



(11) **EP 3 495 073 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.06.2019 Patentblatt 2019/24

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

(21) Anmeldenummer: **18214344.6**

(22) Anmeldetag: **16.12.2011**

(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: **16.12.2010 DE 102010063256**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
11808845.9 / 2 651 581

(71) Anmelder: **HÜTTENES-ALBERTUS Chemische
Werke
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
40549 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Fourberg, Christian
41238 Mönchengladbach (DE)**

- **Ladégourdie, Gérard
40237 Düsseldorf (DE)**
- **Benz, Norbert
41239 Mönchengladbach (DE)**
- **Piech, Eckard
38467 Bergfeld (DE)**

(74) Vertreter: **Eisenführ Speiser
Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbB
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 20-12-2018 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **MISCHUNG ZUR VERWENDUNG ALS BINDEMITELE IM NO-BAKE-VERFAHREN,
REAKTIONSGEMISCH MIT EINE SÄURE, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER MISCHUNG,
VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER GIESSFORM ODER EINES KERNS, VERWENDUNG
DER MISCHUNG SOWIE KIT, DER DIESER MISCHUNG ENTHÄLT**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft primär eine Mischung, die geeignet ist im No-Bake-Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereindustrie eingesetzt zu werden, und ein Reaktionsgemisch umfassend eine solche Mischung und einen Säurehärter (d.h. eine Katalysatorsäure). Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung sowie ein Verfahren zum Herstellen einer Gießform oder eines Kerns. Die Erfin-

dung betrifft auch eine Gießform oder einen Kern zur Herstellung von Metallkörpern sowie ein Kit umfassend eine erfindungsgemäße Mischung und bestimmte Säurehärter. Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung als Kalthärtes Bindemittel und die Verwendung solcher Mischungen oder Reaktionsgemische in einem No-Bake-Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern.

EP 3 495 073 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft primär eine Mischung, die geeignet ist im No-Bake-Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie eingesetzt zu werden, und ein Reaktionsgemisch umfassend eine solche Mischung und einen Säurehärter (d.h. eine Katalysatorsäure). Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung sowie ein Verfahren zum Herstellen einer Gießform oder eines Kernes. Die Erfindung betrifft auch eine Gießform oder einen Kern zur Herstellung von Metallkörpern sowie ein Kit umfassend eine erfindungsgemäße Mischung und bestimmte Säurehärter. Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung als kalthärtendes Bindemittel und die Verwendung solcher Mischungen oder Reaktionsgemische in einem No-Bake-Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern. Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung, den Ausführungsbeispielen und den Ansprüchen.

[0002] Die meisten Erzeugnisse der Eisen- und Stahlindustrie sowie der Nichteisenmetallindustrie durchlaufen zur ersten Formgebung Gießprozesse. Dabei werden die Schmelzflüssigwerkstoffe, Eisenmetalle bzw. Nichteisenmetalle, in geformte Gegenstände mit bestimmten Werkstückeigenschaften überführt. Für die Formgebung der Gussstücke müssen zunächst zum Teil sehr komplizierte Gießformen zur Aufnahme der Metallschmelze hergestellt werden. Die Gießformen werden unterteilt in verlorene Formen, die nach jedem Guss zerstört werden, sowie Dauerformen, mit denen jeweils eine große Anzahl von Gussstücken hergestellt werden kann. Die verlorenen Formen bestehen meist aus einem feuerfesten, körnigen Formstoff, der mit Hilfe eines härtbaren Bindemittels verfestigt wird.

[0003] Formen sind Negative, sie enthalten den auszugießenden Hohlraum, der das zu fertigende Gussstück ergibt. Die Innenkonturen des zukünftigen Gussstücks werden durch Kerne gebildet. Bei der Herstellung der Form wird mittels eines Modells des zu fertigenden Gussstücks der Hohlraum in den Formstoff geformt. Innenkonturen werden durch Kerne dargestellt, die in einem separaten Kernkasten geformt werden.

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

[0005] Die Herstellung der Gießformen kann dabei in der Weise verlaufen, dass der Formstoff zunächst mit dem Bindemittel vermischt wird, so dass die Körner des feuerfesten Formstoffs mit einem dünnen Film des Bindemittels überzogen sind. Die aus Formgrundstoff und Bindemittel erhaltene Formstoffmischung kann dann in eine entsprechende Form eingebracht und gegebenenfalls verdichtet werden, um eine ausreichende Standfestigkeit der Gießform zu erreichen. Anschließend wird die Gießform ausgehärtet, beispielsweise indem sie erwärmt wird oder indem ein Katalysator zugegeben wird, der eine Aushärtungsreaktion bewirkt. Hat die Gießform zumindest eine gewisse Anfangsfestigkeit erreicht, so kann sie aus der Form entnommen werden.

[0006] Wie bereits erwähnt werden Gießformen für die Herstellung von Metallkörpern häufig aus sogenannten Kernen und Formen zusammengesetzt. 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 Gussfehlern 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.

[0007] Für größere Formen werden meist organische Polymere als Bindemittel für den feuerfesten, körnigen Formstoff verwendet. Als feuerfester, körniger Formstoff wird häufig gewaschener, klassifizierter Quarzsand verwendet, aber auch andere Formstoffe wie z.B. Zirkonsande, Chromitsande, Schamotten, Olivinsande, feldspathaltige Sande und Andalusitsande. Die aus Formgrundstoff und Bindemittel erhaltene Formstoffmischung liegt bevorzugt in einer rieselfähigen Form vor.

[0008] 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. Auch Phenolharze (säurehärtend oder - im Alpha-Set-Verfahren- esterhärtend) werden eingesetzt.

[0009] Die Auswahl des geeigneten Bindemittels richtet sich nach der Form und der Größe des herzustellenden Gussstücks, 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.

[0010] 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.

[0011] Ähnliche 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 erforderliche Festigkeit aufweist. Zum anderen wird die Aushärtung mit zunehmender Größe der Gießform auch von der apparativen Seite sehr aufwendig.

[0012] Im Bereich des Großgusses liegt das Gewicht der Kerne häufig bei etwa 1000 kg oder darüber. Mit Verfahren, in denen die Härtung mit Gas oder durch Hitze erfolgt, sind unter technischen Gesichtspunkten solch große Kerne nur schwer bzw. nicht herstellbar. Hier werden dann vorzugsweise kalthärtende Verfahren angewendet.

[0013] Bei der Herstellung von Gießformen für große Gussstücke, beispielsweise Motorblöcke von Schiffsdieseln oder großen Maschinenteilen, wie Naben von Rotoren für Windkraftwerke, werden aus den genannten Gründen meist sogenannte "No-Bake-Bindemittel" verwendet. Beim "No-Bake-Verfahren" wird der feuerfeste Formgrundstoff (z.B. Sand) häufig zunächst mit einem Katalysator (Härter) belegt, anschließend das Bindemittel zugegeben und durch Mischen gleichmäßig auf den bereits mit Katalysator beschichteten Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs verteilt. Bei diesem Verfahren wird häufig mit sogenannten kontinuierlichen Durchlaufmischern gearbeitet. Die resultierende 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.

[0014] Alternativ kann beim "No-Bake-Verfahren" der feuerfeste Formgrundstoff (z.B. Sand) zunächst mit dem Bindemittel vermischt und anschließend der Härter zugegeben werden. Bei dieser Verfahrensführung kann es, insbesondere bei der Herstellung von Gießformen für große Gussstücke, wegen einer partiellen, lokalen zu hohen Konzentration des Härters zu einer Teilhärtung bzw. Vernetzung des Bindemittels kommen, wodurch ein inhomogener Formstoff erhalten würde.

[0015] Da der Katalysator (Härter) bereits vor der Formgebung zu der Formstoffmischung gegeben wird, beginnt die Aushärtung der Formstoffmischung unmittelbar nach ihrer Herstellung. Um eine für eine industrielle Anwendung geeignete Verarbeitungszeit zu erreichen, sollten daher die Komponenten der Formstoffmischung 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 sollte die Verarbeitung der Formstoffmischung unter sehr kontrollierten Bedingungen erfolgen, da die Geschwindigkeit der Aushärtung beispielsweise durch die Temperatur der Formstoffmischung beeinflusst wird.

[0016] Die "klassischen" No-Bake-Bindemittel beruhen häufig auf Furanharzen und Phenolharzen. Sie werden oft als Systeme (Kits) angeboten, wobei eine Komponente ein reaktionsfähiges Furanharz bzw. Phenolharz und die andere Komponente eine Säure umfasst, wobei die Säure als Katalysator für die Aushärtung der reaktiven Harzkomponente wirkt.

[0017] Furan- und Phenolharze zeigen beim Guss sehr gute Zerfallseigenschaften. Unter der Hitzeeinwirkung des flüssigen Metalls zersetzt sich das Furan- oder Phenolharz und die Festigkeit der Gießform geht verloren. Nach dem Guss lassen sich daher Kerne, gegebenenfalls nach vorherigem Rütteln des Gussstücks, sehr gut aus Hohlräumen ausgießen.

[0018] "Furan-No-Bake-Bindemittel" enthalten reaktive Furanharze, welche regelmäßig als wesentliche Komponente Furfurylalkohol umfassen. Furfurylalkohol kann unter saurer Katalyse mit sich selbst reagieren und ein Homopolymer ausbilden. Für die Herstellung von Furan-No-Bake-Bindemitteln wird im allgemeinen nicht Furfurylalkohol alleine verwendet, sondern es werden dem Furfurylalkohol weitere Verbindungen zugesetzt, die in das Harz einpolymerisiert werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind Aldehyde, wie Formaldehyd oder Furfural, Ketone, wie Aceton, Phenole, Harnstoff oder auch Polyole, wie Zuckeralkohole oder Ethylenglykol. Den Harzen können noch weitere Kom-

ponenten zugegeben werden, welche die Eigenschaften des Harzes beeinflussen, beispielsweise dessen Elastizität. Melamin kann beispielsweise zugesetzt werden, um noch freies Formaldehyd zu binden.

[0019] Furan-No-Bake-Bindemittel werden meist dargestellt, indem zuerst Vorkondensate aus beispielsweise Harnstoff, Formaldehyd und Furfurylalkohol bei sauren Bedingungen erzeugt werden. Diese Vorkondensate werden danach mit Furfurylalkohol verdünnt.

[0020] Ebenso ist es vorstellbar, dass Harnstoff und Formaldehyd alleine zur Reaktion gebracht werden. Dabei entstehen so genannte UF-Harze ("Urea Formaldehyde"-Harze, "Aminoplaste"). Diese werden meist anschließend mit Furfurylalkohol verdünnt. Vorteile dieser Herstellungsweise sind eine höhere Flexibilität / Variabilität in der Produktpalette und geringere Kosten, da es sich um kalte Mischprozesse handelt. Nachteilig ist, dass bestimmte chemische und anwendungstechnische Eigenschaften nicht erreicht werden können. Ferner sind UF-Harze häufig trübe, so dass in der Regel daraus hergestellte Bindemittel ebenfalls trübe und inhomogen sind. 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 häufig mit einer großen Menge an Furfurylalkohol verdünnt.

[0021] Furan-No-Bake-Bindemittel werden regelmäßig mit einer Säure gehärtet. Diese Säure katalysiert die Vernetzung des reaktiven Furanharzes. Zu beachten ist, dass je nach Bindemittel-Typ gewisse Säuremengen nicht unterschritten werden sollten, da alkalische Komponenten, die im feuerfesten Formgrundstoff enthalten sein können, die Säure teilweise neutralisieren können.

[0022] Als Säuren werden häufig Sulfonsäuren, Phosphorsäure oder Schwefelsäure verwendet. In einigen speziellen Fällen werden Kombinationen hiervon unter anderem auch in Kombination mit weiteren Carbonsäuren verwendet. Ferner können dem Furan-No-Bake-Bindemittel bestimmte "HärtungsModeratoren" zugesetzt werden.

[0023] Phosphorsäure wird als Säurekatalysator zu Härtung häufig in konzentrierter Form, d. h. bei Konzentrationen von mehr als 70% verwendet. Sie eignet sich jedoch nur für die katalytische Aushärtung von Furanharzen mit einem relativ hohen Anteil an Harnstoff, da hier im Wesentlichen die Härtung des Aminoplast-Anteils im Furan-No-Bake-Bindemittel anspricht. Der Stickstoffgehalt derartiger Harze liegt in der Regel 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.

[0024] Die Auswahl des Säurekatalysators zu Härtung hat dabei erheblichen Einfluss auf die Aushärtungsverhalten des Bindemittels, die Eigenschaften der Formstoffmischung sowie der daraus erhältlichen Gießform bzw. des daraus erhältlichen Kerns. So kann die Geschwindigkeit der Aushärtung durch die Menge sowie die Stärke der Säure beeinflusst werden. Hohe Säuremengen bzw. stärkere Säuren führen dabei zu einer Steigerung der Aushärtungsgeschwindigkeit. Im Falle eines zu raschen Abbindens wird die Verarbeitungszeit der Formstoffmischung zu sehr verkürzt, so dass die Verarbeitbarkeit stark beeinträchtigt wird oder sogar eine Verarbeitung nicht mehr möglich ist. Bei Verwendung zu großer Mengen an Säurekatalysator kann das Bindemittel, beispielsweise ein Furanharz, zudem bei der Aushärtung spröde werden, was sich nachteilig auf die Festigkeit der Gießform auswirkt. Bei Verwendung zu geringer Mengen an Säurekatalysator wird das Harz nicht vollständig ausgehärtet (oder die Aushärtung dauert sehr lang), was zu einer geringeren Festigkeit der Gießform führt.

[0025] Bei der Herstellung von Gießformen wird oft für die Kerne Neusand verwendet, während für die Formen häufig wieder aufgearbeiteter Formgrundstoff (z.B. 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.

[0026] Phenolharze als zweite große Gruppe säurekatalysiert aushärtbarer No-Bake-Bindemittel, enthalten als reaktive Harzkomponente Resole, also Phenolharze, die mit einem molaren Überschuss an Formaldehyd hergestellt wurden. Phenolharze zeigen im Vergleich zu Furanharzen eine geringere Reaktivität und erfordern als Katalysatoren starke Sulfonsäuren. Phenolharze zeigen eine relativ hohe Viskosität, die bei längerem Lagern des Harzes noch weiter zunimmt. 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 schlechter als ein vergleichsweiser hergestellter Formstoff mit einem Furan-No-Bake-Bindemittel. Bei der Herstellung der Gießform muss die Formstoffmischung daher sorgfältig verdichtet werden, um eine hohe Festigkeit der Gießform erreichen zu können.

[0027] Die Herstellung und Verarbeitung einer solchen 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 schlechter verarbeiten. Bei Temperaturen von mehr als 35°C verkürzt sich die Verarbeitungszeit durch vorzeitige Aushärtung des Bindemittels.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Die Aushärtung sollte dabei gut steuerbar sein, so dass 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 Altformstoffen (d.h. von bereits zur Herstellung verlorener Formen oder Kerne eingesetzten Formstoffen, wie beispielsweise 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.

[0031] Für die Verwendung als Katalysator in No-Bake-Verfahren ist daher nicht jede Säure geeignet. Häufig werden in der Praxis bislang Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder auch Methansulfonsäure sowie in manchen Fällen Xyloisulfonsäure oder Cumolsulfonsäure [2(oder 4)-(Isopropyl)-benzolsulfonsäure], eingesetzt, daneben auch Phosphorsäure und Schwefelsäure.

[0032] 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. Zu weiteren Nachteilen bei der Verwendung von Schwefelsäure siehe unten.

[0033] Seit einiger Zeit werden No-Bake-Bindemittel für die Fertigung von Formen und Kernen für den Groß- und Einzelguss eingesetzt. Diese kalthärtenden Systeme sind meist Reaktionsprodukte aus Formaldehyd mit Furfurylalkohol, Phenol und/oder Harnstoff.

[0034] Diese bekannten No-Bake-Bindemittel weisen einen oder mehrere der folgenden Nachteile bzw. unerwünschten Eigenschaften auf: zu hoher Gehalt an Furfurylalkohol, zu hoher Gehalt an Wasser, zu hoher Gehalt an Formaldehyd, zu starker Geruch, zu hoher Gehalt an Ammoniak und/oder zu hoher Gesamtgehalt an Stickstoff.

[0035] US 3,644,274 betrifft primär ein No-Bake-Verfahren unter Verwendung bestimmter Mischungen von Säurekatalysatoren zu Härtung für Furfurylalkohol-Formaldehyd-Harnstoffharze.

[0036] US 3,216,075 beschreibt Furfurylalkohol-Formaldehydharze, die dort zur Herstellung von Gießereikernen und Gießformen bei höheren Temperaturen, d.h. bei Temperaturen $>175^{\circ}\text{C}$, verwendet werden. Dort wurden zunächst Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Formaldehyd in Gegenwart von Oxalsäure hergestellt und nach Abdestillieren von Wasser weitgehend wasserfreie hochviskose Harze erhalten, die anschließend Furfurylalkohol verdünnt wurden, um eine niedrigere Viskosität einzustellen.

[0037] US 3,806,491 betrifft Bindemittel, die im "No-Bake"-Verfahren eingesetzt werden können. Die dort eingesetzten Bindemittel umfassen Produkte aus der Umsetzung von Paraformaldehyd mit bestimmten Ketonen im basischen Milieu sowie Furfurylalkohol und/oder Furanharze.

[0038] US 5,607,986 beschreibt hitzehärtende Bindemittel zur Herstellung von Gießformen und Gießereikernen im "Warm-Box" oder "Hot-Box"-Verfahren, die auf Furfurylalkohol-Formaldehyd-Phenolharzen basieren, die im basischen Milieu bei pH-Werten im Bereich von 8 bis 9 hergestellt wurden. Die Bindemittel gemäß US 5,607,986 enthielten ferner Furfurylalkohol und Polyvinylacetat.

[0039] US 5,491,180 beschreibt Harz-Bindemittel, die für den Einsatz im No-Bake-Verfahren geeignet sind. Die dort verwendeten Bindemittel basieren auf 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan oder Methyl- oder Ethylethern des 2,5-Bis(hydroxymethyl)furans, wobei die Bindemittel 0,5 bis 30 Gew.-% Wasser enthalten und regelmäßig einen hohen Anteil an Furfurylalkohol.

[0040] EP 0 540 837 schlägt emissionsarme, kalthärtende Bindemittel auf der Basis von Furanharzen und Lignin aus dem Organosolv-Verfahren vor. Die dort beschriebenen Furanharze enthalten einen hohen Anteil an monomerem Furfurylalkohol.

[0041] DE 198 56 778 beschreibt Kaltharz-Bindemittel, welche durch Reaktion einer Aldehyd-Komponente, einer Keton-Komponente und einer im Wesentlichen aus Furfurylalkohol bestehenden Komponente erhalten werden.

[0042] EP 1 531 018 betrifft No-Bake Gießereibindemittelsysteme aus einem Furanharz und bestimmten Säurehärttern. Die darin beschriebenen Bindemittelsysteme umfassen vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% an Furfurylalkohol.

[0043] DE 10 2008 024 727 beschreibt bestimmte methansulfonsäurehaltige Katalysatorgemische, die dort als Härter im No-Bake-Verfahren eingesetzt werden.

[0044] US 2008/0207796 offenbart No-Bake-Bindemittel, welche im Wesentlichen frei von Stickstoff und Formaldehyd sind, auf Basis von monomerem Furfurylalkohol und "Furanderivaten" bzw. (wie beispielsweise 2,5-Bis(hydroxyme-

thyl)furan oder 5-Hydroxymethylfurfural) und/oder PolyesterPolyolen.

[0045] US 4,176,114 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Sandformen und -kernen. Hierbei wird Sand mit einem säurehärtenden Harz vermischt, welches "high viscosity poly furfuryl alcohol" umfasst. Die Aushärtung erfolgt dann durch Kontaktieren der Mischung mit gasförmigem Schwefeldioxid in Gegenwart eines Oxidationsmittels.

[0046] US 5,741,914 A offenbart Bindemittelzusammensetzungen auf Harzbasis, die Reaktionsprodukte von Furfurylalkohol mit Formaldehyd umfassen. Die Bindemittelzusammensetzungen umfassen teilweise eine schwache organische Säure und in manchen Fällen nur einen geringen Anteil an Formaldehyd.

[0047] US 6,391,942 B1 offenbart Furan-No-Bake-Gießereibindemittel und ihre Verwendung.

[0048] Insbesondere im Eisen- und Stahlguss, dabei vor allem im Edelstahlguss, ist ein möglichst niedriger Gesamtgehalt an Stickstoff erwünscht, da insbesondere ein Gesamt-Stickstoffgehalt von 4 Gew.-% oder höher in einem No-Bake-Bindemittel zu Gussfehlern führen kann. Insbesondere für den Einsatz im Bereich des Stahlgusses und auch des Graugusses sollte ein No-Bake-Bindemittel einen möglichst geringen Gesamtgehalt an Stickstoff aufweisen, da dort Oberflächenfehler, beispielsweise sogenannte "Pinholes" (Nadelstichporen) als Gussfehler auftreten.

[0049] Eine Art der Pinholes sind die "Wasser-Stickstoff-Pinholes", bei denen Wasserdampf mit den Eisenbegleitern und stickstoffhaltigen Komponenten zu Metalloxiden und Stickstoff-Wasserstoff Verbindungen reagieren, die in das flüssige Metall diffundieren und so zu einer Mikroporenbildung führen.

[0050] Bei Großgussverfahren ist zudem der Gehalt an Ammoniak in No-Bake-Bindemitteln für Großgussverfahren möglichst gering zu halten, vorzugsweise ist auf den Einsatz von Ammoniak zu verzichten.

[0051] Vorzugsweise erfüllt ein No-Bake-Bindemittel mehrere oder sämtliche der folgenden Kriterien:

- niedrige Viskosität
- gute Lagerbeständigkeit (Lagerstabilität)
- stickstoffarmes bzw. -freies Bindemittel, insbesondere für hochwertigen Stahlguss
- geringer Geruch
- reaktives, schnell härtendes Bindemittel für kurze Ausformzeiten (dadurch kann auf chemisch aggressive Härter bzw. Aktivatoren verzichtet werden)
- schwefelarmes oder -freies Bindemittel für hochwertigen Sphäroguss (dadurch ist eine deutliche Verminderung der SO₂-Emission während und nach dem Gießen möglich).
- [0052]** Als Bestandteil einer Formstoffmischung sollte ein No-Bake-Bindemittel mehrere oder sämtliche der folgenden Kriterien erfüllen:
 - gute Durchhärtung
 - geringer Bindemittelzusatz in der Form- oder Kernherstellung erforderlich
 - niedrige Schadstoffemissionen beim Mischen, Füllen und Verdichten der Formstoffmischung (die zulässigen AGW-Werte sollten regelmäßig deutlich unterschritten werden)
 - es werden gut regenerierbare Altsande erhalten.

[0053] Bei der Gießformherstellung, welche in der Regel die relevanten Arbeitsschritte Mischen, Füllen und Verdichten und Lagern des Formstoffes umfasst, sind gemäß VDG Merkblatt R 304 (Februar 1998) ("Kalthärtende Formverfahren mit Furanharz") unter anderem die Leitkomponenten Formaldehyd und Furfurylalkohol zu beachten.

[0054] Die Einhaltung von AGW-Werten (AGW = Arbeitsplatzgrenzwert) in Gießereien ist nicht in jedem Fall einfach zu bewerkstelligen, da die Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte sehr aufwendige Absauganlagen und Filter erfordert. So ist beispielsweise im Bereich des Großgusses eine effiziente Absaugung von emittierten Schadstoffen kaum installierbar und realisierbar.

[0055] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein Bindemittel auf Basis von Furfurylalkohol und Formaldehyd zur Verfügung zu stellen, welches in einem No-Bake-Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie eingesetzt werden kann, so dass bei der Herstellung von Gießformen und -kernen und/oder beim Abguss eine geringe Emission von Schadstoffen auftritt, insbesondere in Bezug auf Furfurylalkohol und Formaldehyd sowie vorzugsweise auch Ammoniak.

[0056] In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung daher eine Mischung zur Verwendung als Bindemittel im No-Bake-Verfahren, umfassend

- (a) monomeren Furfurylalkohol, wobei die Menge an monomerem Furfurylalkohol höchstens 25 Gew.-% beträgt,
- (b) 40 Gew.-% oder mehr an Umsetzungsprodukten von Formaldehyd, wobei die Umsetzungsprodukte umfassen
 - (b-1) Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Furfurylalkohol und optional weiteren Bestandteilen, und
 - (b-2) optional Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind,
- (c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 20 Gew.-% beträgt,
- (d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert von größer oder gleich 2,5, vorzugsweise im Bereich von 2,75 bis 6, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, bei 25°C und/oder deren Salze,

wobei die Mischung einen Gehalt an freiem Formaldehyd von höchstens 0,5 Gew.-% aufweist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

[0057] Überraschend wurde nun gefunden, dass bei Verwendung von erfindungsgemäßen Reaktionsgemischen (wie unten definiert), enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung, beim Mischen, Füllen und Verdichten des Formstoffes die Schadstoffemission, insbesondere die Emission von Furfurylalkohol und Formaldehyd, drastisch reduziert werden konnte, ohne dass dabei hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und der sonstigen relevanten Eigenschaften eines No-Bake-Bindemittels beeinträchtigt wurden. Es wurde somit eine Vielzahl angestrebter positiver Eigenschaften durch die erfindungsgemäße Mischung erreicht. Die gute Verarbeitbarkeit von Reaktionsgemischen, die erfindungsgemäße Mischungen umfassen, beruht dabei unter anderem auf ihrer vergleichsweise niedrigen Viskosität (zu bevorzugten Viskositäten siehe unten). Zu den sonstigen relevanten Eigenschaften eines No-Bake-Bindemittels zählen die Beeinflussung des Aushärtungsverhaltens (insbesondere in Abhängigkeit vom Wassergehalt, siehe dazu unten) und der Einfluß auf die Stabilität entsprechender Formen oder Kerne bei spontanem Kontakt mit flüssigem Metall (insbesondere in Abhängigkeit vom Wassergehalt, siehe dazu unten die Anmerkungen zum Sprengen von Formen und Kernen im Gießbetrieb).

[0058] Die erfindungsgemäßen Mischungen und die erfindungsgemäßen Reaktionsgemische (wie unten definiert) sind auch insbesondere im Bereich des Großgusses einsetzbar, vorzugsweise zur Herstellung Formen und von Kernen, insbesondere von Kernen, mit einem Gewicht von 800 kg oder mehr, bevorzugt von 900 kg oder mehr, weiter bevorzugt von 1000 kg oder mehr.

[0059] Feuerfeste Formgrundstoffe, die unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung im No-Bake-Verfahren verfestigt wurden, lassen sich sehr gut wieder aufarbeiten. Dies gilt insbesondere für Sand.

[0060] Es sind Furanharze aus dem Stand der Technik bekannt, die nicht das Gießereiwesen betreffen. Die darin beschriebenen Furanharze sind nicht zur Anwendung im Gießereiwesen als No-Bake-Bindemittel geeignet (d.h. nicht zur Anwendung im No-Bake-Verfahren geeignet), da diese insbesondere einen oder mehrere der folgenden Nachteile aufwiesen: zu hohe Viskosität, zu hoher Gehalt an Wasser, zu hoher Gehalt an Formaldehyd, zu hoher Gehalt an Ammoniak und/oder zu hoher Gesamtgehalt an Stickstoff. Zudem werden mit diesen weiteren aus dem Stand der Technik bekannten Furanharzen regelmäßig keine akzeptablen Härtingsverläufe und kein Aufbau ausreichender Festigkeit bei Einsatz in No-Bake-Verfahren erreicht.

[0061] US 2,343,972 beschreibt Harze, die durch Umsetzung von Furfurylalkohol und Formaldehyd unter Erhitzen in Gegenwart einer Säure wie Milchsäure, Ameisensäure oder Chloressigsäure erhalten werden. Konkrete Angaben zu Eigenschaften, die für Bindemittel im No-Bake-Verfahren wichtig sind, fehlen in US 2,343,972.

[0062] US 5,741,914 (und entsprechend US 5,849,858) beschreibt Harze als Bindemittel zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, die durch Umsetzung von Furfurylalkohol mit einem Überschuss an Formaldehyd in Gegenwart einer Säure mit einem pKa-Wert von etwa größer 4 erhalten werden, wobei das molare Verhältnis von Furfurylalkohol zu Formaldehyd bei mindestens 1 : 2 liegt. Ähnliche Harze sind in US 5,486,557 offenbart.

[0063] DE 21 26 800 (und entsprechend CA 1 200 336) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundgegenstandes und hierzu geeignete Bindemittel, wobei die Bindemittel hochviskose harzartige Kondensationsprodukte auf der Basis Furan-Formaldehyd sind, die mit Wasser verdünnt werden.

[0064] US 3,816,375 (und entsprechend DE 23 02 629) beschreibt teilweise vorpolymerisierte Furfurylalkohol-Aldehydbindemittel, wobei der Aldehyd Formaldehyd und/oder Furfural ist, die dort zur Bildung von Verbundstoffen verwendet werden. Wenn das für den Verbundstoff gewählte Material Glasfaser ist, wird gemäß US 3,816,375 vorzugsweise ein vorpolymerisiertes hochviskoses Furfurylalkohol-Aldehydbindemittel verwendet, das mit Furfural verdünnt wird. Ähnliches ist in US 3,594,345 (und entsprechend DE 19 27 776) offenbart.

[0065] US 2,874,148 offenbart Furfurylalkohol-Formaldehydharze, die durch Umsetzung von Furfurylalkohol mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure hergestellt wurden. Die physikalischen Eigenschaften der gemäß US 2,874,148 erhaltenen Harze hängen dabei sehr von den jeweiligen weiteren Reaktionsbedingungen ab.

[0066] Üblicherweise umfasst eine erfindungsgemäße Mischung zur Verwendung als Bindemittel im No-Bake-Verfahren keine Säure, die bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2 aufweist, vorzugsweise keine Säure, die bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2,5 aufweist. Sofern in Ausnahmefällen solche Säuren eingesetzt werden, ist ihre maximale Gesamtmenge vorzugsweise kleiner als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung. Dies gilt für alle nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Mischungen.

[0067] Üblicherweise umfasst eine erfindungsgemäße Mischung zur Verwendung als Bindemittel im No-Bake-Verfahren keine feuerfesten körnigen Stoffe. Sofern in Ausnahmefällen feuerfeste körnige Stoffe in der Mischung eingesetzt werden, ist ihre maximale Gesamtmenge vorzugsweise kleiner als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung. Dies gilt für alle nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Mischungen.

[0068] Üblicherweise ist eine erfindungsgemäße Mischung eine homogene Lösung; dies gilt für alle nachfolgend beschriebenen bevorzugten erfindungsgemäßen Mischungen.

[0069] Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäße Mischung weniger als 5 Gew.-% monomeres Furfural, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 1 Gew.-% monomeres Furfural.

[0070] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen weniger als 3 Gew.-% Polyvinylacetat, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, weiter bevorzugt sind sie frei von Polyvinylacetat.

[0071] Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäße Mischung weniger als 5 Gew.-% monomeres Furfural und weniger als 3 Gew.-% Polyvinylacetat.

[0072] Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäße Mischung weniger als 1 Gew.-% monomeres Furfural und weniger als 1 Gew.-% Polyvinylacetat.

[0073] Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäßen Mischungen als Teil des Bestandteils (b-1) die Verbindung 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF), bevorzugt in einer Menge von zumindest 2 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Bestandteils (b-1).

[0074] Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäßen Mischungen in Bestandteil (b-1) 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) in einer Menge von zumindest 1 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht einer erfindungsgemäßen Mischung.

[0075] Vorzugsweise umfasst eine erfindungsgemäße Mischung monomeren Furfurylalkohol (Bestandteil (a)) und 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) (als Teil des Bestandteils (b-1)) in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 2 bis 2 : 3, besonders bevorzugt im Bereich von 5 : 4 bis 4 : 5.

[0076] In Bestandteil (b-1) einer erfindungsgemäßen Mischung kann der Anteil an "Furanring-Einheiten" über den Furanring ermittelt werden, beispielsweise über ¹³C-NMR.

[0077] Im Falle, dass stickstoffhaltige Komponenten in Bestandteil (b-2) enthalten sind, ist deren Nachweis über den Stickstoff selbst möglich. Im Falle von Phenolverbindung als Komponente in Bestandteil (b-2) ist über den Phenolkörper ebenfalls eine Unterscheidung möglich (beispielsweise Bestimmung des Restmonomergehalts, GC-MS Analyse).

[0078] Weitere geeignete analytische Methoden sind ¹⁵N-NMR bzw. ¹³C-NMR.

[0079] Der Anteil an "Furanring"-Einheiten kann über ¹³C-NMR ermittelt werden. Der Anteil an "Furanring"-Einheiten, berechnet als Furfurylalkohol (C₅H₆O₂), in dem Umsetzungsprodukt (b-1) aus Formaldehyd mit Furfurylalkohol und optional weiteren Bestandteilen liegt vorzugsweise im Bereich von 60 bis 96 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 70 bis 95 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 75 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 75 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Bestandteils (b-1).

[0080] In Bestandteil (b-2) sind die weitere(n) Verbindung(en) des Umsetzungsproduktes mit Formaldehyd vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- organischen Verbindungen, die eine oder mehrere H₂N-Gruppen und/oder eine oder mehrere HN-Gruppen aufweisen, und
- Phenolverbindungen.

[0081] Die besonders bevorzugte organische Verbindung, die eine oder mehrere H₂N-Gruppen aufweist, ist dabei Harnstoff.

[0082] Dazu kann bzw. können die Phenolverbindung(en) unter sauren Bedingungen mit Furfurylalkohol und Formaldehyd direkt oder mit einem Furfurylalkohol/Formaldehyd Vorkondensat zur Reaktion gebracht werden.

[0083] Bei den Phenolverbindungen handelt es sich vorzugsweise um Phenolverbindungen mit 6 bis 25 C-Atomen

und/oder ein, zwei, drei oder vier direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxylgruppen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, gegebenenfalls C1-C4-Alkyl-mono- oder -disubstituierten Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen, Methylphenolen und Bisphenolen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, o-Dihydroxybenzol, m-Dihydroxybenzol (Resorcin), p-Dihydroxybenzol, 5-Methylresorcin, 5-Ethylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 1,2,3-Trihydroxybenzol, 1,3,5-Trihydroxybenzol o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und Bisphenol A. Besonders bevorzugt sind dabei Phenol, Resorcin und Bisphenol A.

[0084] Bei Bestandteil (b-2) kann es sich beispielsweise um Formaldehyd-Phenol-Harze handeln, welches bei Umsetzung Formaldehyd und Phenol und gegebenenfalls einer weiteren Komponente, die nicht Furfurylalkohol ist, unter alkalischen Bedingungen erhalten werden kann.

[0085] Es versteht sich dabei, dass der Fachmann Bestandteil (b-1) und - sofern vorhanden - Bestandteil (b-2) einer erfindungsgemäßen Mischung separat und gezielt herstellen kann. Die Bestandteile (b-1) und (b-2) können (vorzugsweise in den als bevorzugt angegebenen Mengenanteilen) zunächst miteinander vermischt und gemeinsam als Bestandteil (b) oder alternativ in getrennter Form als (b-1) und (b-2) in eine erfindungsgemäße Mischung eingebracht werden.

[0086] Es versteht sich ferner, dass der Fachmann die Bestandteile (a) bis (d) einer erfindungsgemäßen Mischung jeweils separat erhalten oder herstellen kann. Die Bestandteile (a) bis (d) können (vorzugsweise in den als bevorzugt angegebenen Mengenanteilen) nacheinander oder zeitgleich miteinander vermischt und dadurch eine erfindungsgemäße Mischung erhalten werden.

[0087] Die Reihenfolge der Bestandteile (a) bis (d) bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung spielt dabei keine nennenswerte Rolle. Vorzugsweise werden die Bestandteile (a) bis (d) bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 70 °C miteinander vermischt, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 60 °C, weiter bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 50 °C, beispielsweise bei 18 bis 25 °C.

[0088] Aus wirtschaftlichen Gründen ist es allerdings regelmäßig bevorzugt, die Bestandteile (b-1) und (b-2) in einer Reaktion unter Umsetzung von Furfurylalkohol und Formaldehyd in Gegenwart des Bestandteils (d) herzustellen, vorzugsweise in einer Eintopfreaktion. Die Reaktion wird dabei vorzugsweise so geführt, dass die Bestandteile (a) und (b) (d.h. Bestandteil (b-1) und optionaler Bestandteil (b-2)) sowie die Bestandteile (c) und (d) einer erfindungsgemäßen Mischung in den gewünschten Mengenanteilen (vorzugsweise in den als bevorzugt angegebenen Mengenanteilen) erhalten werden. In einem solchen Falle ist die nachträgliche oder separate Zugabe von monomerem Furfurylalkohol (Bestandteil (a)) nicht erforderlich. Hierzu sei auch auf das nachfolgende erfindungsgemäße Herstellverfahren verwiesen.

[0089] Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten Wasser (Bestandteil (c)). Da Wasser die Aushärtung der daraus erhältlichen Formstoffmischung jedoch verlangsamt und bei der Kondensationsreaktion während der Herstellung und ferner zusätzlich Wasser als Reaktionsprodukt bei der Aushärtung entsteht, wird der Anteil des Wassers bevorzugt gering gewählt. Vorzugsweise beträgt der Anteil des Wassers in einer erfindungsgemäßen Mischung weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 15 Gew.-%. Bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen enthalten Wasser in einer Menge im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge im Bereich von 7 bis 14 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge im Bereich von 8 bis 13 Gew.-%, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Mischung bezogen sind.

[0090] Der im Vergleich mit einer Vielzahl von Harzformulierungen aus dem Stand der Technik vergleichsweise niedrige Anteil an Wasser bewirkt über seinen positiven Einfluß auf das Aushärtungsverhalten hinaus zudem, dass unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung hergestellte Formen oder Kerne im Gießbetrieb bei Kontakt mit flüssigem Metall weniger leicht gesprengt werden. Bei höheren Wasseranteilen in Mischungen aus dem Stand der Technik werden häufig Formsprengungen beobachtet, die bei Einsatz erfindungsgemäßer Mischungen weitestgehend vermieden werden können.

[0091] Eine erfindungsgemäß bevorzugte Mischung (wie oben definiert) umfasst

(a) monomeren Furfurylalkohol, wobei die Menge an Furfurylalkohol höchstens 24,75 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 24,60 Gew.-%, und/oder

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 15 Gew.-% beträgt,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

[0092] Vorzugsweise beträgt in einer erfindungsgemäß bevorzugten Mischung die Gesamtmenge des Bestandteils

(b) 45 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

[0093] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung ist dadurch gekennzeichnet, dass Bestandteil (b) umfasst oder besteht aus

(b-1) 40 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 45 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 50 Gew.-% oder mehr, an Umsetzungsprodukten von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen, vorzugsweise einem oder mehreren weiteren Aldehyden, dabei vorzugsweise Glyoxal, und

(b-2) von Bestandteil (b-1) abweichende Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind, wobei die Menge an diesen weiteren Umsetzungsprodukten höchstens 15 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 12 Gew.-%, bevorzugt höchstens 10 Gew.-%,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

[0094] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung bei 20°C eine Viskosität von höchstens 300 mPas aufweist gemäß DIN 53019-1: 2008-09, vorzugsweise von höchstens 250 mPas, bevorzugt von höchstens 200 mPas, weiter bevorzugt von höchstens 150 mPas.

[0095] Die Viskosität wird gemäß DIN 53019-1: 2008-09, d.h. gemäß DIN 53019-1 vom September 2008, ermittelt und bezieht sich auf Messungen bei 20°C. Die Viskosität wird im Rahmen des vorliegenden Textes in der Einheit Millipascal-Sekunden (als mPas bzw. mPa*s) angegeben. Vorzugsweise wird die Viskosität nach DIN 53019-1 mit einem Rotationsviskosimeter bei 20°C bestimmt, beispielsweise mit einem Haake Rotationsviskosimeter VT 550. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung ermittelten Viskositätswerte wurden dabei unter Verwendung eines Zylinders (Spindel) SV1 und eines Messbechers (Rohr) SV gemessen. Die bei der Messung der Viskosität mit dem Rotationsviskosimeter verwendete Drehzahl betrug bei einer Viskosität der zu untersuchenden Probe von kleiner als 100 mPas bei 20°C und 800 rpm (Umdrehungen/min.); bei einer Viskosität der zu untersuchenden Probe von 100 bis 800 mPas wurde bei einer Drehzahl von 500 rpm bei 20°C gemessen.

[0096] Eine ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischung zur Verwendung als Bindemittel im No-Bake-Verfahren, ist eine Mischung umfassend

(a) monomeren Furfurylalkohol, wobei die Menge an monomerem Furfurylalkohol höchstens 25 Gew.-% beträgt,

(b) 40 Gew.-% oder mehr an Umsetzungsprodukten von Formaldehyd, wobei die Umsetzungsprodukte umfassen

(b-1) Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Furfurylalkohol und optional weiteren Bestandteilen, und

(b-2) optional Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind,

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 15 Gew.-% beträgt,

(d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert von größer oder gleich 2,5, vorzugsweise im Bereich von 2,75 bis 6, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, bei 25°C und/oder deren Salze,

wobei die Mischung einen Gehalt an freiem Formaldehyd von höchstens 0,5 Gew.-% aufweist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind,

wobei die Mischung bei 20°C eine Viskosität von höchstens 300 mPas aufweist gemäß DIN 53019-1: 2008-09, vorzugsweise von höchstens 250 mPas, bevorzugt von höchstens 200 mPas, weiter bevorzugt von höchstens 150 mPas.

[0097] Eine solche erfindungsgemäße Mischung besitzt trotz eines niedrigen Wassergehalts von höchstens 15 Gew.-% gleichzeitig eine niedrige Viskosität, was im Gießereibetrieb (nach Mischen mit Formgrundstoff) eine hervorragende Verarbeitbarkeit der resultierenden Formstoffmischung bewirkt. In eigenen Untersuchungen haben sich die bevorzugten erfindungsgemäßen Mischungen insbesondere aufgrund ihrer guten und reproduzierbaren Dosierbarkeit bei kontinuierlichen Durchlaufmischern bewährt. Hier werden in der Praxis zum Beispiel bei vorgegebenen Schneckengeometrien (Furankaltharz Anlagen) 35 t Sandmischung oder mehr in der Stunde kontinuierlich gemischt. Eine gute "Verdüsung" der erfindungsgemäßen Mischung ist hier wichtig, um eine möglichst gleichmäßige und homogene Verteilung im Formgrundstoff während der kurzen Mischzeit zu gewährleisten.

[0098] Eine solche erfindungsgemäße Mischung führt überdies zu einer guten Fließfähigkeit z.B. einer frisch hergestellten Sandmischung bei der Formfüllung. Bei der Formfüllung sollen generell Formkonturen und Hinterschnidungen gut gefüllt und verdichtet werden. Höherviskose Bindemittel neigen im Vergleich mit den bevorzugten erfindungsgemäßen Mischungen zum Stocken und schlechten Fließen der Sandmischung, so dass aufgrund einer schlechteren Verdichtung Oberflächengussfehler resultieren.

[0099] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an freiem Formaldehyd höchstens 0,4 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 0,3 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,2 Gew.-%, bezo-

gen auf die Gesamtmasse der Mischung.

[0100] Vorzugsweise werden als Bestandteil (d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert im Bereich von 2,75 bis 6 bei 25°C, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, und/oder deren Salze eingesetzt.

[0101] Organische Säuren mit einem pKa-Wert in diesen Bereichen sind besonders geeignete Kondensationskatalysatoren zur Herstellung der Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Furfurylalkohol und optional weiteren Bestandteilen des Bestandteils (b-1).

[0102] Als organische Säuren des Bestandteils (d) einer erfindungsgemäßen Mischung eignen sich unter anderem Citronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, I-Äpfelsäure, d-Weinsäure, Maleinsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure und Salicylsäure.

[0103] Bevorzugte organische Säuren des Bestandteils (d) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure, Milchsäure, Citronensäure, Phthalsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure und deren Salzen, da mit diesen Säuren besonders gute Ergebnisse im Sinne der vorliegenden Erfindung erzielt wurden, wobei mit Benzoesäure, Milchsäure bzw. Citronensäure besonders gute Ergebnisse und mit Benzoesäure die besten Ergebnisse erzielt wurden.

[0104] Die Phasenverträglichkeit von Benzoesäure in der erfindungsgemäßen Mischung hat sich in eigenen Untersuchungen als besonders gut erwiesen; es wurde keine Kristallisationsreaktion beobachtet.

[0105] Der Einsatz anderer organischer Säuren in Bestandteil (d) ist möglich, aber nicht bevorzugt. So sind z.B. Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure intensiv und in manchen Fällen überliefende Säuren. Beispielsweise zeigen Bernsteinsäure und Adipinsäure eine rasche Kristallisationsneigung. Die Anwesenheit dieser anderen organischen Säuren in einer erfindungsgemäßen Mischung ist daher nicht bevorzugt.

[0106] Vorzugsweise beträgt in einer erfindungsgemäß bevorzugten Mischung die Gesamtmenge des Bestandteils (d) 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,75 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

[0107] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung ist daher eine, in der Bestandteil (d) eine Säure oder ein Salz umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure, Milchsäure, Citronensäure, Phthalsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure und deren Salzen. Salicylsäure ist dabei etwas weniger bevorzugt, weil es die Lagerfähigkeit einer erfindungsgemäßen Mischung in manchen Fällen negativ beeinflusst und in manchen Fällen eine vergleichsweise geringe Wassermischbarkeit von mit Salicylsäure hergestellten erfindungsgemäßen Mischungen gefunden wurde.

[0108] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung ist eine, die einen Gehalt an Ammoniak von höchstens 1 Gew.-% aufweist, vorzugsweise von höchstens 0,5 Gew.-%, bevorzugt höchstens von 0,25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

[0109] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung weist einen Gesamtgehalt an Stickstoff von höchstens 4 Gew.-% auf, vorzugsweise von höchstens 3,5 Gew.-%, bevorzugt von höchstens 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung. Dies gilt insbesondere für die vorstehend als bevorzugt bezeichneten Mischungen mit einem besonders niedrigen Wassergehalt (insbesondere: höchstens 15 Gew.-%) und/oder einer besonders niedrigen Viskosität (insbesondere: bei 20°C Viskosität von höchstens 300 mPas oder noch niedriger, siehe oben).

[0110] Der Gesamtgehalt an Stickstoff kann beispielsweise mittels Elementaranalyse oder über die sogenannte Kjeldahl-Methode (gemäß DIN 16916-02, Punkt 5.6.4) ermittelt werden, wobei die Elementaranalyse zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Stickstoff einer erfindungsgemäßen Mischung bevorzugt ist.

[0111] Die im Rahmen des vorliegenden Textes ermittelten Gesamtgehalte an Stickstoff wurden mittels Elementaranalyse durch selektive CNS-Verbrennungskatalyse (CNS = Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel) bestimmt, wobei die katalytische Rohrverbrennung bei 1140°C erfolgte und Fremdgase abgetrennt wurden (Gerät: VARIO MAX CNS).

[0112] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung ist eine Mischung, deren Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer Molmasse von größer 5000 Dalton (g/mol) bei höchstens 3 Gew.-% liegt, vorzugsweise bei höchstens 1 Gew.-%, ermittelt mittels Gelpermeationschromatographie gemäß DIN 55672-1 (Februar 1995), wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung beziehen.

[0113] Die im Folgenden angegebenen Molmassen beziehen sich auf mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1 (Februar 1995) ermittelte Molmassen, wobei die Detektion vorliegend vorzugsweise mit einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 235 nm erfolgt.

[0114] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung liegt der Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer Molmasse von größer als 4000 Dalton (g/mol) bei höchstens 3 Gew.-% liegt, vorzugsweise bei höchstens 1 Gew.-%.

[0115] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung liegt der Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer Molmasse von größer als 3000 Dalton (g/mol) bei höchstens 5 Gew.-% liegt, vorzugsweise bei höchstens 2 Gew.-%.

[0116] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung umfasst Bestandteil (b-1) keine Verbindungen mit einer Molmasse von größer als 5000 Dalton, weiter bevorzugt keine Verbindungen mit einer Molmasse von größer als 4000 Dalton.

[0117] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung umfasst Bestandteil (b-1) höchstens 3 Gew.-% an Verbindungen mit einer Molmasse von größer als 3000 Dalton.

[0118] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung umfasst Bestandteil (b-1) höchstens 5 Gew.-% an Verbindungen mit einer Molmasse von größer als 2000 Dalton.

[0119] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung liegt der Molmassenmittelwert M_w (Gewichtsmittel) des Bestandteils (b-1) im Bereich von 200 bis 600 g/mol, weiter bevorzugt im Bereich von 225 bis 500 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 250 bis 450 g/mol, am meisten bevorzugt im Bereich von 300 bis 425 g/mol.

[0120] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung liegt das Verhältnis von Molmassenmittelwert M_w (Gewichtsmittel) zu Molmassenmittelwert M_n (Zahlenmittel) des Bestandteils (b-1) im Bereich von 5 : 1 bis 9 : 8, weiter bevorzugt im Bereich von 4 : 1 bis 6 : 5, besonders bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 4 : 3, insbesondere bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3 : 2.

[0121] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Mischung liegt das Verhältnis von Molmassenmittelwert M_w zu Molmassenmittelwert M_n der beiden Bestandteile (a) und (b-1) zusammen im Bereich von 5 : 1 bis 9 : 8, weiter bevorzugt im Bereich von 4 : 1 bis 6 : 5, besonders bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 4 : 3, insbesondere bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3 : 2.

[0122] Das Verhältnis von Gewichtsmittel (Molmassenmittelwert M_w) zu Zahlenmittel (Molmassenmittelwert M_n) wird auch als Polydispersität bezeichnet, die häufig bei GPC-Spektren mit D als Verhältniszahl angegeben wird. Die Polydispersität ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung. Je größer der D ist, desto breiter ist die Molmassenverteilung (eine diskrete Verbindung hat eine Polydispersität von 1).

[0123] Es wurde diesbezüglich gefunden, dass erfindungsgemäße Mischungen, in denen Bestandteil (b-1) bzw. die beiden Bestandteile (a) und (b-1) zusammen eine vorstehend als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt angegebene Polydispersität aufweisen, besonders gute Ergebnisse und Wirkungen im Sinne der vorliegenden Erfindung zeigten.

[0124] Die erfindungsgemäßen Mischungen können vorzugsweise beispielsweise einen oder mehrere Haftvermittler enthalten, vorzugsweise ein oder mehrere Silane.

[0125] Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane und Ureidosilane, wie gamma-Hydroxypropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropyl-methyl-Diethoxysilan, gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan, gamma-Glycidopropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)trimethoxysilan, N-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan.

[0126] Gamma-Aminopropylmethyldiethoxysilan (N-Aminopropylmethyldiethoxysilan) werden unter den Handelsbezeichnungen Silan 1100, Silan 1101 und Silan 1102 (technische Qualität) und AMEO T und gamma-Aminopropyltriethoxysilan (N-Aminopropyltriethoxysilan) unter Dynasilan 1505 und 1506 (technische Qualität) geführt. Ebenso geeignet sind Silane, die unter den Handelsbezeichnungen DAMO, DAMO-T und Dynasilan 1411 erhältlich sind.

[0127] Mit erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend ein oder mehrere Silane, insbesondere ein oder mehrere Silane aus der Gruppe N-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan und/oder N-Aminopropyltriethoxysilan, wurden besonders gute Ergebnisse erzielt bei der Herstellung von Gießformen bzw. -kernen, insbesondere mit N-Aminopropylmethyldiethoxysilan und/oder N-Aminopropyltriethoxysilan.

[0128] Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischung umfasst daher zusätzlich als weiteren Bestandteil

(e) einen oder mehrere Haftvermittler, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Silane, bevorzugt N-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan und/oder N-Aminopropyltriethoxysilan, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von bis zu 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

[0129] Die erfindungsgemäßen Mischungen können weitere Zusätze enthalten. So können sie beispielsweise Diole oder aliphatische Polyole als Härtingsmoderatoren enthalten, die zu einer Absenkung der Reaktivität führen. Der Anteil dieser Härtingsmoderatoren in einer erfindungsgemäßen Mischung sollte nicht zu hoch sein, da derartige Härtingsmoderatoren im ungünstigen Fall zu einer Verringerung der Festigkeit der Gießform führen können. Der Anteil an Härtingsmoderatoren beträgt daher vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

[0130] Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischung umfasst zusätzlich einen oder mehrere weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe

(f) der organischen Härtingsmoderatoren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Di-, Tri-, oder Polyole, bevorzugt aus der Gruppe der Glykole mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung,

(g) der inerten organischen Lösungsvermittler, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole R-OH, wobei R einen C1-C4 Alkylrest bedeutet, dabei vorzugsweise Ethanol, vorzugsweise

in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung,

(h) der Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und einem oder mehreren Aldehyden mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Glyoxal,

(j) der organischen Verbindungen, die eine oder mehrere H₂N-Gruppen und/oder eine oder mehrere HN-Gruppen aufweisen, vorzugsweise Harnstoff,

(k) der Phenolverbindungen, vorzugsweise der Phenolverbindungen mit 6 bis 25 C-Atomen und/oder ein, zwei, drei oder vier direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxylgruppen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, gegebenenfalls C1-C4-Alkyl-mono- oder -disubstituierten Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen, Methylphenolen und Bisphenolen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, o-Dihydroxybenzol, m-Dihydroxybenzol, p-Dihydroxybenzol, 5-Methylresorcin, 5-Ethylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 1,2,3-Trihydroxybenzol, 1,3,5-Trihydroxybenzol o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und Bisphenol A,

(m) Benzylalkohol,

(n) der Aldehyde mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Glyoxal und Gemische dieser Aldehyde, bevorzugt Glyoxal.

[0131] Bevorzugte organische Härtingsmoderatoren des Bestandteils (f) sind Glykole mit 2 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt Glykole mit 2 bis 6 C-Atomen, insbesondere bevorzugt ist Ethylenglykol, d.h. Monoethylenglykol.

[0132] Die Menge an Ethylenglykol beträgt vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Mischung.

[0133] Bevorzugte Aldehyde, die Umsetzungsprodukte mit Furfurylalkohol gemäß Bestandteil (h) einer erfindungsgemäßen Mischung bilden, sind Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Glyoxal und Gemische dieser Aldehyde, wobei Glyoxal wiederum bevorzugt ist.

[0134] Bevorzugter Aldehyd mit 2 oder mehr C-Atomen des Bestandteils (h) und/oder des Bestandteils (n) einer erfindungsgemäßen Mischung ist Glyoxal, da es nicht nur gut verfügbar und unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten vorteilhaft ist, sondern auch technische Vorteile einer erfindungsgemäßen Mischungen bewirkt. So haben beispielsweise bereits geringe Mengen an Glyoxal als Bestandteil (n) aber auch Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Glyoxal als Bestandteil (h) positiven Einfluss auf die Reaktivität einer erfindungsgemäßen Mischung.

[0135] Sofern eine erfindungsgemäße Mischung Bestandteil (n) umfasst, beträgt die Gesamtmenge des Bestandteils (n) vorzugsweise höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

[0136] Bevorzugte Phenolverbindungen des Bestandteils (k) einer erfindungsgemäßen Mischung Phenolverbindungen mit 6 bis 25 C-Atomen und ein, zwei, drei oder vier direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxylgruppen. Weiter bevorzugte Phenolverbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, gegebenenfalls C1-C4-Alkyl-mono- oder -disubstituierten Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen, Methylphenolen und Bisphenolen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, o-Dihydroxybenzol, m-Dihydroxybenzol (Resorcin), p-Dihydroxybenzol, 5-Methylresorcin, 5-Ethylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 1,2,3-Trihydroxybenzol, 1,3,5-Trihydroxybenzol o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan), wobei Phenol, Resorcin und/oder Bisphenol A wiederum besonders bevorzugt sind.

[0137] Bestandteil (k) umfasst oder besteht vorzugsweise aus Phenol, Resorcin und/oder Bisphenol A, da insbesondere diese freien Phenole eine hohe Affinität zur Umsetzung mit Formaldehyd zeigten und rasch mit gegebenenfalls noch vorhandenem Formaldehyd abreagieren, wodurch die Emission, insbesondere an Formaldehyd, weiter reduziert werden kann, insbesondere während des Härtingsprozesses.

[0138] Bisphenol A ist in diesem Zusammenhang besonders vorteilhaft, da es - vermutlich wegen seines Diphenylmethan-Gerüsts - nach der Härtung einer erfindungsgemäßen Mischung als Bestandteil eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches zu einer höheren Festigkeit der erhaltenen Formen und Kerne führt. Zudem wird eine höhere Thermostabilität, insbesondere während des Gießprozesses, beobachtet, wodurch ein weiterer positiver Effekt hinsichtlich der Emission erreicht werden kann.

[0139] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung kann zusätzlich Benzylalkohol als Bestandteil (m) umfassen, vorzugsweise in einer Menge von höchstens 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

[0140] Der Zusatz von Benzylalkohol, welches in einer erfindungsgemäßen Mischung als Bestandteil (m) hauptsächlich als Lösungsmittel dient, verbessert die gewünschten Eigenschaften einer erfindungsgemäßen Mischung noch weiter.

[0141] Der Vorteil liegt unter anderem in der sehr guten Verträglichkeit mit den übrigen Bestandteilen einer erfindungs-

gemäßen Mischung. Ferner wurde gefunden, dass eine Absenkung der Viskosität, d.h. auch des Viskositätswertes, erfolgt und darüberhinaus die Lagerstabilität einer erfindungsgemäßen Mischung weiter verbessert wird.

[0142] Dazu wird bei Einsatz von Benzylalkohol im Vergleich zu niedrigeren Alkoholen (insbesondere 1-Alkanolen mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol), der Flammpunkt einer erfindungsgemäßen Mischung erhöht und gleichzeitig der Geruch verringert. Zudem kann bei niedrigeren Alkoholen, je nach Einsatzmenge, die kalte Aushärtung unerwünscht stark verzögert werden, was bei Benzylalkohol lediglich in geringerem Ausmaße zu beobachten ist. Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung weist bei 25°C einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10 auf, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 9,5.

[0143] Eine erfindungsgemäße Mischung weist bei 25°C bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 7 oder im Bereich von 8 bis 9,5 auf.

[0144] Die bevorzugt eingestellten pH-Werte einer erfindungsgemäßen Mischung, bei der es sich üblicherweise um eine Lösung handelt, bewirken eine hervorragende Lagerstabilität.

[0145] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung ist eine lagerstabile Mischung, die vorzugsweise eine Lagerstabilität von mindestens 3 Monaten bei 20°C aufweist, wobei während des Lagerungszeitraumes bevorzugt

- der Viskositätswert der Mischung bei 20°C, gemessen gemäß DIN 53019-1: 2008-09, höchstens um 80% steigt, vorzugsweise höchstens um 70%, bevorzugt höchstens um 60%, besonders bevorzugt höchstens um 50%, und dabei vorzugsweise 300 mPas, bevorzugt 250 mPas, weiter bevorzugt 200 mPas, besonders bevorzugt 150 mPas nicht überschreitet, und

- der Gewichtsanteil des Bestandteils (a) um höchstens 10%, vorzugsweise um höchstens 5%, abnimmt, bezogen auf die Ausgangsmenge an monomerem Furfurylalkohol zu Beginn des Lagerungszeitraumes.

[0146] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung umfasst oder besteht aus:

(a) monomerem Furfurylalkohol, wobei die Menge an monomerem Furfurylalkohol höchstens 25 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 24,75 Gew.-%,

(b) 40 Gew.-% oder mehr an Umsetzungsprodukten von Formaldehyd, wobei die Umsetzungsprodukte umfassen

(b-1) 40 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 45 Gew.-% oder mehr, an Umsetzungsprodukten von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen, vorzugsweise einem oder mehreren weiteren Aldehyden, dabei vorzugsweise Glyoxal, und

(b-2) von Bestandteil (b-1) abweichende Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind, wobei die Menge an diesen weiteren Umsetzungsprodukten höchstens 12 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%,

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 15 Gew.-% beträgt,

(d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert im Bereich von 2,75 bis 6, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, bei 25°C und/oder deren Salze, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0,75 bis 5 Gew.-%,

(e) einen oder mehrere Haftvermittler aus der Gruppe der Silane, bevorzugt N-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan und/oder N-Aminopropyltriethoxysilan, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von bis zu 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%,

(f) einen oder mehrere organische Härtingsmoderatoren aus der Gruppe der Glykole mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%,

(g) ein oder mehrere inerte organische Lösungsvermittler, ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole R-OH, wobei R einen C1-C4 Alkylrest bedeutet, dabei vorzugsweise Ethanol,

(h) optional ein oder mehrere Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und einem oder mehreren Aldehyden mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Glyoxal,

(j) optional eine oder mehrere organische Verbindungen, die eine oder mehrere H₂N-Gruppen und/oder eine oder

mehrere HN-Gruppen aufweisen, vorzugsweise Harnstoff,

(k) optional eine oder mehrere Phenolverbindungen, vorzugsweise Phenolverbindungen mit 6 bis 25 C-Atomen und/oder ein, zwei, drei oder vier direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxylgruppen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, gegebenenfalls C1-C4-Alkyl-mono- oder -disubstituierten Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen, Methylphenolen und Bisphenolen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, o-Dihydroxybenzol, m-Dihydroxybenzol, p-Dihydroxybenzol, 5-Methylresorcin, 5-Ethylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 1,2,3-Trihydroxybenzol, 1,3,5-Trihydroxybenzol o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und Bisphenol A,

(n) optional Glyoxal,

sowie optional freien Formaldehyd in einer Menge von höchstens 0,5 Gew.-%,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

[0147] Eine weiter bevorzugte erfindungsgemäße Mischung umfasst oder besteht aus:

(a) monomerem Furfurylalkohol, wobei die Menge an monomerem Furfurylalkohol höchstens 24,75 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 24,60 Gew.-%,

(b) 45 Gew.-% oder mehr an Umsetzungsprodukten von Formaldehyd, wobei die Umsetzungsprodukte umfassen

(b-1) 45 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 50 Gew.-% oder mehr, an Umsetzungsprodukten von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen, vorzugsweise einem oder mehreren weiteren Aldehyden, dabei vorzugsweise Glyoxal, und

(b-2) von Bestandteil (b-1) abweichende Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind, wobei die Menge an diesen weiteren Umsetzungsprodukten höchstens 12 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%,

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 15 Gew.-% beträgt, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%,

(d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert im Bereich von 3 bis 5 bei 25°C und/oder deren Salze, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-%,

(e) einen oder mehrere Haftvermittler aus der Gruppe der Silane, bevorzugt N-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan und/oder N-Aminopropyltriethoxysilan, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1 Gew.-%,

(f) Ethylenglycol in einer Menge von höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-%,

(g) Ethanol in einer Menge von höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 4,5 Gew.-%,

(h) optional ein oder mehrere Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und einem oder mehreren Aldehyden mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Glyoxal,

(n) optional Glyoxal,

sowie entweder Bestandteil (j) oder Bestandteil (k)

(j) eine oder mehrere organische Verbindungen, die eine oder mehrere H₂N-Gruppen und/oder eine oder mehrere HN-Gruppen aufweisen, vorzugsweise Harnstoff,

(k) optional eine oder mehrere Phenolverbindungen, vorzugsweise Phenolverbindungen mit 6 bis 25 C-Atomen und/oder ein, zwei, drei oder vier direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxylgruppen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, gegebenenfalls C1-C4-Alkyl-mono- oder -disubstituierten Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen, Methylphenolen und Bisphenolen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, o-Dihydroxybenzol, m-Dihydroxybenzol, p-Dihydroxybenzol, 5-Methylresorcin,

5-Ethylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 1,2,3-Trihydroxybenzol, 1,3,5-Trihydroxybenzol o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und Bisphenol A,

sowie optional freien Formaldehyd in einer Menge von höchstens 0,5 Gew.-%,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

[0148] Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischung umfasst oder besteht aus:

(a) monomerem Furfurylalkohol, wobei die Menge an monomerem Furfurylalkohol höchstens 24,60 Gew.-% beträgt,

(b) 45 Gew.-% oder mehr an Umsetzungsprodukten von Formaldehyd, wobei die Umsetzungsprodukte umfassen

(b-1) 45 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 50 Gew.-% oder mehr, an Umsetzungsprodukten von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen, vorzugsweise einem oder mehreren weiteren Aldehyden, dabei vorzugsweise Glyoxal, und

(b-2) von Bestandteil (b-1) abweichende Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind, wobei die Menge an diesen weiteren Umsetzungsprodukten höchstens 12 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%,

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 15 Gew.-% beträgt, vorzugsweise in einer Menge von 7 bis 14 Gew.-%,

(d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert im Bereich von 3 bis 5 bei 25°C und/oder deren Salze in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-%, wobei die organische Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure, Milchsäure und Citronensäure,

(e) N-Aminopropylmethyldiethoxysilan und/oder N-Aminopropyltriethoxysilan, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1 Gew.-%,

(f) Ethylenglycol in einer Menge von höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-%,

(g) Ethanol in einer Menge von höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 4,5 Gew.-%,

(h) optional ein oder mehrere Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und einem oder mehreren Aldehyden mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Glyoxal,

(n) optional Glyoxal,

sowie entweder Bestandteil (j) oder Bestandteil (k)

(j) Harnstoff,

(k) Phenol, Resorcin und/oder Bisphenol A,

sowie optional freien Formaldehyd in einer Menge von höchstens 0,5 Gew.-%,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

[0149] Die Erfindung betrifft ferner ein Reaktionsgemisch, umfassend

(i) eine erfindungsgemäße Mischung, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen,

(ii) eine Säure, wobei die Säure bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2 aufweist, vorzugsweise von kleiner als 1,5, bevorzugt von kleiner als 1.

[0150] Hierbei weist das Reaktionsgemisch vorzugsweise einen Gehalt an freiem Formaldehyd von höchstens 0,4 Gew.-% auf, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches bezogen sind abzüglich der Gesamtmasse an feuerfesten körnigen Stoffen im Reaktionsgemisch.

[0151] Bestandteil (ii) wird auch als Säurehärter bezeichnet. Der Säurehärter erlaubt die Härtung einer erfindungsgemäßen Mischung bei niedrigen Temperaturen, typischerweise bei Umgebungstemperatur. Die eingesetzte Menge an

Bestandteil (ii) ist vorzugsweise so bemessen, dass eine Härtung der erfindungsgemäßen Mischung bereits bei niedrigen Temperaturen, typischerweise bei Umgebungstemperatur, insbesondere bei 25°C, resultiert.

[0152] Vorzugsweise ist die eingesetzte Gesamtmenge an Säure mit einem pKa von kleiner als 2 bei 25°C so bemessen, dass der pH-Wert des resultierenden Reaktionsgemisches kleiner ist als 3, bevorzugt sogar kleiner als 1. Der Säurehärter bewirkt dann vorteilhafterweise eine Härtung der erfindungsgemäßen Mischung bereits bei 25°C.

[0153] Bestandteil (ii) eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches umfasst vorzugsweise oder besteht vorzugsweise aus organischen Sulfonsäuren. Dabei sind neben aromatischen Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäuren, Xylolsulfonsäuren oder Cumolsulfonsäure [2(oder 4)-(Isopropyl)-benzolsulfonsäure], auch Methansulfonsäure und Ethansulfonsäure bevorzugt. Die organischen Sulfonsäuren sind gut verfügbar und weisen eine ausreichend hohe Säurestärke auf, um die gewünschte Härtung einer erfindungsgemäßen Mischung im No-Bake-Verfahren zu erreichen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden die besten Ergebnisse mit p-Toluolsulfonsäure erzielt.

[0154] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Reaktionsgemisch, wobei die Säure der Komponente (ii) ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Säuren, vorzugsweise der organischen Sulfonsäuren, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäuren, Xylolsulfonsäuren, Cumolsulfonsäure [2(oder 4)-(Isopropyl)-benzolsulfonsäure] und Methansulfonsäure, insbesondere bevorzugt ist p-Toluolsulfonsäure.

[0155] Vorzugsweise umfasst das Reaktionsgemisch (i) keine Schwefelsäure oder (ii) Schwefelsäure in einer Menge von höchstens 1 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.-%, wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches abzüglich der Gesamtmasse an (optional vorhandenen) feuerfesten körnigen Stoffen im Reaktionsgemisch. Vorzugsweise umfasst das Reaktionsgemisch keine Phosphorsäure und keine Salzsäure; besonders bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Reaktionsgemisch überhaupt keine Mineralsäuren. Im Falle der Schwefelsäure ist die Stärke der Säure in manchen Fällen problematisch. Erfahrungsgemäß zeigen Bindemittel, welche nur mit Schwefelsäure gehärtet werden ein "spontan" erzeugtes Polymer Netzwerk mit zwangsläufig mehr Fehlstellen. Darüber hinaus führt der stoffbedingte höhere Schwefelanteil dazu, dass eine massive Aufschwefelung des Kreislaufsandes erfolgt. Eine solche massive Aufschwefelung erzeugt Guss- und Gefügefehler und riecht zudem extrem unangenehm (fauliger Geruch). Es hat sich gezeigt, dass der Schwefel aus der Schwefelsäure während des Prozesses zu schwefelhaltigen Verbindungen reduziert wird, die im Formsandkreis bleiben.

[0156] Aromatische Sulfonsäuren sind hingegen sehr gut harzmischbar (besitzen eine gute Phasenverträglichkeit). Die ablaufende Härtung ist im Vergleich zu Schwefelsäure, geordneter, homogener, vollständiger und auch besser steuerbar. Darüber hinaus verdampft ein Teil des organisch gebundenen Schwefels beim Gießvorgang als SO₂ aus dem Formstoff heraus. Hierdurch ist eine geringere Aufschwefelung zu beobachten. Beim Handling sind die weniger korrosiv wirkenden Sulfonsäuren im Vergleich mit Schwefelsäure ebenfalls positiv zu bewerten (die Standzeit der Werkzeuge wird positiv beeinflusst).

[0157] Vorzugsweise wird in einem erfindungsgemäßen Reaktionsgemisch Säure mit einem pKa von kleiner als 2 bei 25°C in einer Gesamtmenge im Bereich von 10 bis 80 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt von 15 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse an Formaldehyd und den Bestandteilen (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (j), (k) und (n) der erfindungsgemäßen Mischung (Bestandteil (i)).

[0158] Vorzugsweise liegt der Gesamtanteil an Säure bzw. Säuren mit einem pKa kleiner als 2 bei 25°C in einem erfindungsgemäßen Reaktionsgemisch im Bereich von 9 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 13 bis 41 Gew.-%, bevorzugt von 16 bis 38 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 33 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches abzüglich der Gesamtmasse an eventuell vorhandenen feuerfesten körnigen Stoffen.

[0159] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Reaktionsgemisch, welches zusätzlich umfasst

(iii) einen oder mehrere feuerfeste körnige Stoffe, vorzugsweise Sand, bevorzugt in einer Menge von 80 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches.

[0160] Wenn ein erfindungsgemäßes Reaktionsgemisch neben einer erfindungsgemäßen Mischung (Bestandteil (i)) einen Säurehärter (Bestandteil (ii)) und einen feuerfesten körnigen Stoff (Bestandteil (iii)) umfasst, liegt eine Formstoffmischung vor.

[0161] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Reaktionsgemische, die nicht Schwefeldioxid umfassen oder kein Peroxid (insbesondere Methylethylketonperoxid) umfassen, vorzugsweise solche, die weder Schwefeldioxid noch ein Peroxid (insbesondere Methylethylketonperoxid) umfassen.

[0162] Feuerfeste Formgrundstoffe, die unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches im No-Bake-Verfahren verfestigt wurden, lassen sich sehr gut wieder aufarbeiten. Dies gilt insbesondere für Sand.

[0163] Bevorzugt umfasst ein erfindungsgemäßes Reaktionsgemisch Sand, vorzugsweise mit einer Korngröße im Bereich von 0,063 bis 2 mm, bevorzugt mit einer Korngröße im Bereich von 0,1 bis 1 mm.

[0164] Ein erfindungsgemäßes Reaktionsgemisch umfasst bevorzugt 80 Gew.-% oder mehr des Bestandteils (iii), bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches (d.h. der Formstoffmi-

schung).

[0165] Vorzugsweise umfasst oder besteht Bestandteil (iii) aus Sand, dabei bevorzugt Aluminiumsilikatsand, Feldspatsand und/oder Quarzsand. Besonders bevorzugt umfasst Bestandteil (iii) Quarzsand, weiter bevorzugt besteht Bestandteil (iii) aus Quarzsand.

[0166] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten bzw. besonders bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen, mit folgendem Schritt:

(S-1) Umsetzen von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen in Gegenwart einer oder mehrerer organischer Säuren mit einem pKa-Wert von größer oder gleich 2,5, vorzugsweise im Bereich von 2,75 bis 6, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, bei 25°C und/oder deren Salze,

wobei das Molverhältnis der insgesamt eingesetzten Menge an Furfurylalkohol zu der insgesamt eingesetzten Menge an Formaldehyd größer oder gleich 1 ist, vorzugsweise im Bereich von 5 : 1 bis 1,1 : 1 liegt, bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 1,25 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3 : 2.

[0167] Formaldehyd kann sowohl in monomerer Form eingesetzt werden, beispielsweise in Form einer Formalinlösung, als auch in Form seiner Polymeren, wie Trioxan oder Paraformaldehyd, wobei erfindungsgemäß die Verwendung von Paraformaldehyd bevorzugt ist.

[0168] Neben Formaldehyd können zusätzlich auch andere Aldehyde verwendet werden. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Glyoxal und Gemische dieser Aldehyde.

[0169] Besonders bevorzugte organische Säuren mit einem pKa-Wert im Bereich von 3 bis 5 bei 25°C sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure, Milchsäure, Citronensäure, Phthalsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure und Salicylsäure, wobei Benzoesäure, Milchsäure, und Citronensäure weiter bevorzugt sind, am meisten bevorzugt ist Benzoesäure.

[0170] Dabei wird vorzugsweise in Schritt (S-1) ein pH-Wert eingestellt im Bereich von 2,8 bis 5, bevorzugt im Bereich von 3,5 bis 4,5, jeweils gemessen bei 20°C.

[0171] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt Schritt (S-1) bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 160°C, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150°C.

[0172] Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren umfasst folgende weiteren Schritte:

(S-2) Temperieren des aus Schritt (S-1) resultierenden (ersten) Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 90 °C, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 80 °C,

(S-3) gegebenenfalls Einstellen des gewünschten pH-Wertes mit einer anorganischen Base, vorzugsweise mit einem Alkalimetallhydroxid, dabei vorzugsweise NaOH und/oder KOH,

(S-4) Zugabe einer oder mehrerer Verbindungen, die mit gegebenenfalls noch vorhandenem Formaldehyd reagieren können (bzw. Zugabe einer oder mehrerer Verbindungen zur Umsetzung mit gegebenenfalls noch vorhandenem Formaldehyd), wobei diese Verbindungen vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der organischen Verbindungen mit einer oder mehreren H₂N- und/oder HN-Gruppen und/oder der Gruppe der Phenolverbindungen,

(S-5) Temperieren des aus den vorhergehenden Schritten resultierenden Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50 °C, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 40 °C,

(S-6) gegebenenfalls Zugabe weiterer Bestandteile, vorzugsweise einen, mehrere oder sämtliche der Bestandteile (e), (f), (g), (h), (j), (k), (m) und (n) wie oben für eine erfindungsgemäße Mischung definiert, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen.

[0173] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die insgesamt eingesetzte Menge an Furfurylalkohol zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 55 Gew.-%, und bevorzugt im Bereich von 60 bis 75 Gew.-% liegt, weiter bevorzugt im Bereich von 62 bis 72 Gew.-%, wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmasse der resultierenden erfindungsgemäßen Mischung.

[0174] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mischung (wie oben definiert), vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen, ist eine Mischung herstellbar nach einem erfindungsgemäßen Verfahren, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen.

[0175] Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Herstellen einer Gießform oder eines Kerns, vorzugsweise einer No-Bake-Gießform oder eines No-Bake-Kerns zur Herstellung von Metallkörpern, umfassend den Schritt:

- Härten, vorzugsweise säurekatalysiertes Härten, einer erfindungsgemäßen Mischung, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen,

oder

- Härten eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen,

wobei das Härten vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 60°C erfolgt, bevorzugt im Bereich von 0 bis 50 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 30 °C.

[0176] In einer bevorzugten Ausgestaltung zur Durchführung des No-Bake-Verfahrens wird der erfindungsgemäße feuerfeste Formgrundstoff (Bestandteil (iii) eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches) zunächst mit dem Säurehärter (Bestandteil (ii) eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches) belegt. Anschließend wird das Bindemittel (d.h. eine erfindungsgemäße Mischung; Bestandteil (i) eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches) 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 Säurehärter gleichmäßig in der Formstoffmischung verteilt sind, erfolgt auch bei großen Formkörpern die Aushärtung weitgehend gleichmäßig.

[0177] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt das Härten vorzugsweise in Abwesenheit von Schwefeldioxid. Vorzugsweise wird zum Härten einer erfindungsgemäßen Mischung ein erfindungsgemäßes Reaktionsgemisch hergestellt, das dann ohne Weiteres aushärtet. Es gelten insoweit die Ausführungen zum erfindungsgemäßen Reaktionsgemisch entsprechend für das erfindungsgemäße Verfahren.

[0178] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Kernen und Formen für die Gießereiindustrie wird eine vorzugsweise Formstoffmischung verwendet, die sich insbesondere für die Herstellung großer Gießformen und -kerne eignet, wobei diese Gießformen und -kerne beim Abguss eine verminderte Emission schadhafter Verbindungen zeigen.

[0179] Die Erfindung betrifft auch eine Gießform oder einen Kern zur Herstellung von Metallkörpern, erhältlich durch Härten eines erfindungsgemäßen Reaktionsgemisches, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen.

[0180] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen, als kalthärtendes Bindemittel, vorzugsweise als No-Bake-Bindemittel im Gießereiwesen, insbesondere bei der Herstellung von Metallkörpern mittels eines Gießverfahrens, wobei die Härtung des Bindemittels vorzugsweise ohne Einsatz von gasförmigem Schwefeldioxid erfolgt.

[0181] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung oder eines Reaktionsgemisches, vorzugsweise jeweils in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen, in einem No-Bake-Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern, vorzugsweise in einem No-Bake-Verfahren, bei dem kein gasförmiges Schwefeldioxid zur Härtung eingesetzt wird, vorzugsweise in einem No-Bake-Verfahren ohne Begasungsschritt.

[0182] Die Erfindung betrifft ferner ein Kit, umfassend

- als eine erste Komponente eine erfindungsgemäße Mischung, vorzugsweise in einer der als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltungen,
- als eine zweite Komponente eine wässrige Lösung einer Säure, wobei die Säure bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2 aufweist.

[0183] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

[0184] Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht. Verwendete Abkürzungen: FA = Furfurylalkohol, BI = Bewertungsindex.

[0185] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die chemischen und physikalischen Parameter der Harze gegenüber gestellt. Die angegebenen Werte entsprechen Durchschnittswerten, die typisch für das jeweilige Bindemittel sind.

[0186] Die nicht erfindungsgemäßen No-Bake-Bindemittel mit den Bezeichnungen "KH-Ref1" und "KH-Ref2" sind kommerziell verfügbare Produkte.

Tabelle 1:

	KH-Ref1 (nicht erfindungsgemäß)	KH-Y (erfindungsgemäß)	KH-Ref2 (nicht erfindungsgemäß)
Gesamtmenge an eingesetztem FA	87 Gew.-%	67 Gew.-%	75 Gew.-%
Gehalt an monomerem FA	87 Gew.-%	24,5 Gew.-%	63 Gew.-%
Gesamt-Stickstoffgehalt	1,05 Gew.-%	2,85 Gew.-%	3,5 Gew.-%
Wassergehalt	10 Gew.-%	11 Gew.-%	10 Gew.-%
freier Formaldehyd	0,15 Gew.-%	0,15 Gew.-%	0,06 Gew.-%
Dichte bei 20°C	1,130 g/cm ³	1,185 g/cm ³	1,160 g/cm ³
Dyn. Viskosität bei 20°C	10 mPa*s	65 mPa*s	20 mPa*s
Aussehen	hellbraun, trübe	dunkelbraun, klar	dunkelbraun, klar

[0187] Das vorliegend zu Vergleichszwecken ebenfalls untersuchte, nicht erfindungsgemäße No-Bake-Bindemittel KH-Ref2 hatte folgende Zusammensetzung:

Kaltharz TN-X	56,0 Gew.-%
Gehalt an monomerem FA	41,3 Gew.-%
Wasser	2,5 Gew.-%
N-Aminopropylmethyldiethoxysilan	0,2 Gew.-%

[0188] Diese Bestandteile des No-Bake-Bindemittels KH-Ref2 wurden unter Rühren in einen Reaktor eingebracht und die Bestandteile 15 Minuten gemischt.

Herstellung des Kaltharzes TN-X:

[0189] Furfurylalkohol (60,30 Gew.-%), Paraformaldehyd 91 %ig (15,88 Gew.-%), Ameisensäure 85%ig (0,60 Gew.-%), Harnstoff (12,59 Gew.-%), Wasser (3,56 Gew.-%), Ethanol (4,95 Gew.-%), Ammoniak 25%ig in Wasser (2,12 Gew.-%).

[0190] Während des gesamten Verfahrens wird der Reaktorinhalt gerührt. In einem Reaktor werden 489,9 kg Furfurylalkohol, 63,0 kg Harnstoff, 158,8 kg Paraformaldehyd 91 %ig, 35,6 kg Wasser und 49,5 kg Ethanol vorgelegt und intensiv vermischt. Anschließend werden 4,8 kg Ameisensäure 85%ig zugegeben und die resultierende Mischung auf 90 °C aufgeheizt. In zeitlichen Abständen von jeweils etwa 30 Minuten werden weitere 62,9 kg Harnstoff bei 90 °C portionsweise zugegeben. Anschließend wird diese Reaktionsmischung etwas abgekühlt und es werden 113,1 kg Furfurylalkohol zugegeben. Nach weiterem Abkühlen auf 50 °C wird zuletzt ein pH-Wert im Bereich von 8,1 bis 8,8 eingestellt mittels Zugabe von Ammoniak 25%ig in Wasser. Das so erhaltene Produkt ist vorliegend als nicht erfindungsgemäße Mischung TN-X bezeichnet.

[0191] Daten des Kaltharzes TN-X : Wassergehalt: 13,5 Gew.-%, Gesamtgehalt an Stickstoff: 6,2 Gew.-%, Gehalt an Formaldehyd: 0,1 Gew.-%, Viskosität bei 20 °C: 95 mPas.

Herstellung des erfindungsgemäßen No-Bake-Bindemittels KH-Y:

[0192] Furfurylalkohol (66,98 Gew.-%), Paraformaldehyd 91 %ig (12,38 Gew.-%), Benzoesäure (1,56 Gew.-%), Harnstoff (6,07 Gew.-%), Wasser (6,94 Gew.-%), Ethanol (2,98 Gew.-%), Monoethylenglykol (1,99 Gew.-%), N-Aminopropyltriethoxysilan (Dynasilan 1506) (0,40 Gew.-%) Natronlauge 33%ig in Wasser (0,70 Gew.-%).

[0193] Während des gesamten Verfahrens wird der Reaktorinhalt gerührt. In einem Reaktor werden 223,2 kg Furfurylalkohol und 5,2 kg Benzoesäure intensiv vermischt (pH-Wert: 3,7 - 4,2) und danach 123,8 kg Paraformaldehyd zugegeben. Anschließend wird innerhalb von 30 - 60 Minuten auf 100 bis 110°C geheizt und diese Temperatur für 60 Minuten gehalten. Bei dieser Temperatur werden in zeitlichem Abstand zwei weitere Portionen an Furfurylalkohol und Benzoesäure zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Anschließend wird die Temperatur auf etwa 135°C erhöht und das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt (Dauer: 3 bis 5 Stunden, die Rückflusstemperatur fällt dabei langsam und kontinuierlich auf ca. 125°C ab). Dann wird das resultierende Reaktionsgemisch zügig abgekühlt, 60,7 kg Harnstoff

zugegeben und weiter abgekühlt. Bei einer Temperatur von 60°C werden 4,0 kg Natronlauge (33% in Wasser) zugegeben, wobei ein pH-Wert im Bereich von 5,5 - 6,0 (gemessen bei 20°C) eingestellt wird. Nach dem weiteren Abkühlen des Reaktionsgemisches auf etwa 30°C werden 69,4 kg Wasser, 29,8 kg Ethanol und 19,9 kg Monoethylenglykol und 4,0 kg Dynasilan 1506 zugegeben und vermischt. Gegebenenfalls wird zuletzt mit maximal 3,0 kg Natronlauge (33% in Wasser) der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 5,5 - 6,5 eingestellt. Das so erhaltene Produkt ist vorliegend als erfindungsgemäße Mischung KH-Y bezeichnet.

Biegefestigkeiten und Abbindeverhalten

[0194] Die jeweiligen Biegefestigkeitswerte wurden gemäß VDG-Merkblatt P 72 (Oktober 1999) ("Prüfung von kalt-härtenden, kunstharzgebundenen feuchten Formstoffen mit Härterzusatz") ermittelt.

[0195] Die Herstellung der Formstoffmischung erfolgte in einem Labormischer (BOSCH). Dazu wurden zu 100 Gewichtsteilen Quarzsand H32 (Quarzwerke Frechen) zunächst jeweils die in Tabelle 2 angegebenen Gewichtsteile Säurehärter zugegeben und für 30 Sekunden gemischt. Anschließend wurden die in Tabelle 2 angegebenen Gewichtsteile Bindemittel zugegeben und für weitere 45 Sekunden nachgemischt. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur (18 - 22°C) und einer relativen Luftfeuchtigkeit (RLF) von 20 - 55% hergestellt. Die Sandtemperatur betrug 18 - 22°C.

[0196] Anschließend wurde die Formstoffmischung von Hand in die Prüfriegelform eingebracht und mit einer Handplatte verdichtet.

[0197] Als Prüfkörper wurden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 220 mm x 22,36 mm x 22,36 mm, sogenannte Georg-Fischer-Prüfriegel, hergestellt.

[0198] Zur Ermittlung der Durchhärtungszeit wird die Formstoffmischung in einer Form (Becher), 80 mm Höhe und 80 mm Durchmesser, mit einer Handplatte verdichtet. Die Oberfläche wird in bestimmten Zeitabständen mit einem Prüfnagel überprüft. Wenn der Prüfnagel nicht mehr in die Kernoberfläche eindringt, ist die Durchhärtungszeit gegeben.

[0199] Zur Ermittlung der Verarbeitungs- und Aushärtezeit der Formstoffmischung wurde anhand eines Georg-Fischer-Prüfriegels, mit dem Prüfstift gemäß VDG P 72, das Abbindeverhalten beobachtet.

[0200] Die jeweiligen Biegefestigkeitswerte wurden gemäß oben genanntem VDG-Merkblatt P 72 ermittelt. 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.

[0201] Die Biegefestigkeiten wurden nach einer Stunde, nach zwei Stunden, nach vier Stunden und nach 24 h nach der Herstellung der zu prüfenden Formstoffmischung (Lagerung der Kerne nach Entformen, jeweils bei Raumtemperatur 18-22°C, RLF 20-55%).

[0202] Es wurden Versuchsreihen mit dem No-Bake-Bindemittel KH-Ref2 (nicht erfindungsgemäß) und zwei Versuchsreihen mit dem No-Bake-Bindemittel KH-Y (erfindungsgemäß), jeweils mit zwei unterschiedlichen Gewichtsteilen an durchgeführt.

[0203] Die Ergebnisse der jeweiligen Festigkeitsprüfung sind in Tabelle 2 (Tabelle 2a und 2b) als Mittelwert von zwei Messungen zusammengefasst.

[0204] In der ersten Versuchsreihe wurde jeweils separat 1 Gewichtsteil (entsprechend 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Sand) No-Bake-Bindemittel KH-Ref2 (nicht erfindungsgemäß) und KH-Y (erfindungsgemäß) mit 0,5 Gewichtsteilen einer 65 Gew.-%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser (entsprechend 0,325 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäure) zu einer Formstoffmischung verarbeitet.

[0205] In der zweiten Versuchsreihe wurde jeweils separat 1 Gewichtsteil (entsprechend 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Sand) No-Bake-Bindemittel KH-Ref2 (nicht erfindungsgemäß) und KH-Y (erfindungsgemäß) mit 0,4 Gewichtsteilen einer 65 Gew.-%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser (entsprechend 0,26 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäure) zu einer Formstoffmischung verarbeitet.

Verwendete Abkürzungen:

[0206] VE = Verarbeitungszeit in Minuten

AH = Aushärtezeit in Minuten (100 g)

DU = Durchhärtungszeit in Minuten

VISC = Viskosität in mPas bei 20°C

BF1, BF2, BF4, BF24 = Biegefestigkeit nach 1, 2, 4 bzw. 24 Stunden (Angaben jeweils in N/cm²)

EP 3 495 073 A2

Tabelle 2a: Abbindeverhalten und Biegefestigkeiten bei Verwendung von 0,325 Gewichtsteilen des Säurehärters p-Toluolsulfonsäure

Bindemittel	VE	AH	DU	BF1	BF2	BF4	BF24
KH-Ref2	16	24	42	180	400	430	500
KH-Y	15	23	41	160	350	450	570

Tabelle 2b: Abbindeverhalten und Biegefestigkeiten bei Verwendung von 0,26 Gewichtsteilen des Säurehärters p-Toluolsulfonsäure

Bindemittel	VE	AH	DU	BF1	BF2	BF4	BF24
KH-Ref2	25	35	63	140	335	360	460
KH-Y	24	33	68	85	310	335	435

Emissionsmessungen beim Mischen, Füllen, und Verdichten und Gussergebnis

[0207] Die in Tabelle 3 beschriebenen Formstoffmischungen wurden zu Gießformen verarbeitet und ein Eisen- bzw. Stahlguss mit beiden Gießformen durchgeführt. Die gemessenen Schadstoffemissionen beim Mischen, Füllen, und Verdichten sind in Tabelle 4 dargestellt. Das Gussergebnis war in beiden Fällen fehlerfrei.

Tabelle 3: Zusammensetzung von Formstoffmischungen

	Formstoffmischung 1 (nicht erfindungsgemäß)	Formstoffmischung 2 (erfindungsgemäß)
No-Bake Regenerat	100 Gew.-teile	100 Gew.-teile
p-Toluolsulfonsäure (65% in Wasser)	0,3 Gew.-teile	0,3 Gew.-teile
KH-Y (erfindungsgemäß)		1,0 Gew.-teile
KH-Ref1 (nicht erfindungsgemäß)	1,0 Gew.-teile	

Tabelle 4: Ergebnisse der Messung der Schadstoffemissionen beim Mischen, Füllen, und Verdichten

	Formstoffmischung 1 (nicht erfindungsgemäß)	Formstoffmischung 2 (erfindungsgemäß)
Furfurylalkohol	33,00 mg/m ³	10,77 mg/m ³
Formaldehyd	0,222 mg/m ³	0,049 mg/m ³
BI AGW	0,822	0,325
BI Sonstige	0,628	0,160
BI Gesamt	1,450	0,485

[0208] Die zu Grunde gelegten AGW-Werte waren die Arbeitsplatzgrenzwerte nach Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 900 Ausgabe Januar 2006 Stand Juni 2010 sowie TRGS 402, Ausgabe Januar 2010, sofern in der TRGS 900 keine entsprechenden Grenzwerte veröffentlicht sind.

[0209] Die Bewertungsindizes BI AGW wurden gemäß TRGS 402 Punkt 5.2 ermittelt. Die Bewertungsindizes BI Sonstige wurden gemäß TRGS 402 Punkt 5.3 ermittelt. Es wurde dabei die TRGS 402 in der Ausgabe vom Januar 2010 zu Grunde gelegt.

[0210] BI Gesamt = BI AGW + BI Sonstige. Dieser Index sollte der Grenzwert von 1 nicht überschreiten. Die erfindungsgemäßen Mischungen erlauben die Einhaltung des Grenzwertes BI Gesamt.

Untersuchungen zur Lagerstabilität

[0211] Die Lagerstabilität wurde über einen Zeitraum von 6 Monaten bei einer konstanten Temperatur von 20-22°C gelagert und in monatlichen Abständen untersucht. Dazu wurde die Viskosität des erfindungsgemäßen Kaltharzes KH-Y gemessen sowie die anwendungstechnischen Eigenschaften einer entsprechenden Formstoffmischung ermittelt (wie oben beschrieben).

[0212] Zur weiteren Untersuchung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurde zunächst eine Formstoffmischung hergestellt. Es wurden zu 100 Gewichtsteilen Quarzsand H32 (Quarzwerke Frechen) zunächst 0,5 Gewichtsteile einer 65 Gew.-%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser zugegeben und für 30 Sekunden gemischt. Anschließend wurde 1 Gewichtsteil Bindemittel KH-Y zugegeben und für weitere 45 Sekunden nachgemischt. Die resultierende Formstoffmischung wurde bei Raumtemperatur (20 - 22°C) und einer relativen Luftfeuchtigkeit (RLF) von 40 - 55% hergestellt. Die Sandtemperatur betrug 20 - 22°C.

Tabelle 5: Messungen zur Lagerstabilität des erfindungsgemäßen Kaltharzes KH-Y

Lagerungszeitraum	VISC	VE	AH	BF1	BF2	BF4	BF24
0 Monate	52	15	22	105	345	435	460
1 Monat	60	10	14	210	420	540	495
2 Monate	67	12	16	140	325	460	550
3 Monate	69	14	19	125	295	490	500
4 Monate	71	13	18	120	380	480	520
5 Monate	99	11	16	100	290	430	430
6 Monate	109	13	18	150	255	410	435

Tabelle 6: chemische und physikalische Parameter des erfindungsgemäßen No-Bake-Bindemittels KH-Y2

	KH-Y2 (erfindungsgemäß)
Gesamtmenge an eingesetztem FA	70,18 Gew.-%
Gehalt an monomerem FA	24,1 Gew.-%
Gesamt-Stickstoffgehalt	0,75 Gew.-%
Wassergehalt	10,5 Gew.-%
freier Formaldehyd	0,2 Gew.-%
Dichte bei 20°C	1,185 g/cm ³
Dyn. Viskosität bei 20°C	70 mPa*s
Aussehen	dunkelbraun, klar

[0213] Die erfindungsgemäße Mischung KH-Y2 weist einen sehr geringen Gesamtgehalt an Stickstoff auf, weshalb dieses erfindungsgemäße No-Bake-Bindemittel besonders geeignet ist für den Eisen- und Stahlguss, insbesondere für den Edelstahlguss.

Herstellung des erfindungsgemäßen No-Bake-Bindemittels KH-Y2:

[0214] Furfurylalkohol (70,18 Gew.-%), Paraformaldehyd 91 %ig (12,03 Gew.-%), Benzoesäure (1,64 Gew.-%), Bisphenol A (2,75 Gew.-%), Harnstoff (1,72 Gew.-%), Wasser (5,14 Gew.-%), Ethanol (3,12 Gew.-%), Monoethylenglykol (1,00 Gew.-%), N-Aminopropyltriethoxysilan (Dynasilan 1505) (0,40 Gew.-%) Kalilauge 45%ig in Wasser (2,02 Gew.-%).

[0215] Während des gesamten Verfahrens wird der Reaktorinhalt gerührt. In einem Reaktor werden 234,0 kg Furfurylalkohol und 5,5 kg Benzoesäure intensiv vermischt (pH-Wert: 3,7 - 4,2) und danach 120,3 kg Paraformaldehyd zugegeben. Anschließend wird innerhalb von 30 - 60 Minuten auf 100 - 110°C geheizt und diese Temperatur für 60 Minuten gehalten. Bei dieser Temperatur werden in zeitlichem Abstand zwei weitere Portionen an Furfurylalkohol und Benzoesäure zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Anschließend wird die Temperatur auf etwa 135 °C erhöht und das

Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt (Dauer: 3 bis 5 Stunden, die Rückflusstemperatur fällt dabei langsam und kontinuierlich auf ca. 125 °C ab). Dann wird das resultierende Reaktionsgemisch etwas abgekühlt, 27,50 kg Bisphenol A zugegeben und weiter abgekühlt. Bei einer Temperatur von 80 °C werden 20,2 kg Kalilauge (45% in Wasser) zugegeben und für etwa eine weitere Stunde gerührt. Nach dem weiteren Abkühlen des Reaktionsgemisches auf etwa 60 °C werden 31,2 kg Ethanol und 17,2 kg Harnstoff zugegeben. Nach weiterem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf etwa 35 °C werden zuletzt 51,4 kg Wasser, 10,0 kg Monoethylenglykol und 4,0 kg Dynasilan 1505 zugegeben und vermischt. Das so erhaltene Produkt ist vorliegend als erfindungsgemäße Mischung KH-Y2 bezeichnet.

[0216] Analog zu der oben genannten ersten Versuchsreihe wurde entsprechend 1 Gewichtsteil (entsprechend 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Sand) an erfindungsgemäßigem No-Bake-Bindemittel KH-Y2 mit 0,5 Gewichtsteilen einer 65 Gew.-%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser (entsprechend 0,325 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäure) zu einer Formstoffmischung verarbeitet.

[0217] Mit dieser Formstoffmischung wurden entsprechend unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen und entsprechend den obigen Ausführungen die Biegefestigkeiten und das Abbindeverhalten bestimmt.

Tabelle 6a: Abbindeverhalten und Biegefestigkeiten der erfindungsgemäßen Mischung KH-Y2 bei Verwendung von 0,325 Gewichtsteilen des Säurehärters p-Toluolsulfonsäure

Bindemittel	VE	AH	DU	BF1	BF2	BF4	BF24
KH-Y2	9	15	41	165	320	380	525

Weitere Ausführungsbeispiele

[0218] Weitere Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung betreffen:

1. Mischung zur Verwendung als Bindemittel im No-Bake-Verfahren, umfassend

(a) monomeren Furfurylalkohol, wobei die Menge an monomerem Furfurylalkohol höchstens 25 Gew.-% beträgt,

(b) 40 Gew.-% oder mehr an Umsetzungsprodukten von Formaldehyd, wobei die Umsetzungsprodukte umfassen

(b-1) Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Furfurylalkohol und optional weiteren Bestandteilen, und

(b-2) optional Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind,

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 20 Gew.-% beträgt,

(d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert von größer oder gleich 2,5, vorzugsweise im Bereich von 2,75 bis 6, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, bei 25 °C und/oder deren Salze,

wobei die Mischung einen Gehalt an freiem Formaldehyd von höchstens 0,5 Gew.-% aufweist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

2. Mischung nach Beispiel 1, umfassend

(a) monomeren Furfurylalkohol, wobei die Menge an Furfurylalkohol höchstens 24,75 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 24,60 Gew.-%,

und/oder

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 15 Gew.-% beträgt,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

3. Mischung nach Beispiel 1 oder 2, wobei die Menge des Bestandteils (b) 45 Gew.-% oder mehr beträgt, vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr, wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung beziehen.

4. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei Bestandteil (b) umfasst oder besteht aus

(b-1) 40 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 45 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 50 Gew.-% oder mehr, an Umsetzungsprodukten von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen, vorzugsweise einem oder mehreren weiteren Aldehyden, dabei vorzugsweise Glyoxal,

(b-2) von Bestandteil (b-1) abweichende Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind, wobei die Menge an diesen weiteren Umsetzungsprodukten höchstens 15 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 12 Gew.-%, bevorzugt höchstens 10 Gew.-%,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

5. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei die Mischung bei 20°C eine Viskosität von höchstens 300 mPas aufweist gemäß DIN 53019-1: 2008-09, vorzugsweise von höchstens 250 mPas, bevorzugt von höchstens 200 mPas, weiter bevorzugt von höchstens 150 mPas.

6. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei der Gehalt an freiem Formaldehyd höchstens 0,4 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 0,3 Gew.-%, wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung beziehen.

7. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei Bestandteil (d) eine Säure oder ein Salz umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure, Milchsäure, Citronensäure, Phthalsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure und deren Salzen.

8. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei der Gehalt an Ammoniak höchstens 1 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,25 Gew.-%, wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung beziehen.

9. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei der Gesamtgehalt an Stickstoff bei höchstens 4 Gew.-% liegt, vorzugsweise bei höchstens 3,5 Gew.-%, bevorzugt bei höchstens 3,0 Gew.-%, wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung beziehen.

10. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei Bestandteil (b-1) 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) umfasst, vorzugsweise in einer Menge von zumindest 1 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht einer erfindungsgemäßen Mischung.

11. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei das Gewichtsverhältnis von Bestandteil (a) und 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) des Bestandteils (b-1) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3 liegt, bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2, weiter bevorzugt im Bereich von 3 : 2 bis 2 : 3, besonders bevorzugt im Bereich von 5 : 4 bis 4 : 5.

12. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei der Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer Molmasse von größer 5000 Dalton (g/mol) bei höchstens 3 Gew.-% liegt, ermittelt mittels Gelpermeationschromatographie gemäß DIN 55672-1 (Februar 1995), bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

13. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei das Verhältnis von Molmassenmittelwert M_w zu Molmassenmittelwert M_n des Bestandteils (b-1) im Bereich von 5 : 1 bis 9 : 8 liegt, weiter bevorzugt im Bereich von 4 : 1 bis 6 : 5, besonders bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 4 : 3, insbesondere bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3 : 2.

14. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, zusätzlich umfassend als weiteren Bestandteil

(e) einen oder mehrere Haftvermittler, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Silane, bevorzugt N-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan und/oder N-Aminopropyltriethoxysilan, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von bis zu 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%,

wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung beziehen.

15. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, zusätzlich umfassend einen oder mehrere weitere Be-

standteile, ausgewählt aus der Gruppe

(f) der organischen Härtingsmoderatoren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Glykole mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung,

(g) der inerten organischen Lösungsvermittler, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole R-OH, wobei R einen C1-C4 Alkylrest bedeutet, dabei vorzugsweise Ethanol,

(h) der Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und einem oder mehreren Aldehyden mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Glyoxal,

(j) der organischen Verbindungen, die eine oder mehrere H₂N-Gruppen und/oder eine oder mehrere HN-Gruppen aufweisen, vorzugsweise Harnstoff,

(k) der Phenolverbindungen, vorzugsweise der Phenolverbindungen mit 6 bis 25 C-Atomen und/oder ein, zwei, drei oder vier direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxylgruppen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, gegebenenfalls C1-C4-Alkyl-mono- oder -disubstituierten Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen, Methylphenolen und Bisphenolen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, o-Dihydroxybenzol, m-Dihydroxybenzol, p-Dihydroxybenzol, 5-Methylresorcin, 5-Ethylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 1,2,3-Trihydroxybenzol, 1,3,5-Trihydroxybenzol o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und Bisphenol A,

(m) Benzylalkohol,

(n) der Aldehyde mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Glyoxal und Gemische dieser Aldehyde, bevorzugt Glyoxal.

16. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei der pH-Wert der Mischung bei 25°C im Bereich von 4 bis 10 liegt, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 9,5.

17. Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele, wobei die Mischung eine lagerstabile Mischung ist, die vorzugsweise eine Lagerstabilität von mindestens 3 Monaten bei 20°C aufweist, wobei während des Lagerungszeitraumes bevorzugt

- der Viskositätswert der Mischung bei 20°C, gemessen gemäß DIN 53019-1: 2008-09, höchstens um 80% steigt und dabei vorzugsweise 300 mPas nicht überschreitet,

und

- der Gewichtsanteil des Bestandteils (a) um höchstens 10%, vorzugsweise um höchstens 5%, abnimmt, bezogen auf die Ausgangsmenge an monomerem Furfurylalkohol zu Beginn des Lagerungszeitraumes.

18. Reaktionsgemisch, umfassend

(i) eine Mischung nach einem der vorangehenden Beispiele,

(ii) eine Säure, wobei die Säure bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2 aufweist, vorzugsweise von kleiner als 1,5, bevorzugt von kleiner als 1,

wobei das Reaktionsgemisch vorzugsweise einen Gehalt an freiem Formaldehyd von höchstens 0,4 Gew.-% aufweist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches bezogen sind.

19. Reaktionsgemisch nach Beispiel 18, wobei das Reaktionsgemisch keine Schwefelsäure umfasst oder Schwefelsäure in einer Menge von höchstens 1 Gew.-% umfasst, vorzugsweise in einer Menge von höchstens 0,5 Gew.-% umfasst, wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches abzüglich der Gesamtmasse an feuerfesten körnigen Stoffen im Reaktionsgemisch.

20. Reaktionsgemisch nach Beispiel 18, wobei die Säure der Komponente (ii) ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Säuren, vorzugsweise der organischen Sulfonsäuren, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäuren, Xylolsulfonsäuren, Cumolsulfonsäure [2(oder 4)-(Isopropyl)-benzolsulfonsäure] und Methansulfonsäure, insbesondere bevorzugt ist p-Toluolsulfonsäure.

21. Reaktionsgemisch nach einem der vorangehenden Beispiele, zusätzlich umfassend

(iii) einen oder mehrere feuerfeste körnige Stoffe, vorzugsweise Sand, bevorzugt in einer Menge von 80 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches.

22. Reaktionsgemisch nach einem der vorangehenden Beispiele, nicht umfassend Schwefeldioxid oder nicht umfassend ein Peroxid, vorzugsweise weder umfassend Schwefeldioxid noch ein Peroxid.

23. Verfahren, vorzugsweise zur Herstellung einer Mischung gemäß einem der Beispiele 1 bis 17, mit folgendem Schritt:

(S-1) Umsetzen von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen in Gegenwart einer oder mehrerer organischer Säuren mit einem pKa-Wert von größer oder gleich 2,5 bei 25°C und/oder deren Salze, dabei vorzugsweise einer oder mehrerer organischer Säuren wie in Beispiel 7 definiert,

wobei das Molverhältnis der insgesamt eingesetzten Menge an Furfurylalkohol zu der insgesamt eingesetzten Menge an Formaldehyd größer oder gleich 1 ist, vorzugsweise im Bereich von 5 : 1 bis 1,1 : 1 liegt, bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 1,25 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3 : 2.

24. Verfahren nach Beispiel 23, wobei Schritt (S-1) bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 160°C erfolgt, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150°C.

25. Verfahren nach Beispiel 23 oder 24, mit folgenden weiteren Schritten:

(S-2) Temperieren des aus Schritt (S-1) resultierenden Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 90 °C, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 80 °C,

(S-3) gegebenenfalls Einstellen des gewünschten pH-Wertes mit einer anorganischen Base, vorzugsweise mit einem Alkalimetallhydroxid,

(S-4) Zugabe einer oder mehrerer Verbindungen, die mit gegebenenfalls noch vorhandenem Formaldehyd reagieren können, wobei diese Verbindungen vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der organischen Verbindungen mit einer oder mehreren H₂N- und/oder HN-Gruppen und/oder der Gruppe der Phenolverbindungen,

(S-5) Temperieren des aus den vorhergehenden Schritten resultierenden Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50 °C, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 40 °C,

(S-6) gegebenenfalls Zugabe weiterer Bestandteile, vorzugsweise einen, mehrere oder sämtliche der Bestandteile (e), (f), (g), (h), (j), (k), (m) und (n) wie in den Beispielen 14 und 15 definiert.

26. Verfahren nach einem der Beispiele 23 bis 25, wobei die insgesamt eingesetzte Menge an Furfurylalkohol zumindest 50 Gew.-% beträgt, vorzugsweise zumindest 55 Gew.-%, und bevorzugt im Bereich von 60 bis 75 Gew.-% liegt, weiter bevorzugt im Bereich von 62 bis 72 Gew.-%, wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmasse der resultierenden Mischung.

27. Mischung, vorzugsweise gemäß einem der Beispiele 1 bis 17, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Beispiele 23 bis 26.

28. Verfahren zum Herstellen einer Gießform oder eines Kerns, vorzugsweise einer No-Bake-Gießform oder eines No-Bake-Kerns zur Herstellung von Metallkörpern, umfassend den Schritt:

- Härten, vorzugsweise säurekatalysiertes Härten, einer Mischung gemäß einem der Beispiele 1 bis 17,

oder

- Härten eines Reaktionsgemisches gemäß einem der Beispiele 18 bis 22,

wobei das Härten vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 60°C erfolgt, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 50 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 °C.

29. Verfahren nach Beispiel 28, wobei das Härten in Abwesenheit von Schwefeldioxid erfolgt.

30. Verwendung einer Mischung gemäß einem der Beispiele 1 bis 17 als kalthärtendes Bindemittel, vorzugsweise als No-Bake-Bindemittel im Gießereiwesen, insbesondere bei der Herstellung von Metallkörpern mittels eines Gießverfahrens, wobei die Härtung des Bindemittels vorzugsweise ohne Einsatz von gasförmigem Schwefeldioxid erfolgt.

31. Verwendung einer Mischung gemäß einem der Beispiele 1 bis 17 oder eines Reaktionsgemisches gemäß einem der Beispiele 18 bis 22 in einem No-Bake-Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern, vorzugsweise in einem No-Bake-Verfahren, bei dem kein gasförmiges Schwefeldioxid zur Härtung eingesetzt wird, vorzugsweise in einem No-Bake-Verfahren ohne Begasungsschritt.

32. Kit, umfassend

- als eine erste Komponente eine Mischung gemäß einem der Beispiele 1 bis 17,
- als eine zweite Komponente eine wässrige Lösung einer Säure, wobei die Säure bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2 aufweist.

Patentansprüche

1. Mischung zur Verwendung als Bindemittel im No-Bake-Verfahren, umfassend

(a) monomeren Furfurylalkohol, wobei die Menge an monomerem Furfurylalkohol höchstens 25 Gew.-% beträgt, (b) 40 Gew.-% oder mehr an Umsetzungsprodukten von Formaldehyd, wobei die Umsetzungsprodukte umfassen

(b-1) Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Furfurylalkohol und optional weiteren Bestandteilen, und (b-2) optional Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind,

(c) Wasser, wobei die Menge an Wasser höchstens 20 Gew.-% beträgt, (d) eine oder mehrere organische Säuren mit einem pKa-Wert von größer oder gleich 2,5, vorzugsweise im Bereich von 2,75 bis 6, bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, bei 25°C und/oder deren Salze,

wobei die Mischung einen Gehalt an freiem Formaldehyd von höchstens 0,5 Gew.-% aufweist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

2. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Bestandteil (b) umfasst oder besteht aus

(b-1) 40 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 45 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 50 Gew.-% oder mehr, an Umsetzungsprodukten von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen, vorzugsweise einem oder mehreren weiteren Aldehyden, dabei vorzugsweise Glyoxal, (b-2) von Bestandteil (b-1) abweichende Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen, die nicht Furfurylalkohol ist oder sind, wobei die Menge an diesen weiteren Umsetzungsprodukten höchstens 15 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 12 Gew.-%, bevorzugt höchstens 10 Gew.-%,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind.

3. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Mischung bei 20°C eine Viskosität von höchstens

300 mPas aufweist gemäß DIN 53019-1: 2008-09, vorzugsweise von höchstens 250 mPas, bevorzugt von höchstens 200 mPas, weiter bevorzugt von höchstens 150 mPas.

4. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Gehalt an freiem Formaldehyd höchstens 0,4 Gew.-% beträgt, vorzugsweise höchstens 0,3 Gew.-%, wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Gesamtmasse der Mischung beziehen.
5. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Bestandteil (d) eine Säure oder ein Salz umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure, Milchsäure, Citronensäure, Phthalsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure und deren Salzen.
6. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Bestandteil (b-1) 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) umfasst, vorzugsweise in einer Menge von zumindest 1 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht einer erfindungsgemäßen Mischung.
7. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer Molmasse von größer 5000 Dalton (g/mol) bei höchstens 3 Gew.-% liegt, ermittelt mittels Gelpermeationschromatographie gemäß DIN 55672-1 (Februar 1995), bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.
8. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von Molmassenmittelwert M_w zu Molmassenmittelwert M_n des Bestandteils (b-1) im Bereich von 5 : 1 bis 9 : 8 liegt, weiter bevorzugt im Bereich von 4 : 1 bis 6 : 5, besonders bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 4 : 3, insbesondere bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3 : 2.
9. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, zusätzlich umfassend einen oder mehrere weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe

(f) der organischen Härtingsmoderatoren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Glykole mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung,

(g) der inerten organischen Lösungsvermittler, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole R-OH, wobei R einen C1-C4 Alkylrest bedeutet, dabei vorzugsweise Ethanol,

(h) der Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und einem oder mehreren Aldehyden mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Furfurylalkohol und Glyoxal,

(j) der organischen Verbindungen, die eine oder mehrere H_2N -Gruppen und/oder eine oder mehrere HN-Gruppen aufweisen, vorzugsweise Harnstoff,

(k) der Phenolverbindungen, vorzugsweise der Phenolverbindungen mit 6 bis 25 C-Atomen und/oder ein, zwei, drei oder vier direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxylgruppen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, gegebenenfalls C1-C4-Alkyl-mono- oder -disubstituierten Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen, Methylphenolen und Bisphenolen, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, o-Dihydroxybenzol, m-Dihydroxybenzol, p-Dihydroxybenzol, 5-Methylresorcin, 5-Ethylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 1,2,3-Trihydroxybenzol, 1,3,5-Trihydroxybenzol o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und Bisphenol A,

(m) Benzylalkohol,

(n) der Aldehyde mit 2 oder mehr C-Atomen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Glyoxal und Gemische dieser Aldehyde, bevorzugt Glyoxal.

10. Reaktionsgemisch, umfassend

- (i) eine Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
- (ii) eine Säure, wobei die Säure bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2 aufweist, vorzugsweise von kleiner als 1,5, bevorzugt von kleiner als 1,

optional zusätzlich umfassend

- (iii) einen oder mehrere feuerfeste körnige Stoffe, vorzugsweise Sand, bevorzugt in einer Menge von 80 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches.

11. Reaktionsgemisch nach Anspruch 10, wobei das Reaktionsgemisch keine Schwefelsäure umfasst oder Schwefelsäure in einer Menge von höchstens 1 Gew.-% umfasst, vorzugsweise in einer Menge von höchstens 0,5 Gew.-% umfasst, wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches abzüglich der Gesamtmasse an feuerfesten körnigen Stoffen im Reaktionsgemisch

und/oder

wobei die Säure der Komponente (ii) ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Säuren, vorzugsweise der organischen Sulfonsäuren, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäuren, Xylolsulfonsäuren, Cumolsulfonsäure und Methansulfonsäure, insbesondere bevorzugt ist p-Toluolsulfonsäure.

12. Verfahren, vorzugsweise zur Herstellung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, mit folgendem Schritt:

(S-1) Umsetzen von Furfurylalkohol mit Formaldehyd und optional weiteren Bestandteilen in Gegenwart einer oder mehrerer organischer Säuren mit einem pKa-Wert von größer oder gleich 2,5 bei 25°C und/oder deren Salze, dabei vorzugsweise einer oder mehrerer organischer Säuren wie in Anspruch 7 definiert, wobei Schritt (S-1) vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 160°C erfolgt, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150°C,

wobei das Molverhältnis der insgesamt eingesetzten Menge an Furfurylalkohol zu der insgesamt eingesetzten Menge an Formaldehyd größer oder gleich 1 ist, vorzugsweise im Bereich von 5 : 1 bis 1,1 : 1 liegt, bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 1,25 : 1, weiter bevorzugt im Bereich von 2 : 1 bis 3 : 2.

13. Verfahren zum Herstellen einer Gießform oder eines Kerns, vorzugsweise einer No-Bake-Gießform oder eines No-Bake-Kerns zur Herstellung von Metallkörpern, umfassend den Schritt:

- Härten, vorzugsweise säurekatalysiertes Härten, einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,

oder

- Härten eines Reaktionsgemisches gemäß einem der Ansprüche 10 und 11,

wobei das Härten vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 60°C erfolgt, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 50 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 °C.

14. Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als kalthärtendes Bindemittel, vorzugsweise als No-Bake-Bindemittel im Gießereiwesen, insbesondere bei der Herstellung von Metallkörpern mittels eines Gießverfahrens, wobei die Härtung des Bindemittels vorzugsweise ohne Einsatz von gasförmigem Schwefeldioxid erfolgt.

15. Kit, umfassend

- als eine erste Komponente eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
- als eine zweite Komponente eine wässrige Lösung einer Säure, wobei die Säure bei 25°C einen pKa-Wert von kleiner als 2 aufweist.

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 3644274 A [0035]
- US 3216075 A [0036]
- US 3806491 A [0037]
- US 5607986 A [0038]
- US 5491180 A [0039]
- EP 0540837 A [0040]
- DE 19856778 [0041]
- EP 1531018 A [0042]
- DE 102008024727 [0043]
- US 20080207796 A [0044]
- US 4176114 A [0045]
- US 5741914 A [0046] [0062]
- US 6391942 B1 [0047]
- US 2343972 A [0061]
- US 5849858 A [0062]
- US 5486557 A [0062]
- DE 2126800 [0063]
- CA 1200336 [0063]
- US 3816375 A [0064]
- DE 2302629 [0064]
- US 3594345 A [0064]
- DE 1927776 [0064]
- US 2874148 A [0065]