die als Katalysator für die Aushärtung des Harzes verwendete Säure ein Gemisch aus Methansulfonsäure und zumindest einer weiteren schwefelfreien Säure.

An sich wird ein großer Teil der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Stoffe bereits in Formstoffmischungen für die Herstellung von Gießformen verwendet, sodass hier auf das Wissen des Fachmanns zurückgegriffen werden kann.

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

in rieselfähiger Form vorliegen, sodass sich der Katalysator bzw. das säurehärtbare Bindemittel beispielsweise in einem Mischer gut auf die Körner des feuerfesten Formgrundstoffs auftragen lässt.

Bevorzugt werden als feuerfester Formgrundstoffe regenerierte Altsande verwendet. Aus dem Altsand werden größere Aggregate entfernt und der Altsand ggf. kornvereinzelte. Nach einer mechanischen bzw. thermischen Behandlung werden die Altsande entstaubt und können dann wiederverwendet werden. Vor der erneuten Verwendung wird bevorzugt die Säurebilanz des regenerierten Altsandes geprüft. Insbesondere während einer thermischen Regenerierung können im Sand enthaltene Nebenprodukte, wie Carbonate, in die entsprechenden Oxide umgewandelt werden, die dann alkalisch reagieren und die dem Bindemittel als Katalysator zugesetzte Säure neutralisieren. Ebenso kann, beispielsweise bei einer mechanischen Regenerierung, Säure im Altsand verbleiben, welche bei der Herstellung des Bindemittels berücksichtigt werden sollte, um die Verarbeitungszeit der Formstoffmischung nicht zu verkürzen.

Der feuerfeste Formgrundstoff sollte bevorzugt trocken sein, da die Aushärtereaktion durch Wasser verlangsamt wird. Vorzugsweise enthält der feuerfeste Formgrundstoff weniger als 1 Gew.-% Wasser. Um eine vorzeitige Aushärtung des Bindemittels zu verhindern, sollte der feuerfeste Formgrundstoff nicht zu warm sein. Bevorzugt sollte der feuerfeste Formgrundstoff eine Temperatur im Bereich von 20 bis 35 °C aufweisen. Ggf. kann der feuerfeste Formstoff gekühlt bzw. erwärmt werden.

Auf den rieselfähigen Feuerfeststoff wird dann eine Säure aufgebracht, wobei ein säurebeschichteter feuerfester Formgrundstoff erhalten wird. Die Säure wird mit üblichen Verfahren auf den feuerfesten Formgrundstoff aufgebracht, beispielsweise indem die Säure auf den feuerfesten Formgrundstoff aufgesprüht wird. Die

Menge der Säure wird bevorzugt im Bereich von 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 30 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels und berechnet als reine Säure, also ohne Berücksichtigung eines ggf. verwendeten Lösungsmittels. Sofern die Säure nicht bereits in flüssiger Form vorliegt und eine ausreichend niedrige Viskosität aufweist, um in Form eines dünnen Films auf den Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs verteilt werden zu können, wird die Säure in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Beispielhafte Lösungsmittel sind Wasser oder Alkohole oder Gemische aus Wasser und Alkohol. Insbesondere bei Verwendung von Wasser wird die Lösung jedoch möglichst konzentriert hergestellt, um die in das Bindemittel bzw. die Formstoffmischung eingeschleppte Wassermenge möglichst gering zu halten. Zur gleichmäßigen Verteilung der Säure auf den Körnern wird das Gemisch aus feuerfestem Formgrundstoff und Säure gut homogenisiert.

Auf den mit Säure beschichteten feuerfesten Formgrundstoff wird dann ein durch Säure aushärtbares Bindemittel aufgebracht. Die Menge des Bindemittels wird bevorzugt im Bereich von 0,25 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 Gew.-% gewählt, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff und berechnet als Harzkomponente. Als durch Säure aushärtbares Bindemittel können an sich alle Bindemittel verwendet werden, die durch Säure aushärtbar sind, insbesondere solche durch Säure aushärtbare Bindemittel, die bereits für die Herstellung von Formstoffmischungen für die Gießereiindustrie üblich sind. Das Bindemittel kann neben einem vernetzbaren Harz auch noch weitere übliche Komponenten enthalten, beispielsweise Lösungsmittel zur Einstellung der Viskosität oder Streckmittel, die einen Teil des vernetzbaren Harzes ersetzen.

Das Bindemittel wird auf den mit Säure beschichteten feuerfesten Formgrundstoff aufgegeben und durch Bewegen der Mischung auf den

Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs in Form eines dünnen Films verteilt.

Die Mengen an Bindemittel und Säure werden so gewählt, dass einerseits eine ausreichende Festigkeit der Gießform und andererseits eine ausreichende Verarbeitungszeit der Formstoffmischung erreicht wird. Geeignet ist beispielsweise eine Verarbeitungszeit im Bereich von 5 bis 45 Minuten.

Der mit dem Bindemittel beschichtete feuerfeste Formgrundstoff wird dann mit üblichen Verfahren zu einem Formkörper geformt. Dazu kann die Formstoffmischung in eine geeignete Form eingebracht und dort verdichtet werden. Der dabei erhaltene Formkörper wird dann aushärten gelassen.

Erfindungsgemäß wird als Katalysator ein Gemisch aus Methansulfonsäure und zumindest einer weiteren schwefelfreien Säure verwendet. Durch die Verwendung des Gemisches können sowohl die beim Abguss entstehenden Emissionen an aromatischen Schadstoffen insbesondere BTX, als auch die Emissionen an Schwefeldioxid verringert werden. Obwohl der Anteil der Methansulfonsäure, welche eine hohe Säurestärke aufweist, verringert wird, wird eine ausreichende Reaktivität erreicht, um das Bindemittel innerhalb eines für industrielle Anwendungen geeigneten Zeitraums auszuhärten.

Als weitere schwefelfreie Säure kann an sich jede Säure verwendet werden, sofern sie keine schwefelhaltigen Gruppen umfasst. Es können sowohl anorganische als auch organische Säuren verwendet werden, wobei insbesondere auch bei organischen Säuren eine gute Reaktivität des Bindemittelsystems erreicht wird, obwohl derartige organische Säuren meist eine relativ geringe Säurestärke aufweisen.

Der Anteil der Methansulfonsäure an der als Katalysator eingesetzten Säure ist abhängig von der Reaktivität des im Bindemittel verwendeten Harzes, der neben der Methansulfonsäure eingesetzten zumindest einen schwefelfreien Säure und der Menge der eingesetzten Säure. Um bei ausreichender Reaktivität und damit ausreichend kurzer Aushärtezeit den Anteil der schwefelhaltigen Emissionen beim Guss zurückzudrängen, wird der Anteil der Methansulfonsäure an der als Katalysator verwendeten Säure vorzugsweise kleiner als 70 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 65 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt kleiner als 55 Gew.-% gewählt. Um andererseits eine ausreichend hohe Reaktivität zu erreichen, wird der Anteil der Methansulfonsäure an der als Katalysator verwendeten Säure vorzugsweise größer als 20 Gew.-%, bevorzugt größer als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 35 Gew.-% und insbesondere bevorzugt größer als 40 Gew.-% gewählt.

Entsprechend wird der Anteil der schwefelfreien Säure vorzugsweise größer als 30 Gew.-%, bevorzugt größer als 35 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 40 Gew.-%, und insbesondere bevorzugt größer als 45 Gew.-% gewählt.

Neben der Methansulfonsäure und der schwefelfreien Säure kann auch noch eine aromatische Sulfonsäure in geringem Anteil in der als Katalysator verwendeten Säure enthalten sein. Dieser Anteil wird vorzugsweise kleiner als 20 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 10 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% gewählt. Besonders bevorzugt ist keine aromatische Sulfonsäure in der als Katalysator verwendeten Säure enthalten. Beispielhafte aromatische Sulfonsäuren sind Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Xylolsulfonsäure.

Die Angaben beziehen sich jeweils auf die wasserfreie Säuren.

Wie bereits erläutert, kann im erfindungsgemäßen Verfahren an sich jedes Bindemittel verwendet werden, das sich durch Säurekatalyse aushärten lässt. Bevorzugt wird jedoch als das durch Säure aushärtbare Bindemittel ein Furan-No-Bake-Bindemittel oder ein Phenol-No-Bake-Bindemittel verwendet.

Als Furan-No-Bake-Bindemittel können an sich alle Furanharze verwendet werden, wie sie bereits in Furan-No-Bake Bindemittelsystemen verwendet werden.

Die in technischen Furan-No-Bake-Bindemitteln eingesetzten Furanharze sind meist Vorkondensate oder Mischungen von Furfurylalkohol mit weiteren Monomeren oder Vorkondensaten. Die in Furan-No-Bake-Bindemitteln enthaltenen Vorkondensate werden in an sich bekannter Weise hergestellt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird Furfurylalkohol in Kombination mit Harnstoff und/oder Formaldehyd bzw. Harnstoff / Formaldehyd-Vorkondensaten eingesetzt. Formaldehyd kann sowohl in monomerer Form eingesetzt werden, beispielsweise in Form einer Formalinlösung, als auch in Form seiner Polymeren, wie Trioxan oder Paraformaldehyd. Neben bzw. an Stelle von Formaldehyd können auch andere Aldehyde oder auch Ketone verwendet werden. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Glyoxal und Gemische dieser Aldehyde. Formaldehyd ist bevorzugt, wobei dieser vorzugsweise in Form von Paraformaldehyd eingesetzt wird.

Als Ketonkomponente können alle Ketone eingesetzt werden, die eine ausreichend hohe Reaktivität aufweisen. Beispielhafte Ketone sind Methylethylketon, Methylpropylketon und Aceton, wobei Aceton bevorzugt verwendet wird.

Die genannten Aldehyde und Ketone können als einzelne Verbindung aber auch im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Das Molverhältnis von Aldehyd, insbesondere Formaldehyd, bzw. Keton zu Furfurylalkohol kann innerhalb weiter Bereiche gewählt werden. Bei der Herstellung der Furanharze können pro Mol Aldehyd vorzugsweise 0,4 bis 4 Mol Furfurylalkohol, bevorzugt 0,5 bis 2 Mol Furfurylalkohol verwendet werden.

Zur Herstellung der Vorkondensate können Furfurylalkohol, Formaldehyd und Harnstoff beispielsweise nach Einstellung eines pH-Werts von mehr als 4,5 zum Sieden erhitzt werden, wobei kontinuierlich Wasser aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird. Die Reaktionszeit kann dabei mehrere Stunden betragen, beispielsweise 2 Stunden. Bei diesen Reaktionsbedingungen tritt nahezu keine Polymerisation des Furfurylalkohols ein. Der Furfurylalkohol wird jedoch zusammen mit dem Formaldehyd und dem Harnstoff in ein Harz einkondensiert.

Nach einem alternativen Verfahren werden Furfurylalkohol, Formaldehyd und Harnstoff bei einem pH-Wert von deutlich unterhalb 4,5, beispielsweise bei einem pH-Wert von 2,0, in der Hitze umgesetzt, wobei das bei der Kondensation entstehende Wasser unter reduziertem Druck abdestilliert werden kann. Das Reaktionsprodukt weist eine relativ hohe Viskosität auf und wird zur Herstellung des Bindemittels mit Furfurylalkohol verdünnt, bis die gewünschte Viskosität eingestellt ist.

Mischformen dieser Herstellungsverfahren können ebenfalls angewandt werden.

Es ist auch möglich, Phenol in das Vorkondensat einzuführen. Dazu kann das Phenol unter alkalischen Bedingungen zunächst mit Formaldehyd zu einem Resolharz umgesetzt werden. Dieses Resol kann dann mit Furfurylalkohol oder einem furangruppenhaltigen

Harz umgesetzt oder vermischt werden. Solche furangruppenhaltigen Harze können beispielsweise mit den oben beschriebenen Verfahren erhalten werden. Für die Herstellung des Vorkondensats können auch höhere Phenole eingesetzt werden, beispielsweise Resorcin, Kresole oder auch Bisphenol A. Der Anteil des Phenols bzw. der höheren Phenole am Bindemittel wird vorzugsweise im Bereich von bis zu 45 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-% gewählt. Gemäß einer Ausführungsform kann der Anteil des Phenols bzw. der höheren Phenole größer als 2 Gew.-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform größer als 4 Gew.-% gewählt werden.

Weiter ist auch möglich, Kondensate aus Aldehyden und Ketonen zu verwenden, die zur Herstellung des Bindemittels dann mit Furfurylalkohol vermischt werden. Solche Kondensate lassen sich durch Umsetzung von Aldehyden und Ketonen unter alkalischen Bedingungen herstellen. Als Aldehyd wird bevorzugt Formaldehyd, insbesondere in Form von Paraformaldehyd verwendet. Als Keton wird bevorzugt Aceton eingesetzt. Andere Aldehyde bzw. Ketone können jedoch ebenfalls verwendet werden. Das relative Molverhältnis von Aldehyd zu Keton wird vorzugsweise im Bereich von 7 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 1,2 : 1 bis 3,0 : 1 gewählt. Die Kondensation wird vorzugsweise unter alkalischen Bedingungen bei pH-Werten im Bereich von 8 bis 11,5, bevorzugt 9 bis 11 durchgeführt. Eine geeignete Base ist beispielsweise Natriumcarbonat.

Die Menge des Furfurylalkohols, welche im Furan-No-Bake-Bindemittel enthalten ist, wird einerseits bestimmt von dem Bestreben, den Anteil aus Kostengründen möglichst gering zu halten. Andererseits wird durch einen hohen Anteil an Furfurylalkohol eine Verbesserung der Festigkeit der Gießform erreicht. Bei sehr hohem Anteil an Furfurylalkohol im Bindemittel werden jedoch sehr spröde Gießformen erhalten, welche sich schlecht verarbeiten lassen. Vorzugsweise wird der Anteil des Furfurylalkohols am

Bindemittel im Bereich von 30 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% gewählt. Der Anteil an Harnstoff und/oder Formaldehyd am Bindemittel wird vorzugsweise im Bereich von 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% gewählt. Die Anteile umfassen sowohl die im Bindemittel enthaltenen ungebundenen Anteile dieser Verbindungen als auch die Anteile, die im Harz gebunden sind.

Den Furanharzen können weitere Zusätze zugesetzt werden, wie Ethylenglycol oder ähnliche aliphatische Polyole, beispielsweise Zuckeralkohole, wie Sorbitol, die als Streckmittel dienen und einen Teil des Furfurylalkohols ersetzen. Ein zu hoher Zusatz derartiger Streckmittel kann im ungünstigen Fall zu einer Verringerung der Festigkeit der Gießform und Absenkung der Reaktivität führen. Der Anteil dieser Streckmittel am Bindemittel wird daher vorzugsweise geringer als 25 Gew.-%, bevorzugt geringer als 15 Gew.-% und besonders bevorzugt geringer als 10 Gew.-% gewählt. Um eine Kostenersparnis zu erreichen ohne dabei einen übermäßigen Einfluss auf die Festigkeit der Gießform in Kauf nehmen zu müssen, wird der Anteil der Streckmittel gemäß einer Ausführungsform größer als 5 Gew.-% gewählt.

Die Furan-No-Bake-Bindemittel können weiterhin Wasser enthalten. Da Wasser die Aushärtung der Formstoffmischung jedoch verlangsamt und bei der Aushärtung Wasser als Reaktionsprodukt entsteht, wird der Anteil des Wassers bevorzugt möglichst gering gewählt. Vorzugsweise beträgt der Anteil des Wassers am Bindemittel weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-%. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten kann eine Wassermenge von mehr als 5 Gew.-% im Bindemittel toleriert werden.

Als Phenolharze werden im erfindungsgemäßen Verfahren Resole verwendet. Resole sind Gemische von Hydroxymethylphenolen, die über Methylen- und Methylenetherbrücken verknüpft sind und durch

Reaktion von Aldehyden und Phenolen im Molverhältnis von 1 : <1, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, z.B. eines basischen Katalysators, erhältlich sind. Sie weisen ein Molgewicht M_w von ≤ 10.000 g/mol auf.

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

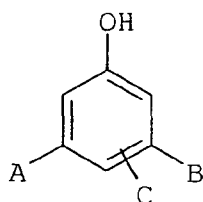
Die vorstehend genannten Substituenten haben beispielsweise 1 bis 26, bevorzugt 1 bis 15 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Phenole sind o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 3,5-Xylol, 3,4-Xylol, 3,4,5-Trimethylphenol, 3-Ethylphenol, 3,5-Diethylphenol, p-Butylphenol, 3,5-Dibutylphenol, p-Amylphenol, Cyclohexylphenol, p-Octylphenol, p-Nonylphenol, 3,5-Dicyclohexylphenol, p-Crotylphenol, p-Phenylphenol, 3,5-Dimethoxyphenol und p-Phenoxyphenol.

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

- 22 -

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

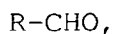
In einer Ausführungsform werden Phenole der allgemeinen Formel I:



Formel I

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

Als Aldehyd zur Herstellung der Phenolharzkomponente eignen sich an sich die gleichen Aldehyde, wie sie auch bei der Herstellung der Furanharzkomponente in Furan-No-Bake-Bindemitteln verwendet werden. Gemäß einer Ausführungsform eignen sich Aldehyde der Formel:



- 23 -

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.

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

Als Basen können bei der Herstellung der Resole beispielsweise Natriumhydroxid, Ammoniak, Natriumcarbonat, Calcium, Magnesium- und Bariumhydroxid oder auch tertiäre Amine verwendet werden. Die Resole können auch durch weitere Verbindungen modifiziert sein, beispielsweise stickstoffhaltige Verbindungen, wie Harnstoff. Bevorzugt werden die Resole bei der Herstellung des Bindemittels mit Furfurylalkohol versetzt.

Die Bindemittel können weitere übliche Zusätze enthalten, beispielsweise Silane als Haftvermittler. Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane und Ureidosilane, wie γ -Hydroxypropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxycyclohexyl)trimethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

Sofern ein solches Silan verwendet wird, wird es dem Bindemittel in einem Anteil von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% zugegeben.

Weiter können die Bindemittel auch Aktivatoren enthalten, welche die Aushärtung des Bindemittels beschleunigen. Solche Aktivatoren sind beispielsweise Resorcin, Bisphenol A. Es können auch Mischungen verwendet werden, die bei der Destillation von Resorcin oder Bisphenol A im Sumpf verbleiben. Diese Mischungen enthalten Oligomere von Resorcin oder Bisphenol A, beispielsweise Dimere, Trimere oder auch Polymere.

Ferner können dem Bindemittel auch Polyole zugegeben werden, wie Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole. Polyesterpolyole können beispielsweise durch Reaktion einer Dicarbonsäure oder einem Dicarbonsäureanhydrid mit einem Glykol hergestellt werden. Geeignete Dicarbonsäure sind beispielsweise Adipinsäure oder Oxalsäure. Geeignete Glykole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol oder Diethylenglykol. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt bevorzugt im Bereich von 300 bis 800. Polyetherpolyole sind kommerziell erhältlich. Sie können durch Reaktion eines Alkylenoxids mit einem Glykol hergestellt werden. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid. Beispiele für geeignete Glykole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol.

Zur Einstellung der Viskosität können auch Lösungsmittel im Bindemittel enthalten sein. Ein geeignetes Lösungsmittel ist beispielsweise Wasser oder Alkohole, wie Methanol oder Ethanol.

Das Bindemittel kann ferner auch Weichmacher enthalten, beispielsweise Monoethylenglykol oder Diisobutylphthalat.

Die Formstoffmischung kann neben dem feuerfesten Formgrundstoff, dem Katalysator und dem Bindemittel noch weitere übliche Bestandteile enthalten. Beispielhafte weitere Bestandteile sind Eisenoxid, gemahlene Fachsfasern, Holzmehlgranulate, gemahlene Kohle oder Ton.

Bevorzugt werden als schwefelfreie Säuren organische Säuren verwendet. Organische Säuren lassen sich bei der Regeneration des Altsandes leicht wieder entfernen, sodass sie sich nicht im regenerierten Altsand anreichern. Bei einer thermischen Regenerierung zersetzen sich die organischen Säuren zu unschädlichen Verbindungen, letztlich Wasser und Kohlendioxid, sodass bei Verwendung organischer Säuren keine besonderen Maßnahmen ergriffen werden müssen, um beispielsweise die Abluft bei der Regenerierung zu reinigen. Unter organischen Säuren werden Verbindungen auf der Basis von Kohlenwasserstoffen verstanden, die zumindest eine Carboxylgruppe umfassen. Neben der zumindest einen Carboxylgruppe können die organischen Säuren noch weitere funktionelle Gruppen umfassen, beispielsweise Hydroxygruppen, Aldehydgruppen, oder auch Doppelbindungen. Die organischen Säuren umfassen bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatome.

Bevorzugt werden gesättigte Carbonsäuren eingesetzt, da diese leicht zugänglich sind und eine hohe Stabilität aufweisen, sodass sie auch über längere Zeit ohne Qualitätseinbußen gelagert werden können.

Bevorzugt werden als schwefelfreie Säure solche organischen Säuren verwendet, die eine hohe Säurestärke aufweisen. Bevorzugt weist die organische Säure neben der zumindest einen Carboxylgruppe zumindest eine weitere elektronenziehende Gruppe umfasst.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die zumindest eine weitere elektronenziehende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von Carboxylgruppe, Hydroxygruppe, Aldehydgruppe. Besonders bevorzugt werden Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren verwendet.

Gemäß einer Ausführungsform ist die organische Säure ausgewählt aus der Gruppe von Zitronensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure. Die Säuren können sowohl einzeln als auch im Gemisch verwendet werden.

Vorzugsweise weist die zumindest einen weitere Säure, insbesondere organische Säure, einen pK_s -Wert von weniger als 4,5, bevorzugt weniger als 4,0 auf. Gemäß einer Ausführungsform weist die zumindest eine weitere Säure, insbesondere organische Säure, einen pK_s -Wert von mehr als 1,0, gemäß einer weiteren Ausführungsform einen pK_s -Wert von mehr als 2 auf. Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist die zumindest eine weitere schwefelfreie Säure einen pK_s -Wert im Bereich von 3 bis 4 auf.

Um eine gleichmäßige Verteilung der Säure auf den Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs zu erreichen, wird die Säure bevorzugt in Form einer Lösung zugegeben. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet. Da Wasser, wie bereits erläutert, die Aushärtung der Formstoffmischung verlangsamt, wird bevorzugt eine konzentrierte Lösung der Säure verwendet, wobei die Konzentration der Säure in der Lösung vorzugsweise größer als 30 Gew.-% gewählt wird.

Um eine vorzeitige Aushärtung der Formstoffmischung zu vermeiden, wird die Temperatur während der Herstellung und Verarbeitung der Formstoffmischung bevorzugt nicht zu hoch gewählt. Ebenso soll die Aushärtung des aus der Formstoffmischung hergestellten Formkörpers möglichst gleichmäßig erfolgen, um eine hohe Festigkeit zu erreichen. Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Aushärtung des Formkörpers bei einer Temperatur von weniger als 40 °C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 15 bis 30 °C durchgeführt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie wird eine Formstoffmischung

verwendet, die sich insbesondere für die Herstellung großer Gießformen eignet, wobei diese Gießformen beim Abguss eine verminderte Emission schadhafter Verbindungen, insbesondere BTX und schwefelhaltige Verbindungen, zeigen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Formstoffmischung für die Herstellung von Gießformen, wobei die Formstoffmischung zumindest umfasst:

- einen rieselfähiger feuerfester Formgrundstoff;
- einen Härter, welcher ein Gemisch aus Methansulfonsäure und zumindest einer weiteren schwefelfreien Säure umfasst; und
- ein durch Säure aushärtbares Bindemittel.

Die Komponenten der Formstoffmischung sowie bevorzugte Ausführungsformen wurden bereits bei der Beschreibung des Verfahrens erläutert. Auf die entsprechenden Passagen wird daher Bezug genommen.

Ferner betrifft die Erfindung Formen und Kerne, wie sie mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, sowie deren Verwendung für den Metallguss, insbesondere Eisen- und Stahlguss.

Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Jeweils 100 Gewichtsteile Quarzsand H 32 (Quarzwерke Frechen, DE) wurden in einem Mischer mit 0,4 Gewichtsteilen Härter vermischt. Zur gleichmäßigen Verteilung des Härters wurde die Mischung für eine Minute bewegt. Anschließend wurden 1,0 Gewichtsteile Furanharz zugegeben und die Mischung für eine weitere Minute bewegt. Aus der erhaltenen Formstoffmischung wurde als

Probenkörper eine nach oben offene rohrförmige Gießform mit einem Boden hergestellt. Die Gießform wies eine Wandstärke von 5 cm, einen Innendurchmesser von 5 cm sowie eine Höhe von 30 cm auf. Die Zusammensetzung der untersuchten Formstoffmischungen ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Formstoffmischungen

	Formstoffmischung 1 (nicht erfindungsgemäß)	Formstoffmischung 2 (erfindungsgemäß)
Quarzsand H 32	100 GT	100 GT
p-Toluolsulfonsäure (aq. 65 %)	0,4 GT	--
Methansulfonsäure (70%) / Milchsäure (80%) = 50:50	--	0,4 GT
Furfurylalkohol- Harnstoff-Harz ^a	1,0 GT	1,0 GT

^a: Askuran EP 3576, Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Hilden, DE

In einem Abzug wurde die Gießform mit 4,3 kg flüssigem Eisen gefüllt (Gießtemperatur: 1400 °C), sodass das Gewichtsverhältnis von Gießform und flüssigem Eisen etwa 1 : 1 betrug. Aus dem Abgasstrom des Abzugs wurde über eine Entnahmesonde ein definierter Teilstrom abgesaugt und die im Teilstrom enthaltenen Stoffe in Anlehnung an das Verfahren gemäß DIN EN 14662-2 an Aktivkohle adsorbiert. Die qualitative und quantitative Analyse der adsorbierten Stoffe (Benzol, Toluol und Xylol) erfolgte mittels Gaschromatographie.

Für die Bestimmung des Schwefeldioxidgehalts wurde aus dem Abgas ein Teilstrom abgeführt und mit einer Vakuumeinrichtung in einen

PE-Beutel abgesaugt. Die Konzentration an Schwefeldioxid wurde mittels Massenspektrometrie bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Emissionen einer Gießform beim Abguss (Technikum-Maßstab)

	Formstoffmischung 1 (nicht erfindungsgemäß)	Formstoffmischung 2 (erfindungsgemäß)
Benzol [mg/m ³]	6095	560
Toluol [mg/m ³]	30000	300
Xylol [mg/m ³]	930	105,5
Schwefeldioxid [Vol-ppm]	3600	1300

Bei Verwendung eines Säuregemisches aus Methansulfonsäure und Milchsäure wird im Vergleich zur Verwendung von p-Toluolsulfonsäure ein deutlich geringerer Anteil an aromatischen Verbindungen im Abgasstrom gemessen.

Beispiel 2

Vergleichbare Messungen wurden auch in einer Eisengießerei unter Praxisbedingungen durchgeführt. Dazu wurde ein Gussstück mit einem Gewicht von ca. 250 kg (Gießtemperatur ca. 1400 °C) hergestellt. Das Gewichtsverhältnis von Formstoffmischung zu Eisen betrug etwa 4 : 1. Die Zusammensetzung der für die Herstellung der Gießform verwendeten Formstoffmischungen ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Formstoffmischung

	Formstoffmischung 3 (nicht erfindungsgemäß)	Formstoffmischung 4 (erfindungsgemäß)
Quarzsand H31	100 GT	100 GT
p-Toluolsulfonsäure (aq. 65 %)	0,35 GT	--
Methansulfonsäure (70%) / Milchsäure (80%) = 50:50		0,35 GT
Furfurylalkohol- Harnstoff-Harz ^a	0,80 GT	0,80 GT

Die Bestimmung der Konzentration an Benzol, Toluol, Xylol und Schwefeldioxid wurde wie bei Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Emissionen einer Gießform beim Abguss (Praxisanwendung)

	Formstoffmischung 3 (nicht erfindungsgemäß)	Formstoffmischung 4 (erfindungsgemäß)
Benzol [mg/m ³]	15,0	5,0
Toluol [mg/m ³]	18,0	6,0
Xylol [mg/m ³]	< 0,5	< 0,5
Schwefeldioxid [Vol- ppm]	22,5	19,1

Auch unter den Praxisbedingungen wurde im Vergleich zum Standard-System (Formstoffmischung 3) eine Reduktion der Schadstoff-

emissionen (BTX und Schwefeldioxid) durch den Einsatz des Säuregemisches aus Methansulfonsäure und Milchsäure (50:50) als Katalysator (Formstoffmischung 4) erreicht.

Beispiel 3

In einem Labormischer (Firma Vogel und Schemmann AG, Hahn, DE) wurden zu 3 kg Quarzsand H32 (Quarzwerke Frechen) zunächst jeweils 0,4 % des in Tabelle 5 angegebenen Härters und anschließend 1,0 Gew.-% Furfurylalkohol-Harnstoff-Harz (Askuran EP 3576, Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Hilden, DE) gegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur (22 °C) hergestellt. Die Sandtemperatur betrug 21 °C. Nach der Zugabe jeder Komponente wurde die Sandmischung jeweils 1 Minute intensiv gemischt. Anschließend wurde die Formstoffmischung von Hand in die Prüfriegelform eingebracht und mit einer Handplatte verdichtet.

Zur Ermittlung der Entformungszeit wird die Formstoffmischung in einer Form, 100 mm Höhe und 100 mm Durchmesser, mit einer Handplatte verdichtet. Die Oberfläche wird in bestimmten Zeitabständen mit dem Oberflächenhärteprüfer GF überprüft. Wenn die Prüfkugel nicht mehr in die Kernoberfläche eindringt, ist die Entformungszeit gegeben.

Zur Ermittlung der Verarbeitungszeit der Formstoffmischung wird der verbleibende Rest der Sandmischung nach der Biegekernherstellung visuell auf seine Fließfähigkeit und sein Abrollverhalten beurteilt. Wenn Abrollen schollenartig erfolgt, ist die Sandverarbeitungszeit beendet.

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

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

Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema gemessen:

- 2 h nach der Herstellung der Formstoffmischung, (Lagerung der Kerne nach Entformen bei Raumtemperatur)
- 4 h nach der Herstellung der Formstoffmischung, (Lagerung der Kerne nach Entformen bei Raumtemperatur)
- 24 h nach der Herstellung der Formstoffmischung, (Lagerung der Kerne nach Entformen bei Raumtemperatur).

Es wurden jeweils zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung sind in Tabelle 5 als Mittelwert von zwei Versuchsreihen zusammengefasst.

Tabelle 5: Festigkeitsprüfungen

Sandmischung:	1	2	3	4	5	6	7
Methansulfonsäure 70%	100%		50%	50%	50%	50%	50%
p-Toluolsulfonsäure 65%		100%	50%				
Milchsäure 80%				50%			
Citronensäure 50%					50%		
Glykolsäure 70%						50%	
Glyoxylsäure 50%							50%
Verarbeitungszeit [Min.]	3	12	5	15	12	12	14
Entformungszeit [Min.]	10	60	20	75	60	60	70
Biegefestigkeiten							
σ_B [N/cm ²]:							
2 h	340	270	300	270	340	270	310
4 h	350	315	340	440	445	390	330
24 h	430	410	420	525	535	465	450
	Vergleich						
	nicht erfindungsgemäß			Erfindungsgemäß			

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie, wobei

- ein rieselfähiger feuerfester Formgrundstoff bereitgestellt wird;
- auf den rieselfähigen feuerfester Formgrundstoff eine Säure aufgebracht wird, wobei ein säurebeschichteter feuerfester Formgrundstoff erhalten wird;
- auf den säurebeschichteten feuerfester Formgrundstoff ein durch Säure aushärtbares Bindemittel aufgebracht wird, wobei ein mit einem Bindemittel beschichteter feuerfester Formgrundstoff erhalten wird;
- der mit einem Bindemittel beschichtete feuerfester Formgrundstoff zu einem Formkörper geformt wird; und
- der Formkörper ausgehärtet wird;

wobei die Säure ein Gemisch aus Methansulfonsäure und zumindest einer weiteren schwefelfreien Säure ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Anteil der Methansulfonsäure an der Säure geringer als 70 Gew.-% gewählt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das durch Säure aushärtbare Bindemittel ein Furan-No-Bake-Bindemittel oder ein Phenol-No-Bake-Bindemittel umfasst.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die schwefelfreie Säure eine organische Säure ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die organische Säure einen pKs von weniger als 4 aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei die organische Säure eine gesättigte Carbonsäure ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die organische Säure neben einer Carboxylgruppe zumindest eine weitere elektronenziehende Gruppe umfasst.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die zumindest eine weitere elektronenziehende Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe von Carboxylgruppe, Hydroxygruppe, und Aldehydgruppe.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei die organische Säure ausgewählt ist aus der Gruppe von Zitronensäure, Milchsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Säure in Form einer wässrigen Lösung zugegeben wird und die Konzentration der Säure in der wässrigen Lösung zumindest 30 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aushärtung des Formkörpers bei einer Temperatur von weniger als 40 °C durchgeführt wird.
12. Formstoffmischung für die Herstellung von Gießformen, zumindest umfassend:
 - einen rieselfähiger feuerfester Formgrundstoff;
 - einen Härter, welcher ein Gemisch aus Methansulfonsäure und zumindest einer weiteren schwefelfreien Säure umfasst; und
 - ein durch Säure aushärtbares Bindemittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/003643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B22C1/10 B22C1/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/31732 A (ELF ATOCHEM S.A.) 4 September 1997 (1997-09-04) claims 1,2; examples 1-3	12
A	EP 1 531 018 A (CAVENAGHI SPA) 18 May 2005 (2005-05-18) claims 1-18; examples 1-4	1-12
A	US 4 478 962 A (CL INDUSTRIES, INC.) 23 October 1984 (1984-10-23) the whole document	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 August 2009		Date of mailing of the international search report 03/09/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Luethe, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/003643

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9731732	A	04-09-1997	JP	9234540 A	09-09-1997
EP 1531018	A	18-05-2005	AT	428520 T	15-05-2009
US 4478962	A	23-10-1984	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003643

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B22C1/10 B22C1/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B22C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/31732 A (ELF ATOCHEM S.A.) 4. September 1997 (1997-09-04) Ansprüche 1,2; Beispiele 1-3	12
A	EP 1 531 018 A (CAVENAGHI SPA) 18. Mai 2005 (2005-05-18) Ansprüche 1-18; Beispiele 1-4	1-12
A	US 4 478 962 A (CL INDUSTRIES, INC.) 23. Oktober 1984 (1984-10-23) das ganze Dokument	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/09/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, Herbert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003643

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9731732	A	04-09-1997	JP	9234540 A	09-09-1997
EP 1531018	A	18-05-2005	AT	428520 T	15-05-2009
US 4478962	A	23-10-1984	KEINE		