



(10) **DE 10 2015 201 614 A1** 2016.03.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 201 614.5**

(22) Anmeldetag: **30.01.2015**

(43) Offenlegungstag: **10.03.2016**

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

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 61/00 (2006.01)

C08G 18/54 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2014 218 148.8 **10.09.2014**

(71) Anmelder:

**Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH,
40549 Düsseldorf, DE**

(74) Vertreter:

**Eisenführ Speiser Patentanwälte Rechtsanwälte
PartGmbH, 28217 Bremen, DE**

(72) Erfinder:

Lenzen, Frank, 40229 Düsseldorf, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

EP 1 057 554 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Zweikomponenten-Bindemittelsystem für den Polyurethan-Cold-Box-Prozess**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem insbesondere zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess, eine Mischung zur Härtung durch Kontaktieren mit einem tertiären Amin, ein Verfahren zur Herstellung eines Speisers, einer Gießereiform oder eines Gießereikerns sowie gemäß diesem Verfahren herstellbare Speiser, Gießereiformen und Gießereikerne, und die Verwendung eines erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittel-Systems oder einer erfindungsgemäßen Mischung zum Binden eines Formgrundstoffes oder einer Mischung von Formgrundstoffen insbesondere im Polyurethan-Cold-Box-Prozess.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem insbesondere zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess, eine Mischung zur Härtung durch Kontaktieren mit einem tertiären Amin (wobei der Begriff „tertiäres Amin“ im Rahmen dieser Anmeldung auch Mischungen aus zwei oder mehreren tertiären Aminen einschließt), ein Verfahren zur Herstellung eines Speisers, einer Gießereiform oder eines Gießereikerns sowie gemäß diesem Verfahren herstellbare Speiser, Gießereiformen und Gießereikerne, und die Verwendung eines erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems oder einer erfindungsgemäßen Mischung zum Binden eines Formgrundstoffes oder einer Mischung von Formgrundstoffen, insbesondere im Polyurethan-Cold-Box-Prozess.

[0002] Bei der Herstellung von Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen werden zur Bindung des Formgrundstoffs häufig unter Polyurethanbildung kalthärtende Zweikomponenten-Bindemittelsysteme eingesetzt. Diese Bindemittelsysteme bestehen aus zwei Komponenten, einem (normalerweise in einem Lösungsmittel gelösten) Polyol mit mindestens zwei OH-Gruppen im Molekül (Polyol-Komponente) und einem (in einem Lösungsmittel gelösten oder lösungsmittelfreien) Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen im Molekül (Polyisocyanat-Komponente). Die beiden Komponenten, die zur Herstellung einer Formstoffmischung getrennt zu einem Formgrundstoff zugesetzt werden, reagieren in der geformten Formstoffmischung in einer Polyadditionsreaktion zu einem gehärteten Polyurethan-Bindemittel. Die Härtung erfolgt dabei in Gegenwart basischer Katalysatoren, bevorzugt in Form tertiärer Amine, die nach der Formung der Formstoffmischung mit einem Trägergas in das Formwerkzeug eingeführt werden.

[0003] Die Polyol-Komponente ist meistens ein in einem Lösungsmittel gelöstes Phenolharz, d.h. ein Kondensationsprodukt eines oder mehrerer (gegebenenfalls substituierter) Phenole mit einem oder mehreren Aldehyden (insbesondere Formaldehyd). Die Polyol-Komponente wird daher nachfolgend als Phenolharz-Komponente bezeichnet. Üblicherweise liegt die Phenolharz-Komponente in Form einer Lösung mit einer Konzentration an Phenolharz im Bereich von 50 % bis 70 % vor, bezogen auf die Gesamtmasse der Phenolharz-Komponente.

[0004] Als Polyisocyanat-Komponente wird ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen im Molekül in ungelöster Form oder gelöst in einem Lösungsmittel eingesetzt. Bevorzugt sind aromatische Polyisocyanate. Im Falle einer Polyisocyanat-Komponente in Form einer Lösung liegt die Konzentration des Polyisocyanats im Allgemeinen oberhalb von 70 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanat-Komponente.

[0005] Zur Herstellung von Speisern, Gießereikernen und Gießereiformen nach dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess (auch als „Urethan-Cold-Box-Verfahren“ bezeichnet) wird zunächst eine Formstoffmischung hergestellt, indem ein körniger Formgrundstoff mit den beiden Komponenten des oben beschriebenen Zweikomponenten-Bindemittelsystems vermischt wird. Dabei werden die Mengenverhältnisse der beiden Komponenten des Zweikomponenten-Bindemittelsystems vorzugsweise so bemessen, dass sich bezogen auf die Anzahl der OH-Gruppen ein nahezu stöchiometrisches Verhältnis oder ein Überschuss der NCO-Gruppen ergibt. Derzeit übliche Zweikomponenten-Bindemittelsysteme weisen typischerweise einen Überschuss an NCO-Gruppen von bis zu 20 % auf, bezogen auf die Anzahl der OH-Gruppen. Die Gesamtmenge an Bindemittel (gegebenenfalls einschließlich der in den Bindemittelkomponenten vorhandenen Lösungsmittel und Additive) liegt bei Gießereikernen und Gießereiformen üblicherweise im Bereich von ca. 1 % bis 2 % bezogen auf die eingesetzte Masse an Formgrundstoff, sowie bei Speisern üblicherweise im Bereich von ca. 5 % bis 18 % bezogen auf die sonstigen Bestandteile der Speisermasse.

[0006] Die Formstoffmischung wird sodann geformt. Danach erfolgt unter kurzzeitiger Begasung mit einem tertiären Amin (wobei der Begriff „tertiäres Amin“ im Rahmen dieser Anmeldung auch Mischungen aus zwei oder mehreren tertiären Aminen einschließt) als Katalysator die Härtung der geformten Formstoffmischung. Die benötigte Menge an Katalysator in Form von tertiärem Amin liegt im Bereich von 0,035 % bis 0,11 %, jeweils bezogen auf die eingesetzte Masse an Formgrundstoff. Bezogen auf die Masse an Bindemittel beträgt die benötigte Menge an Katalysator in Form von tertiärem Amin typischerweise 3 % bis 15 %, je nach Art des eingesetzten tertiärenamins. Anschließend kann der Speiser, der Gießereikern bzw. die Gießereiform dem Formwerkzeug entnommen und zum Gießen von Metall verwendet werden, beispielsweise im Motorenguss.

[0007] Die Speiser, Gießereikerne bzw. Gießereiformen erhalten bereits während der Begasung eine messbare Festigkeit (diese wird als „Anfangsfestigkeit“ oder „Sofortfestigkeit“ bezeichnet), die sich nach Beendigung der Begasung langsam auf die Endfestigkeitswerte erhöht. In der Praxis werden möglichst hohe Anfangsfestigkeiten gewünscht, damit die Speiser, Gießereikerne bzw. Gießereiformen möglichst sofort nach der Begasung

dem Formwerkzeug entnommen werden können und das Formwerkzeug wieder für einen neuen Arbeitsgang zur Verfügung steht.

[0008] Unter Polyurethanbildung kalthärtende Zweikomponenten-Bindemittelsysteme wie oben beschrieben werden auch im Polyurethan-No-Bake-Verfahren eingesetzt. Hier erfolgt die Härtung unter Einwirkung eines flüssigen Katalysators in Form einer Lösung eines tertiären Amins, das der Formstoffmischung zugesetzt wird.

[0009] Zweikomponenten-Bindemittelsystem zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess werden beispielsweise beschrieben in US 3,409,579, US 4,546,124, DE 10 2004 057 671, EP 0 771 599, EP 1 057 554 und DE 10 2010 051 567. Ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem zur Verwendung im Polyurethan-No-Bake-Prozess wird beispielsweise beschrieben in US 5,101,001.

[0010] Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es erforderlich, die in Gießereien anfallenden Emissionen zu vermindern. Beim Gießprozess werden die im Polyurethan-Cold-Box-Prozess gebildeten Polyurethan-Bindemittel ganz oder teilweise verbrannt und gecrackt und bilden toxische und/oder stark riechende Emissionen. Polyurethan-Bindemittel sind typischerweise aus zwei Komponenten gebildet, die jeweils aufgrund ihrer chemischen Struktur aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Toluol und Xylol (BTX-Aromaten) freisetzen. Daher ist der Anteil gesundheitsgefährdender BTX-Aromaten an den Emissionen von Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen, die gemäß dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess hergestellt worden sind, relativ hoch.

[0011] Eine signifikante Reduktion der Emissionen beim Polyurethan-Cold-Box-Prozess lässt sich durch eine Reduktion des Bindemittelgehalts der Formstoffmischung erzielen. Ein geringerer Bindemittelgehalt der Formstoffmischung hat zusätzlich den Vorteil, dass die zur Härtung benötigte Menge an tertiärem Amin (wobei der Begriff „tertiäres Amin“ im Rahmen dieser Anmeldung auch Mischungen aus zwei oder mehreren tertiären Aminen einschließt) und damit die Geruchsbelastung vermindert wird. Geruchsbelastungen durch im Polyurethan-Cold-Box-Prozess eingesetzte tertiäre Amine entstehen auch bei der Lagerung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess hergestellter Gießereiformen, Gießereikerne und Speiser, da im Laufe der Zeit beim Polyurethan-Cold-Box-Prozess aufgenommenes tertiäres Amin freigesetzt wird.

[0012] Ein geringerer Gehalt der Formstoffmischung an Polyurethan-Bindemittel hat weiterhin den Vorteil, dass der Stickstoffgehalt der Formstoffmischung vermindert wird. Durch die thermische Belastung beim Abguss entstehen aus dem stickstoffhaltigen Bindemittel heterozyklische Stickstoffverbindungen wie z.B. 3-Methyl-1H-Indanol, die eine starke Geruchsbelastung hervorrufen. Die Gegenwart von stickstoffhaltigen Verbindungen kann zudem Gussfehler verursachen (Stickstofffehler) wie z.B. pinhole-Fehler oder Koma-Fehler. Durch die Verringerung des Bindemittelgehalts der Formstoffmischung darf natürlich die Festigkeit der aus der Formstoffmischung hergestellten Speiser, Gießereikerne und Gießereiformen nicht beeinträchtigt werden.

[0013] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem insbesondere zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess anzugeben, welches in der Lage ist, Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen eine ausreichende Festigkeit zu verleihen bei einem geringen Bindemittelgehalt und Zugabe einer geringen Menge an tertiären Aminen, so dass die Emissionen, insbesondere von BTX-Aromaten, und die Geruchsbelastung begrenzt werden.

[0014] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem insbesondere zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess, bestehend aus einer Phenolharz-Komponente (i) und einer davon getrennten Polyisocyanat-Komponente (ii), wobei

(i) die Phenolharz-Komponente

- ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen sowie
- ein Lösungsmittel umfassend die Bestandteile

(a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und

(b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

- und gegebenenfalls ein oder mehrere Additive umfasst

und

(ii) die Polyisocyanat-Komponente

- ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül
- sowie optional ein Lösungsmittel
- und gegebenenfalls ein oder mehrere Additive umfasst,

wobei in der Polyisocyanat-Komponente (ii) der Anteil der Masse von Polyisocyanat 90 % oder mehr beträgt, bevorzugt 92 % oder mehr, weiter bevorzugt 95 % oder mehr, besonders bevorzugt 98 % oder mehr, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanat-Komponente (ii),
und

wobei das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zur Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5.

[0015] Das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zur Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) ist erfindungsgemäß kleiner als 1,1 und größer als oder gleich 0,5. Bevorzugt ist das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zur Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) kleiner als 1,0, und größer als oder gleich 0,5.

[0016] „Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente“ bezieht sich auf die Gesamtmasse an

- Phenolharz mit veretherten Methylolgruppen,
- Phenolharz mit freien Methylolgruppen und
- Phenolharz mit freien und mit veretherten Methylolgruppen

in der Phenolharz-Komponente.

[0017] In dem erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystem beträgt die Anzahl der Isocyanat-Gruppen des Polyisocyanats in der Polyisocyanat-Komponente (ii) vorzugsweise weniger als 80 %, bevorzugt 70 % bis 78 % der Anzahl der freien Hydroxylgruppen des ortho-kondensiertem phenolischem Resols in der Phenolharz-Komponente (i).

[0018] Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem der oben definierten Zusammensetzung in der Lage ist, im Polyurethan-Cold-Box-Prozess hergestellten Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen eine hohe Festigkeit zu verleihen bei einem geringen Bindemittelgehalt und Zugabe einer geringen Menge an tertiärem Amin. Durch die geringen Mengen an Bindemittel und tertiärem Amin werden die Emissionen, insbesondere von BTX-Aromaten, und die Geruchsbelastung begrenzt. Durch das im Vergleich zum Stand der Technik kleinere Verhältnis der Masse von Polyisocyanat der Polyisocyanat-Komponente (ii) zur Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol (mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen) der Phenolharz-Komponente (i) wird der Stickstoffgehalt des Bindemittels reduziert. Dies bewirkt – neben dem geringen Bindemittelgehalt der erfindungsgemäßen Speiser, Gießereiformen und Gießereikern – eine Begrenzung der geruchsbelastenden Emissionen stickstoffhaltiger Verbindungen beim Abguss sowie ein vermindertes Risiko durch Stickstoff verursachter Gussfehler, wie z.B. pinhole-Fehler oder Komma-Fehler.

[0019] Mit besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystemen lässt sich sogar eine im Vergleich zu herkömmlichen Zweikomponenten-Bindemittelsystemen für den Polyurethan-Cold-Box-Prozess überproportionale Senkung der zum Erreichen einer bestimmten Festigkeit nötigen Menge an tertiärem Amin erzielen. Die im Verhältnis zur Verringerung des Bindemittelgehalts in der Formstoffmischung überproportionale Verringerung der benötigten Menge an tertiärem Amin entspricht einer höheren Reaktivität des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems.

[0020] Im erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystem insbesondere zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess sind die Phenolharz-Komponente (i) und die Polyisocyanat-Komponente (ii) voneinander getrennt, d.h. sie liegen in separaten Behältern vor, denn die oben beschriebene Additionsreaktion (Polyurethanbildung) zwischen dem Resol der Phenolharz-Komponente (i) und dem Polyisocyanat der Polyisocyanat-Komponente (ii) soll erst dann eintreten, wenn beide Komponenten in einer Formstoffmischung mit einem Formgrundstoff oder einer Mischung mehrerer Formgrundstoffe vermischt sind und diese Formstoffmischung geformt wurde.

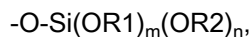
[0021] Die Phenolharz-Komponente (i) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems enthält ein Phenolharz in Form eines ortho-kondensierten phenolischen Resols. „Ortho-kondensiertes phenolisches Resol“ bezeichnet ein Phenolharz, dessen Moleküle (a) durch Methylenether-Brücken in ortho-Stellung verknüpfte aus Phenol-Monomeren gebildete aromatische Ringe und (b) in ortho-Stellung angeordnete endständige Methylolgruppen aufweisen. Der Begriff „Phenol-Monomere“ umfasst dabei sowohl unsubstituiertes

Phenol als auch substituierte Phenole, z.B. Kresole. Der Begriff „ortho-Stellung“ bezeichnet die ortho-Stellung in Bezug auf die Hydroxygruppe des Phenols. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass in den Molekülen der erfindungsgemäß einzusetzenden ortho-kondensierten phenolischen Resole auch durch Methylengruppen verknüpfte aromatische Ringe (neben durch Methylenetherbrücken verknüpften aromatischen Ringen (a)) und/oder endständige Wasserstoffatome in ortho-Stellung (neben endständigen Methylolgruppen in ortho-Stellung (b)) vorliegen. Dabei ist in den Molekülen der erfindungsgemäß einzusetzenden ortho-kondensierten phenolischen Resole das Verhältnis von Methylenetherbrücken zu Methylenbrücken mindestens 1, und das Verhältnis von endständigen Methylolgruppen in ortho-Stellung zu endständigen Wasserstoffatomen in ortho-Stellung ebenfalls mindestens 1. Derartige Phenolharze werden auch als Benzylether-Harze bezeichnet. Sie sind erhältlich durch Polykondensation von Formaldehyd (gegebenenfalls in Form von Paraformaldehyd) und Phenolen im Molverhältnis von größer 1:1 bis 2:1, bevorzugt 1,23:1 bis 1,5:1, katalysiert durch zweiwertige Metallionen (vorzugsweise Zn^{2+}) im schwach sauren Medium.

[0022] Der Begriff „ortho-kondensiertes phenolisches Resol“ (englisch: ortho-condensed phenolic resole) umfasst gemäß dem üblichen fachmännischen Verständnis Verbindungen, wie sie in dem Lehrbuch „Phenolic Resins: A century of progress“ (Herausgeber: L. Pilato, Verlag: Springer, Jahr der Veröffentlichung: 2010) insbesondere auf Seite 477 durch **Fig. 18.22** offenbart sind. Der Begriff umfasst gleichermaßen die im VDG-Merkblatt R 305 „Urethan-Cold-Box-Verfahren“ (Februar 1998) unter 3.1.1 angegebenen „Benzyletherharze (Ortho-Phenol-Resole)“. Der Begriff umfasst zudem die in EP 1 057 554 B1 offenbarten „Phenolharze des Benzyletherharz-Typs“, vgl. dort insbesondere die Absätze [0004] bis [0006].

[0023] Das erfindungsgemäß einzusetzende ortho-kondensierte phenolische Resol der Phenolharz-Komponente (i) weist freie Methylolgruppen $-CH_2OH$ und/oder veretherte Methylolgruppen $-CH_2OR$ auf. In einer veretherten Methylolgruppe ist das Wasserstoffatom, welches in der freien Methylolgruppe $-CH_2OH$ an das Sauerstoffatom gebunden ist, durch einen Rest R ersetzt. Dabei ist in einer ersten bevorzugten Alternative R ein Alkylrest, d.h. die Gruppen $-CH_2OR$ sind Alkoxymethylengruppen. Bevorzugt sind hierbei Alkylreste mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl- und tert-Butyl.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Alternative hat der Rest R der veretherten Methylolgruppe des ortho-kondensierten phenolischen Resols die Struktur



wobei

R1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Ethyl

R2 ein aus einem ortho-kondensierten phenolischem Resol wie oben beschrieben gebildeter Rest ist,

m und n jeweils ganze Zahlen sind aus der Gruppe bestehend aus 0, 1, 2 und 3 und $m + n = 3$. In diesem Fall ist das ortho-kondensierte phenolische Resol der Phenolharz-Komponente (i) ein modifiziertes Resol umfassend aus ortho-kondensiertem phenolischem Resol wie oben beschrieben gebildete Einheiten, die substituiert und/oder verknüpft sind durch Ester der Orthokieselsäure. Derartige Harze sind herstellbar durch Umsetzung freier Hydroxygruppen (d.h. Hydroxygruppen der unveretherten Methylolgruppen) eines ortho-kondensierten phenolischen Resols mit einem oder mehreren Estern der Orthokieselsäure. Derartige modifizierte Resole und ihre Herstellung werden u.a. in der Patentanmeldung WO 2009/130335 beschrieben.

[0025] Bevorzugt umfasst die Phenolharz-Komponente (i) ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit freien Methylolgruppen sowie ein Lösungsmittel und gegebenenfalls ein oder mehrere Additive.

[0026] Im ortho-kondensierten phenolischen Resol der Phenolharz-Komponente (i) ist das Verhältnis von freien Methylolgruppen zu veretherten Methylolgruppen vorzugsweise größer als 1, bevorzugt größer als 2, weiter bevorzugt größer als 4 und besonders bevorzugt größer als 10. Vorzugsweise sind im ortho-kondensierten phenolischen Resol der Phenolharz-Komponente (i) keine veretherten Methylolgruppen enthalten.

[0027] Konventionell werden in Zweikomponenten-Bindemittelsystemen zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess bevorzugt Phenolharze mit veretherten Methylolgruppen in Form von Alkoxymethylengruppen $-CH_2-OR$, in besondere mit R = Ethoxy oder Methoxy wie in der US 4,546,124 beschrieben, eingesetzt, da sie Gießereikernen und Gießereiformen eine besonders hohe Festigkeit verleihen. Phenolharze mit veretherten Methylolgruppen werden in der Praxis auch deshalb bevorzugt verwendet, da sie eine höhere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Tetraethylsilikat aufweisen. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, dass die Ziele der vorliegenden Erfindung besser erreicht werden, wenn ein ortho-kondensiertes phenolisches

Resol eingesetzt wird, das vorwiegend oder sogar ausschließlich freie Methylolgruppen (wie oben definiert) enthält.

[0028] Der Anteil des ortho-kondensierten phenolischen Resols an der Phenolharz-Komponente (i) liegt vorzugsweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% bevorzugt im Bereich von 40 Gew.-% bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Phenolharz-Komponente.

[0029] Das in der Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems enthaltene Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diphenylmethandiisocyanat (Methylen-bis(phenyl-isocyanat), MDI), Polymethylen-Polyphenyl-Isocyanaten (polymeres MDI) und deren Mischungen. Polymeres MDI umfasst gegebenenfalls Moleküle mit mehr als zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül.

[0030] Als Polyisocyanat für die Polyisocyanat-Komponente (ii) können auch Isocyanat-Verbindungen eingesetzt werden mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül, welche weiterhin pro Molekül mindestens eine Carbodiimid-Gruppe aufweisen. Derartige Isocyanat-Verbindungen werden auch als Carbodiimid-modifizierte Isocyanat-Verbindungen bezeichnet und werden u.a. in der DE 10 2010 051 567 A1 beschrieben.

[0031] In einer bevorzugten Alternative enthält die Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems kein Polyisocyanat in Form von Isocyanat-Verbindungen mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül, welche weiterhin pro Molekül mindestens eine Carbodiimid-Gruppe aufweisen.

[0032] Die Phenolharz-Komponente (i) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems umfasst ein Lösungsmittel, in welchem das oben beschriebene ortho-kondensierte phenolische Resol gelöst ist. Die Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems umfasst ein Lösungsmittel, in welchem das oben beschriebene Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül gelöst ist, oder kein Lösungsmittel, so dass das in der Polyisocyanat-Komponente (ii) enthaltene Polyisocyanat nicht gelöst ist.

[0033] Erfindungsgemäß umfasst das Lösungsmittel für die Phenolharz-Komponente (i) die Bestandteile
(a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere

und

(b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren.

[0034] Durch eigene Untersuchungen wurde festgestellt, dass ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem bestehend aus einer Phenolharz-Komponente (i) und einer davon getrennten Polyisocyanat-Komponente (ii), wobei

(i) die Phenolharz-Komponente

- ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen sowie
- ein Lösungsmittel wie oben definiert
- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive umfasst

und

(ii) die Polyisocyanat-Komponente

- ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül
- sowie optional ein Lösungsmittel und
- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive umfasst,

wobei in der Polyisocyanat-Komponente (ii) der Anteil der Masse von Polyisocyanat 90 % oder mehr beträgt, bevorzugt 92 % oder mehr, weiter bevorzugt 95 % oder mehr, besonders bevorzugt 98 % oder mehr, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanat-Komponente (ii),

und wobei das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5

in der Lage ist, Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen eine ausreichende Festigkeit zu verleihen bei einem geringem Bindemittelgehalt und Zugabe einer geringen Menge an tertiärem Amin, so dass die Emissionen, insbesondere von BTX-Aromaten, und die Geruchsbelastung begrenzt werden.

[0035] Bevorzugt beträgt in der Phenolharz-Komponente (i) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems

die Gesamtmasse an (a) Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 45 Gew.-%, weiter bevorzugt 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 35 Gew.-%

und/oder

die Gesamtmasse an (b) Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Phenolharz-Komponente (i).

[0036] Bevorzugt beträgt in der Phenolharz-Komponente (i) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems

die Gesamtmasse an (a) Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 45 Gew.-%, weiter bevorzugt 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 35 Gew.-%

und

die Gesamtmasse an (b) Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Phenolharz-Komponente (i).

[0037] Bevorzugt als Alkylsilikat (a) ist Tetraethylsilikat (TES), besonders bevorzugt Tetraethylorthosilikat (TEOS). Die Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren sind vorzugsweise Dimethylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren.

[0038] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Zweikomponenten-Bindemittelsystem, in welchem das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) umfasst:

Tetraethylsilikat, besonders bevorzugt Tetraethylorthosilikat (TEOS), als Bestandteil (a) und/oder einen oder mehrere Dimethylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren als Bestandteil (b).

[0039] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Zweikomponenten-Bindemittelsystem, in welchem das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) umfasst:

Tetraethylsilikat, besonders bevorzugt Tetraethylorthosilikat (TEOS), als Bestandteil (a)

und

einen oder mehrere Dimethylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren als Bestandteil (b).

[0040] Auch bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Zweikomponenten-Bindemittelsystem, in welchem das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) neben

(a) einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und

(b) einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

eine oder mehrere Verbindungen umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(c) Fettsäurealkylester, vorzugsweise Fettsäuremethylester, bevorzugt Pflanzenölmethylester, bevorzugt Rapsölmethylester,

(d) Tallölester

(e) Alkylencarbonate, vorzugsweise Propylencarbonat,

(f) Cycloalkane

(g) cyclische Formale wie z.B. 1,3-Butandiolformal, 1,4-Butandiolformal, Glycerinformal und 5-Ethyl-5-Hydroxymethyl-1,3-Dioxan

(h) eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe bestehend aus Cashewnusschalenöl, Komponenten von Cashewnusschalenöl und Derivate von Cashewnusschalenöl, insbesondere Cardol, Cardanol sowie Derivate und Oligomere dieser Verbindungen wie in DE 10 2006 037 288 beschrieben

(i) substituierte Benzole und Naphthaline.

[0041] Bevorzugt enthält das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i)

(a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und

(b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

und

(c) Fettsäurealkylester, vorzugsweise Fettsäuremethylester, bevorzugt Pflanzenölmethylester, bevorzugt Rapsölmethylester.

[0042] Bevorzugt beträgt in der Phenolharz-Komponente (i) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems

die Gesamtmasse an (a) Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% und/oder

die Gesamtmasse an (b) Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%, und/oder

die Gesamtmasse an (c) Fettsäurealkylestern 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%

jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Phenolharz-Komponente (i).

[0043] Bevorzugt beträgt in der Phenolharz-Komponente (i) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems

die Gesamtmasse an (a) Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% und

die Gesamtmasse an (b) Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Phenolharz-Komponente (i) und

die Gesamtmasse an (c) Fettsäurealkylestern 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%

jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Phenolharz-Komponente (i).

[0044] Besonders bevorzugt enthält das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i)

- Tetraethylsilikat, besonders bevorzugt Tetraethylorthosilikat (TEOS), als Bestandteil (a),
- einen oder mehrere Dimethylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren als Bestandteil (b)
- und Rapsölmethylester als Bestandteil (c).

[0045] Bevorzugt umfasst das Lösungsmittel der Polyisocyanat-Komponente (ii) ein oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Fettsäurealkylester, vorzugsweise Fettsäuremethylester, bevorzugt Pflanzenölmethylester, bevorzugt Rapsölmethylester,
- Tallölester
- Alkylsilikate, Alkylsilikat-Oligomere und deren Gemische, vorzugsweise Tetraethylsilikat (TES), bevorzugt Tetraethylorthosilikat (TEOS),
- Alkylencarbonate, vorzugsweise Propylencarbonat,
- Cycloalkane
- substituierte Benzole und Naphthaline
- cyclische Formale wie z.B. 1,3-Butandiolformal, 1,4-Butandiolformal, Glycerinformal und 5-Ethyl-5-Hydroxymethyl-1,3-Dioxan
- Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren.

[0046] Wie oben angegeben, besteht ein Ziel der vorliegenden Erfindung darin, den Gehalt von aromatischen Verbindungen in Formstoffmischungen insbesondere zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess zu senken, um die Emission von aromatischen Verbindungen (BTX-Aromaten) zu reduzieren. Daher ist es bevorzugt, dass das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente frei von aromatischen Verbindungen und/oder das Lösungsmittel der Polyisocyanat-Komponente frei von aromatischen Verbindungen ist. Demzufolge sind die oben genannten Lösungsmittel substituierte Benzole und Naphthaline sowie Substanzen aus der Gruppe bestehend aus Cashewnusschalenöl, Komponenten von Cashewnusschalenöl und Derivaten von Cashewnussöl erfindungsgemäß nicht bevorzugt. Bei Substanzen aus der Gruppe bestehend aus Cashewnusschalenöl, Komponenten von Cashewnusschalenöl und Derivaten von Cashewnussöl steht diesem Nachteil allerdings der Vorteil der Gewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen gegenüber.

[0047] Bevorzugt sind das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) und das Lösungsmittel der Polyisocyanat-Komponente (ii) frei von aromatischen Verbindungen.

[0048] Das in der Polyisocyanat-Komponente (ii) in geringer Menge (10 % oder weniger, bevorzugt 8 % oder weniger, weiter bevorzugt 5 % oder weniger, besonders bevorzugt 2 % oder weniger, jeweils bezogen auf

die Gesamtmasse der Polyisocyanat-Komponente) vorliegende Lösungsmittel dient im Wesentlichen dazu, das Polyisocyanat vor Feuchtigkeit zu schützen. Bevorzugt enthält die Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems nur eine solche Menge an Lösungsmittel, wie zum zuverlässigen Schutz des Polyisocyanats vor Feuchtigkeit nötig ist.

[0049] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Zweikomponenten-Bindemittelsystem insbesondere zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess, wobei die Phenolharz-Komponente (i) und/oder die Polyisocyanat-Komponente (ii) als Additiv ein oder mehrere Substanzen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Silanen wie z.B. Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen und Ureidosilanen und Chlorsilanen,
 - Säurechloriden wie z.B. Phosphorylchlorid, Phthaloylchlorid und Benzolphosphoroxydichlorid
 - Flusssäure,
 - Additivmischung herstellbar durch umsetzen lassen einer Vormischung von
 - (av) 1,0 bis 50,0 Gewichtsprozent Methansulfonsäure
 - (bv) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren, wobei die Gesamtmenge an den besagten Estern im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt,
 - und
 - (cv) ein oder mehreren Silanen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge an den besagten Silanen im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt
- wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Bestandteile (av), (bv) und (cv) in der Vormischung.

[0050] Für das zuletzt genannte Additiv gilt, dass in einer bevorzugten Variante der Anteil an Wasser maximal 0,1 Gewichtsprozent beträgt, wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Bestandteile (av), (bv) und (cv) in der Vormischung.

[0051] Diese Additive dienen im Wesentlichen dazu, die Zeitdauer zu verlängern, während der die mit den beiden Bindemittel-Komponenten vermischte Formstoffmischung vor der Weiterverarbeitung zu Gießereiformen bzw. Gießereikernen trotz der hohen Reaktivität des Bindemittelsystems gelagert werden kann („Sandlebenszeit“). Dies wird erreicht durch Additive, welche die Polyurethanbildung inhibieren. Lange Sandlebenszeiten werden benötigt, damit eine vorbereitete Charge einer Formstoffmischung nicht vorzeitig unbrauchbar wird. Die o.g. Additive werden auch als Bench Life Extender bezeichnet und sind dem Fachmann bekannt. Typischerweise werden hier konventionell vor allem Säurechloride aus der Gruppe bestehend aus Phosphorylchlorid POCl_3 (CAS-Nr. 10025-87-3), o-Phthaloylchlorid (1,2-Benzenedicarbonylchlorid, CAS-Nr. 88-95-9) und Benzolphosphoroxydichlorid (CAS Nr. 842-72-6) eingesetzt. Ein bevorzugtes die Sandlebenszeit verlängerndes Additiv ist eine Additivmischung herstellbar durch Umsetzen lassen einer Vormischung der oben genannten Komponenten (av), (bv) und (cv) wie in der Patentanmeldung WO 2013/117256 beschrieben. Inhibierend wirkende Additive werden üblicherweise der Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems zugesetzt. Ihre Konzentration beträgt üblicherweise 0,01 % bis 2% bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanat-Komponente (ii).

[0052] Weitere Funktionen der in der Phenolharz-Komponente (i) und/oder in der Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems gegebenenfalls enthaltenen Additive bestehen in der Erleichterung der Entnahme gehärteter Speiser, Gießereikerne und Gießereiformen aus dem Formwerkzeug sowie in der Erhöhung der Lagerstabilität, insbesondere der Feuchtigkeitsbeständigkeit, der hergestellten Speiser, Gießereikerne und Gießereiformen.

[0053] Dabei wählt der Fachmann aufgrund seines Fachwissens die Additive so aus, dass sie mit allen Bestandteilen des Zweikomponenten-Bindemittelsystems kompatibel sind. So wird er z.B. in Zweikomponenten-Bindemitteln, in denen das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) und/oder das Lösungsmittel der Polyisocyanat-Komponente (ii) Alkylsilikat umfasst, nicht Flusssäure als Additiv einsetzen.

[0054] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Mischung zur Härtung durch Kontaktieren mit einem tertiären Amin. Diese erfindungsgemäße Mischung

- (A) ist herstellbar durch Vermischen der Komponenten des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems wie oben definiert, und/oder
- (B) umfasst
 - ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen,
 - ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül,

ein Lösungsmittel umfassend die Bestandteile

(a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und

(b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Additive,

wobei in der Mischung das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5.

[0055] Eine derartige erfindungsgemäße Mischung ist verwendbar zum Binden eines Formgrundstoffes oder einer Mischung von Formgrundstoffen im Polyurethan-Cold-Box-Prozess (siehe unten). Die erfindungsgemäße Mischung, insbesondere in ihren bevorzugten Ausführungsformen, zeichnet sich dadurch aus, dass sie im Polyurethan-Cold-Box-Prozess hergestellten Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen eine ausreichende Festigkeit verleiht bei einem geringen Bindemittelgehalt und Zugabe einer geringen Menge an tertiärem Amin. Durch die geringen Mengen an Bindemittel und tertiärem Amin werden die Emissionen, insbesondere von BTX-Aromaten, und die Geruchsbelastung begrenzt. Durch das im Vergleich zum Stand der Technik kleinere Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) wird der Stickstoffgehalt des Bindemittels reduziert. Dies bewirkt – neben dem geringen Bindemittelgehalt der erfindungsgemäßen Speiser, Gießereiformen und Gießereikern – eine Begrenzung der geruchsbelastenden Emissionen stickstoffhaltiger Verbindungen beim Abguss sowie ein vermindertes Risiko durch Stickstoff verursachter Gussfehler, wie z.B. pinhole-Fehler oder Komma-Fehler.

[0056] Variante (A) der erfindungsgemäßen Mischung wie oben beschrieben ist bevorzugt herstellbar durch Vermischen der Komponenten eines der oben beschriebenen bevorzugten erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsysteme.

[0057] Für Variante (B) der erfindungsgemäßen Mischung wie oben beschrieben gelten hinsichtlich bevorzugt einzusetzender ortho-kondensierter phenolischer Resole, Polyisocyanate, Lösungsmittel, Additive und Mischungsverhältnisse die obenstehenden Ausführungen.

[0058] Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Mischung, welche

(A) herstellbar ist durch Vermischen der Komponenten des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems wie oben definiert,

und

(B) ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen,

ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül,

ein Lösungsmittel umfassend die Bestandteile

(a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und

(b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Additive umfasst,

wobei in der Mischung das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5.

[0059] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Mischung wie oben definiert, ferner umfassend einen Formgrundstoff oder eine Mischung mehrerer Formgrundstoffe, wobei das Verhältnis der Gesamtmasse an Formgrundstoffen zu der Gesamtmasse sonstiger Bestandteile der Mischung im Bereich von 100:2 bis 100:0,4, bevorzugt von 100:1,5 bis 100:0,6 liegt. Die sonstigen Bestandteile der Mischung umfassen alle Bestandteile der Mischung, die keine Formgrundstoffe sind, insbesondere alle Komponenten des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittels, d.h. ortho-kondensiertes phenolisches Resol, Polyisocyanat, Lösungsmittel und gegebenenfalls Additive wie oben definiert. Eine derartige erfindungsgemäße Mischung ist verwendbar als Formstoffmischung zur Herstellung einer Gießereiform oder eines Gießereikerns nach dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess. Diese erfindungsgemäße Mischung, insbesondere in ihren bevorzugten Ausführungsformen, zeichnet sich dadurch aus, dass hergestellte Gießereiformen und Gießereikern bei einem geringen Bindemittelgehalt und mit einer geringen Menge an tertiärem Amin eine ausreichende Festigkeit aufweisen. Durch die geringen Mengen an Bindemittel und tertiärem Amin werden die Emissionen, insbesondere von BTX-Aromaten, und die Geruchsbelastung begrenzt. Durch das im Vergleich zum Stand der Technik kleinere Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) wird der Stickstoffgehalt des Bindemittels reduziert. Dies bewirkt – neben dem geringen Bin-

demittelgehalt der erfindungsgemäßen Speiser, Gießereiformen und Gießereikerne – eine Begrenzung der geruchsbelastenden Emissionen stickstoffhaltiger Verbindungen beim Abguss sowie ein vermindertes Risiko durch Stickstoff verursachter Gussfehler, wie z.B. pinhole-Fehler oder Komma-Fehler.

[0060] Als Formgrundstoffe sind alle üblicherweise für die Herstellung von Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen eingesetzten Formgrundstoffe geeignet, z.B. Quarzsand und Spezialsande. Der Begriff Spezialsand umfasst natürliche Mineralsande sowie Sinter- und Schmelzprodukte, die in körniger Form hergestellt bzw. durch Brech-, Mahl- und Klassiervorgänge in körnige Form überführt werden, bzw. durch andere physikalisch-chemische Vorgänge entstandene anorganische Mineralsande, die als Formgrundstoffe mit gießereiblichen Bindemitteln für die Fertigung von Speisern, Kernen und Formen verwendet werden. Spezialsande umfassen u.a.

- Aluminiumsilicate in Form natürlicher Minerale oder Mineralgemische wie J-Sand und Kerphalite KF,
- Aluminiumsilicate in Form technischer Sinterkeramik wie z.B. Schamotte und Cerabeats,
- natürliche Schwerminerale wie R-Sand, Chromitsand und Zirkonsand,
- technische Oxidkeramik wie M-Sand und Bauxitsand,
- sowie technische Nichtoxid-Keramik wie Siliciumcarbid.

[0061] Eine zur Herstellung eines Speisers nach dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess geeignete erfindungsgemäße Formstoffmischung, d.h. eine erfindungsgemäße Speisermasse, umfasst

- (i) eine erfindungsgemäße Mischung, welche
 - (A) herstellbar ist durch Vermischen der Komponenten des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems wie oben definiert,
 - oder
 - (B) ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen, ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül, ein Lösungsmittel umfassend die Bestandteile
 - (a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und
 - (b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren
 sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Additive wie oben definiert umfasst, wobei in der Mischung das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5.
- (ii) übliche Speiserbestandteile, wobei in der Speisermasse das Verhältnis der Gesamtmasse der üblichen Speiserbestandteile (ii) zur Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Mischung (i) im Bereich von 100:18 bis 100:5 liegt. Die Speiserbestandteile (ii) umfassen feuerfeste körnige Füllstoffe, gegebenenfalls isolierend wirkende Füllstoffe wie Mikrohohlkugeln, gegebenenfalls Fasermaterial, sowie im Falle exothermer Speiser ein oxidierbares Metall und ein Oxidationsmittel für das oxidierbare Metall. Die Herstellung von Speisern nach dem Polyurethan-Cold-Box-Verfahren sowie als Speiserbestandteile (ii) geeignete Materialien sind dem Fachmann bekannt, siehe z.B. WO 2008/113765 und DE 10 2012 200 967.

[0062] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Speisers, einer Gießereiform oder eines Gießereikerns aus einer Formstoffmischung, wobei die Formstoffmischung mittels eines erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems wie oben definiert oder mittels einer erfindungsgemäßen Mischung wie oben definiert gebunden wird.

[0063] Hinsichtlich bevorzugter Merkmale und Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems und der erfindungsgemäßen Mischung gelten die obenstehenden Ausführungen.

[0064] Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Formstoffmischung umfasst einen Formgrundstoff oder eine Mischung mehrerer Formgrundstoffe bzw. für die Herstellung eines Speisers die o.g. Speiserbestandteile. Bei der Herstellung eines Speisers, einer Gießereiform oder eines Gießereikerns aus dieser Formstoffmischung wird der Formgrundstoff oder die Mischung mehrerer Formgrundstoffe mittels des in der Formstoffmischung enthaltenen erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems wie oben definiert oder mittels der in der Formstoffmischung enthaltenen erfindungsgemäßen Mischung wie oben definiert gebunden.

[0065] Als Formgrundstoff sind alle üblicherweise für die Herstellung von Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen eingesetzten Formgrundstoffe geeignet wie oben angegeben.

[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte

- Bereitstellen oder Herstellen eines Formgrundstoffs oder einer Mischung mehrerer Formgrundstoffe,
- Vermischen des Formgrundstoffs bzw. der Mischung mehrerer Formgrundstoffe mit der Phenolharz-Komponente (i) und der Polyisocyanat-Komponente (ii) eines erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems (wie oben definiert), so dass eine zur Härtung durch Kontaktieren mit einem tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen geeignete Formstoffmischung gebildet wird, wobei das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischen Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5,
- Formen der Formstoffmischung

und

- Kontaktieren der geformten Formstoffmischung mit einem tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen gemäß dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess, so dass die geformte Formstoffmischung gehärtet und so der Speiser, die Gießereiform oder der Gießereikern gebildet wird.

[0067] Das Formen der Formstoffmischung erfolgt üblicherweise, indem die Formstoffmischung in ein Formwerkzeug gefüllt, geblasen oder geschossen wird und danach gegebenenfalls verdichtet wird.

[0068] Das Kontaktieren der geformten Formstoffmischung mit einem tertiären Amin (wobei der Begriff „tertiäres Amin“ im Rahmen dieser Anmeldung auch Mischungen aus zwei oder mehreren tertiären Aminen einschließt) erfolgt vorzugsweise gemäß dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess.

[0069] Das tertiäre Amin ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylamin, Dimethylethylamin, Diethylmethylamin, Dimethylisopropylamin und deren Mischungen. Die einzusetzenden tertiären Amine sind bei Raumtemperatur flüssig und werden für den Einsatz im Polyurethan-Cold-Box-Prozess durch Wärmezufuhr verdampft, und das verdampfte tertiäre Amin wird in das Formwerkzeug eingesprüht oder injiziert.

[0070] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass in bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Menge an tertiärem Amin kleiner als 0.08 mol, bevorzugt kleiner als 0.05 mol, besonders bevorzugt kleiner 0,035 mol pro mol Isocyanatgruppen des in der Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems enthaltenen Polyisocyanats ausreichend ist, um die geformte Formstoffmischung zu härten und so den Speiser, die Gießereiform oder den Gießereikern zu bilden. Die Verminderung der benötigten Mengen an tertiärem Amin ist nicht nur wegen der geringeren Geruchsbelastung und der aufgrund des geringeren Materialeinsatzes verminderten Kosten vorteilhaft, sondern auch wegen des entsprechend geringeren Aufwands für die Abtrennung und das Recycling der tertiären Amine.

[0071] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte

- Bereitstellen oder Herstellen eines Formgrundstoffs oder einer Mischung mehrerer Formgrundstoffe,
- Vermischen des Formgrundstoffs oder der Mischung mehrerer Formgrundstoffe mit der Phenolharz-Komponente (i) und der Polyisocyanat-Komponente (ii) eines erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems (wie oben definiert), so dass eine zur Aushärtung durch Kontaktieren mit einem gasförmigen tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen geeignete Formstoffmischung gebildet wird, wobei das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischen Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5,
- Formen der Formstoffmischung

und

- Kontaktieren der geformten Formstoffmischung mit einem gasförmigen tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen gemäß dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess, so dass die geformte Formstoffmischung gehärtet und so der Speiser, die Gießereiform oder der Gießereikern gebildet wird, wobei das gasförmige tertiäre Amin oder die Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen in einer Menge kleiner als 0.08 mol, bevorzugt kleiner als 0.05 mol besonders bevorzugt kleiner 0,035 mol Amin pro mol Isocyanatgruppen des in der Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems enthaltenen Polyisocyanats eingesetzt wird.

[0072] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass diese geringe Menge an gasförmigem tertiärem Amin pro mol Isocyanatgruppen des in der Polyisocyanat-Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems enthaltenen Polyisocyanats ausreichend ist, um die geformte Formstoffmischung zu härten und so den Speiser, die Gießereiform oder den Gießereikern zu bilden.

[0073] Das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere in seinen bevorzugten Ausführungsformen, zeichnet sich dadurch aus, dass es die Herstellung von Speisern, Gießereiformen und Gießereikernen mit einem geringen Bindemittelgehalt und Zugabe einer geringen Menge an tertiärem Amin ermöglicht, ohne die Festigkeit der Speiser, Gießereiformen und Gießereikerne zu beeinträchtigen. Durch die geringen Mengen an Bindemittel und tertiärem Amin werden die Emissionen, insbesondere von BTX-Aromaten, und die Geruchsbelastung begrenzt. Durch das im Vergleich zum Stand der Technik kleinere Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) wird der Stickstoffgehalt des Bindemittels reduziert. Dies bewirkt – neben dem geringen Bindemittelgehalt der erfindungsgemäßen Speiser, Gießereiformen und Gießereikerne – eine Begrenzung der geruchsbelastenden Emissionen stickstoffhaltiger Verbindungen beim Abguss sowie ein vermindertes Risiko durch Stickstoff verursachter Gussfehler, wie z.B. pinhole-Fehler oder Komma-Fehler.

[0074] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft einen Speiser, eine Gießereiform bzw. einen Gießereikern, herstellbar gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren. Hinsichtlich bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten dabei die obenstehenden Ausführungen. Die erfindungsgemäßen Speiser, Gießereiformen bzw. Gießereikerne zeichnen sich aus durch eine hohe Festigkeit bei niedrigem Bindemittelgehalt bezogen auf die Gesamtmasse des Speisers, des Gießereikerns bzw. der Gießereiform.

[0075] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems wie oben definiert oder einer erfindungsgemäßen Mischung wie oben definiert zum Binden eines Formgrundstoffes oder einer Mischung von Formgrundstoffen im Polyurethan-Cold-Box-Prozess. Hinsichtlich bevorzugter Merkmale und Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystems und der erfindungsgemäßen Mischung gelten die obenstehenden Ausführungen.

[0076] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen weiter erläutert.

[0077] Aus Formstoffmischungen umfassend eine übliche Mischung von Formgrundstoffen sowie ein Zweikomponenten-Bindemittelsystem umfassend eine Polyisocyanat-Komponente (ii) und eine Phenolharz-Komponente (i) wie unten beschrieben werden im Cold-Box-Prozess Prüfkörper in Form von Biegestäben hergestellt und deren Anfangs-Biegefestigkeiten bestimmt.

[0078] Die Herstellung von Kernen als Prüfkörper (+GF+ Biegefestigkeits-Normprüfkörper) wird in Anlehnung an VDG Merkblatt P73 durchgeführt. Dazu wird der Formgrundstoff in einem Mischbehälter vorgelegt. Die berechneten Mengen an Phenolharz-Komponente (i) und Polyisocyanat-Komponente (ii) (siehe Tabellen 1 und 2) werden dann in dem Mischbehälter so eingewogen, dass sie sich nicht direkt vermischen. Anschließend werden Formgrundstoff, Phenolharz-Komponente (i) und Polyisocyanat-Komponente (ii) in einem Paddelmischer für 2 Minuten bei ca. 220 Umdrehungen / Minute zu einer Formstoffmischung gemischt.

[0079] Die Kernherstellung erfolgt mit einer Kernschießmaschine der Firma Multiserw, Modell KSM2. Die fertige Formstoffmischung wird direkt nach ihrer oben beschriebenen Herstellung in den Schießkopf der Kernschießmaschine gefüllt. Die Parameter des Kernschieß-Prozesses sind wie folgt: Schusszeit: 3 Sekunden, Verzögerungszeit nach dem Schuss: 5 Sekunden, Schießdruck: 4 bar (400kPa). Zur Härtung werden die Prüfkörper 10 Sekunden lang bei einem Begasungsdruck von 2 bar (200 kPa) mit Dimethylisopropylamin (DMIPA) begast. Die Dosierung des DMIPA (siehe Tabelle 2) erfolgt mittels einer Injektionsnadel. Anschließend wird 9 Sekunden lang mit Luft gespült bei einem Spüldruck von 4 bar (400 kPa). Die Messung der Anfangs-Biegefestigkeit erfolgt mit einem Multiserw-Prüfgerät LRu-2e zum Zeitpunkt von 15 Sekunden nach Ende der Spülung.

[0080] Bei der Herstellung der Prüfkörper wurden folgende Parameter variiert:

- Art des Resols in der Phenolharz-Komponente
- Lösungsmittelgehalt und Lösungsmittelzusammensetzung der Phenolharz-Komponente
- Lösungsmittelgehalt der Polyisocyanat-Komponente
- in der Polyisocyanat-Komponente (ii) enthaltenes Additiv
- Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente zu der Masse von Resol in der Phenolharz-Komponente (i)
- zur Begasung eingesetzte Menge an Dimethylisopropylamin (DMIPA).

[0081] Die Zusammensetzungen der eingesetzten Zweikomponenten-Bindemittelsysteme und Formstoffmischungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

[0082] In den Beispielen 1.1 bis 1.5 umfasst die Phenolharz-Komponente (i) ein Resol mit Methanol-verether-ten endständigen Methylolgruppen, d.h. endständigen Gruppen der Struktur $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$. In den Beispielen 2.1 bis 2.5, 3, 4, 5.1–5.4, 6.1–6.4, 7.1 und 7.2 umfasst die Phenolharz-Komponente (i) ein Resol mit freien (unverether-ten) endständigen Methylolgruppen (Methoxymethylen-gruppen), d.h. endständigen Gruppen der Struktur $-\text{CH}_2\text{OH}$.

[0083] In den Beispielen 1.1 bis 1.5, 2.1 bis 2.5, 3 und 4 enthält die Phenolharz-Komponente (i) ein Lösungsmittel umfassend Dimethylester von C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren (LM1) und Tetraethylsilikat (TES) (LM2). In den Beispielen 5.1–5.4, 6.1–6.4, 7.1 und 7.2 enthält die Phenolharz-Komponente (i) ein Lösungsmittel umfassend die Bestandteile

LM1	Dimethylester von C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren
LM2	Tetraethylsilikat (TES) (mit Ausnahme der nicht erfindungsgemäßen Beispiele 5.4 und 6.4)
LM3	Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe (Beispiele 5.1–5.4, 7.1, 7.2)
LM4	Rapsölmethylester (Beispiele 6.1–6.4, 7.1, 7.2).

[0084] Die Polyisocyanat-Komponente (ii) enthält Diphenylmethandiisocyanat (Methylenbis(phenyl-isocyanat), MDI) als Polyisocyanat sowie ein die Sandlebenszeit verlängerndes Additiv und gegebenenfalls Tetraethylsilikat (TES) als Lösungsmittel. Die Polyisocyanat-Komponente (ii) der Beispiele 3, 4, 5.1–5.4, 6.1–6.4, 7.1 und 7.2 unterscheidet sich von der Polyisocyanat-Komponente (ii) der Beispiele 1.1 bis 1.5 und 2.1 bis 2.5 hinsichtlich der Art des Additivs. Während in den Beispielen 1.1 bis 1.5 und 2.1 bis 2.5 die Polyisocyanat-Komponente (ii) konventionelle Benchlife-Extender aus der Gruppe der Säurechloride wie oben beschrieben enthält, enthält die Polyisocyanat-Komponente (ii) der Beispiele 3, 4, 5.1–5.4, 6.1–6.4, 7.1 und 7.2 eine Additivmischung herstellbar durch Umsetzen lassen einer Vormischung der oben genannten Komponenten (av), (bv) und (cv) wie in der Patentanmeldung WO 2013/117256 beschrieben.

In den Tabellen 1 und 2 bedeuten:

GT	Gewichtsteile
FGS	Formgrundstoff
LM	Lösungsmittel
BM	Bindemittel

Tabelle 1

Bei- spiel Nr	Zusammensetzung Phenolharz- Komponente						Zusammenset- zung Polyisocyanat- Komponente			Zusammensetzung Formstoffmischung									
	Reso l [%]	LM1 [%]	LM2 [%]	LM3 [%]	LM4 [%]	Ge- samt- menge LM [%]	MDI [%]	LM [%]	Addi- tiv [%]	GT Phenol- harz- Kompo- nente/ 100 GT FGS	GT Polyiso- cyanat- Kompo- nente/ 100 GT FGS	GT Resol/ 100 GT FGS	GT MDI/ 100 GT FGS	Mas- sen- ver- hältnis MDI / Resol	GT BM/ 100 GT FGS	GT LM/ 100 GT FGS	Stoff- menge [mol] OH/ 100 GT FGS	Stoff- menge [mol] NCO/ 100 GT FGS	Stoff- mengen- verhält- nis NCO/ OH
1.1	53,5	21,5	25	0	0	46,5	79,4	19,8	0,8	0,8	0,8	0,428	0,635	1,484	1,07	0,53	4,043E-03	4,807E-03	1,189
1.2	53,5	21,5	25	0	0	46,5	99	0	1	0,8	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,37	4,043E-03	4,795E-03	1,186
1.3	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	1,12	0,48	0,500	0,475	0,951	0,98	0,62	4,719E-03	3,596E-03	0,762
1.4	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,96	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,53	4,045E-03	4,795E-03	1,186
1.5	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,8	0,8	0,357	0,792	2,220	1,16	0,44	3,370E-03	5,994E-03	1,778
2.1	53,5	21,5	25	0	0	46,5	79,4	19,8	0,8	0,8	0,8	0,428	0,635	1,484	1,07	0,53	4,196E-03	4,807E-03	1,146
2.2	53,5	21,5	25	0	0	46,5	99	0	1	0,8	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,37	4,196E-03	4,795E-03	1,143
2.3	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	1,12	0,48	0,500	0,475	0,951	0,98	0,62	4,897E-03	3,596E-03	0,734
2.4	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,96	0,64	0,428	0,634	1,480	1,07	0,53	4,197E-03	4,795E-03	1,143
2.5	44,6	21,5	33,9	0	0	55,4	99	0	1	0,8	0,8	0,357	0,792	2,220	1,16	0,44	3,498E-03	5,994E-03	1,714
3	44,57	21,5	33,93	0	0	55,43	95,8	3	1,2	1,12	0,48	0,499	0,460	0,921	0,96	0,64	4,893E-03	3,480E-03	0,711

Tabelle 2

Zusammensetzung Formstoffmischung																			
Zusammensetzung Phenolharz-Komponente	Zusammensetzung Polyisocyanat-Komponente			Zusammensetzung Formstoffmischung															
	Resol [%]	LM1 [%]	LM2 [%]	LM3 [%]	LM4 [%]	Gesamtmenge LM [%]	MDI [%]	LM [%]	Additiv [%]	Phenolharz-Komponente/100 GT FGS	GT Polyisocyanat-Komponente/100 GT FGS	GT Resol/100 GT FGS	GT MDI/100 GT FGS	Massenverhältnis MDI / Resol	GT BM/100 GT FGS	GT LM/100 GT FGS	Stoffmenge [mol] OH/ 100 GT FGS	Stoffmenge [mol] NCO/ 100 GT FGS	Stoffmen-ge-verhältnis NCO/ OH
Bei- spiel Nr																			
4	43,54	17	39,43	0,00	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.1	43,54	17	31,54	7,89	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.2	43,54	17	27,60	11,83	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.3	43,54	17	23,66	15,77	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
5.4	43,54	17	0,00	39,43	0,00	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.1	43,54	17	31,54	0,00	7,89	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.2	43,54	17	27,60	0,00	11,83	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.3	43,54	17	23,66	0,00	15,77	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
6.4	43,54	17	0,00	0,00	39,43	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
7.1	43,54	17	13,14	13,14	13,14	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752
7.2	43,54	17	26,29	6,57	6,57	56,43	99	0	1	1,12	0,48	0,488	0,475	0,974	0,97	0,63	4,780E-03	3,596E-03	0,752

[0085] Die Ergebnisse der Messungen der Anfangs-Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an DMIPA sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Tabelle 3 bedeutet das Zeichen –/–, dass kein unbeschädigt dem Formwerkzeug entnehmbarer Prüfkörper erhalten wurde.

[0086] In den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 1.1 und 2.1 wurden die beiden Komponenten des Bindemittelsystems jeweils in der im Stand der Technik üblichen Menge und Zusammensetzung eingesetzt, diese Beispiele dienen daher als Referenz. In den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 1.2 und 2.2 wurde die lösungsmittelhaltige Polyisocyanat-Komponente (ii) der Referenzbeispiele durch eine lösungsmittelfreie Polyisocyanat-Komponente (ii) ersetzt, so dass der Lösungsmittelgehalt des Bindemittelsystems gegenüber den Referenzbeispielen vermindert ist. Das Bindemittelsystem der Beispiele 1.2 und 2.2 ist reaktiver als das Bindemittelsystem der Referenzbeispiele, denn bereits mit geringeren Mengen DMIPA werden Prüfkörper erhalten, die unbeschädigt dem Formwerkzeug entnommen werden können. Bei Härtung mit höheren Mengen an DMIPA ist die Biegefestigkeit aber geringer als in den entsprechenden Referenzbeispielen. In den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 1.4 und 2.4 wurde die lösungsmittelhaltige Polyisocyanat-Komponente (ii) der Referenzbeispiele durch eine lösungsmittelfreie Polyisocyanat-Komponente (ii) ersetzt und gleichzeitig der Lösungsmittelgehalt der Phenolharz-Komponente (i) erhöht, so dass der Lösungsmittelgehalt des Bindemittelsystems dem der Referenzbeispiele entspricht. In den Beispielen 1.4 und 2.4 werden ähnliche Biegefestigkeiten erreicht wie in den Referenzbeispielen.

[0087] In den Beispielen 1.3, 2.3, 3, 4, 5.1–5.3, 6.1–6.3, 7.1 und 7.2 sind das Massenverhältnis von Polyisocyanat MDI zu Resol und die Gesamtmasse von Polyisocyanat MDI und Resol in der Formstoffmischung gegenüber den Referenzbeispielen verringert. In den erfindungsgemäßen Beispielen werden vergleichbare oder sogar höhere Biegefestigkeiten als in den Referenzbeispielen erreicht, obwohl der Bindemittelgehalt der Formstoffmischung kleiner ist als in den Referenzbeispielen. Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem ist außerdem reaktiver als das Bindemittelsystem der Referenzbeispiele, denn bereits bei deutlich geringeren Mengen an DMIPA werden hohe Anfangs-Biegefestigkeiten erhalten.

[0088] Eine Verschiebung des Verhältnisses der Masse von Polyisocyanat MDI zur Masse von Resol zu Werten größer als 1,1, insbesondere größer 2 (siehe die nicht erfindungsgemäßen Beispiele 1.5 und 2.5) bewirkt eine deutliche Verringerung der Biegefestigkeit und der Reaktivität, denn erst bei Begasung mit relativ hohen Mengen an DMIPA werden Prüfkörper erhalten, die unbeschädigt dem Formwerkzeug entnommen werden können.

[0089] In den erfindungsgemäßen Beispielen 1.3, 2.3 und 3, 4, 5.1–5.3, 6.1–6.3, 7.1 und 7.2 sind die Anteile von Polyisocyanat und demzufolge Stickstoff gegenüber den Referenzbeispielen 1.5 und 2.5 um 25 % vermindert. Dies bewirkt eine Begrenzung der geruchsbelastenden Emissionen stickstoffhaltiger Verbindungen beim Abguss sowie ein vermindertes Risiko durch Stickstoff verursachter Gussfehler, wie z.B. pinhole-Fehler oder Koma-Fehler.

[0090] Besonders hohe Festigkeiten selbst bei niedrigen Mengen an DMIPA werden in den erfindungsgemäßen Beispielen 1.3, 2.3, 3 und 4 erreicht, in denen das Lösungsmittel der Phenolharzkomponente aus

- (a) einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und
- (b) Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

besteht.

[0091] Wegen des vergleichsweise hohen Preises von Tetraethylsilikat ist es jedoch wünschenswert, den Anteil von Tetraethylsilikat zu vermindern. In den Beispielen 5.1–5.3, 6.1–6.3 sowie 7.1 und 7.2 ist Tetraethylsilikat im Vergleich zu Beispiel 4 zu einem bestimmten Anteil durch ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe (LM3, Beispiele 5.1–5.4, 7.1, 7.2) bzw. Rapsölmethylester (LM4, Beispiele 6.1–6.4, 7.1, 7.2) ersetzt. In den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 5.4 und 6.4 ist der Gehalt an Tetraethylsilikat im Vergleich zu Beispiel 4 vollständig durch LM3 bzw. LM4 ersetzt. LM 3 und LM 4 sind im Stand der Technik übliche Lösungsmittel für Phenolharze im Polyurethan-Cold-Box-Prozess. Wegen der angestrebten Reduktion der Emission von aromatischen Verbindungen (BTX-Aromaten) im Polyurethan-Cold-Box-Prozess ist die Verwendung von LM3 jedoch nicht bevorzugt.

[0092] Mit steigendem Gehalt an Tetraethylsilikat (LM2, erfindungsgemäße Beispiele 4, 5.1–5.3, 6.1–6.3, 7.1 und 7.2) steigen die Festigkeitswerte im Vergleich zu den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 5.4 und 6.4. Dies zeigt, dass Tetraethylsilikat auch in Kombination mit im Stand der Technik üblichen Lösungsmitteln für Phenolharze im Polyurethan-Cold-Box-Prozess eine Verbesserung bewirkt.

[0093] Weitere Vorteile der Erfindung bestehen u.a. in der hohen Fließfähigkeit und geringen Anhaftungstendenz der Formstoffmischung mit dem erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystem. Diese Formstoffmischung wirkt sehr trocken. Beim Herstellen der Prüfkörper aus der erfindungsgemäßen Formstoffmischung zeigt sich eine sehr gute Konturschärfe und hohe Abbildungsgenauigkeit. Die erhaltenen Prüfkörper zeichnen sich durch eine hohe Kantenfestigkeit aus.

[0094] Mit bevorzugten erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Bindemittelsystemen lassen sich gegenüber herkömmlichen Zweikomponenten-Bindemittelsystemen die BTX-Emissionen (Emissionen von Benzol, Toluol und Xylol gemessen bei 700 °C) nach dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess hergestellter Gießereikerne und Gießereiformen beim Abguss um 50 % oder mehr reduzieren.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Anfangs-Biegefestigkeit N/cm ² bei verschiedenen Mengen an DMIPA (bezogen auf die Masse des eingesetzten Formgrundstoffs)		
	0,0129%	0,0401%	0,0936%
1.1	160	320	340
1.2	170	240	270
1.3	230	280	300
1.4	110	280	330
1.5	–/–	190	210
2.1	110	290	330
2.2	100	170	210
2.3	210	320	360
2.4	120	240	290
2.5	–/–	150	210
3	260	330	330
4	250	260	260
5.1	220	220	240
5.2	210	210	230
5.3	200	200	220
5.4	180	180	210
6.1	230	240	240
6.2	210	220	230
6.3	200	210	210
6.4	50	50	50
7.1	119	210	220
7.2	210	230	240

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- US 3409579 [0009]
- US 4546124 [0009, 0027]
- DE 102004057671 [0009]
- EP 0771599 [0009]
- EP 1057554 [0009]
- DE 102010051567 [0009]
- US 5101001 [0009]
- EP 1057554 B1 [0022]
- WO 2009/130335 [0024]
- DE 102010051567 A1 [0030]
- DE 102006037288 [0040]
- WO 2013/117256 [0051, 0084]
- WO 2008/113765 [0061]
- DE 102012200967 [0061]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Phenolic Resins: A century of progress“ (Herausgeber: L. Pilato, Verlag: Springer, Jahr der Veröffentlichung: 2010) insbesondere auf Seite 477 [0022]

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Bindemittelsystem zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Prozess, bestehend aus einer Phenolharz-Komponente (i) und einer davon getrennten Polyisocyanat-Komponente (ii), wobei

(i) die Phenolharz-Komponente

- ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen sowie
- ein Lösungsmittel umfassend die Bestandteile

(a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und

(b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive umfasst
- und

(ii) die Polyisocyanat-Komponente

- ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül

- sowie optional ein Lösungsmittel und

- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive umfasst,

wobei in der Polyisocyanat-Komponente (ii) der Anteil der Masse von Polyisocyanat 90 % oder mehr beträgt, bevorzugt 92 % oder mehr, weiter bevorzugt 95 % oder mehr, besonders bevorzugt 98 % oder mehr, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanat-Komponente (ii),

und

wobei das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat in der Polyisocyanat-Komponente (ii) zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen in der Phenolharz-Komponente (i) kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5.

2. Zweikomponenten-Bindemittelsystem nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) umfasst:

Tetraethylsilikat als Bestandteil (a)

und/oder

einen oder mehrere Dimethylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren als Bestandteil (b).

3. Zweikomponenten-Bindemittelsystem nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) weiter umfasst:

eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(c) Fettsäurealkylester, vorzugsweise Fettsäuremethylester, bevorzugt Pflanzenölmethylester, bevorzugt Rapsölmethylester,

(d) Tallölester

(e) Alkylencarbonate, vorzugsweise Propylencarbonat,

(f) Cycloalkane

(g) cyclische Formale.

4. Zweikomponenten-Bindemittelsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von freien Methylolgruppen zu veretherten Methylolgruppen im ortho-kondensierten phenolischen Resol größer ist als 1, vorzugsweise größer ist als 2, bevorzugt größer ist als 4 und besonders bevorzugt größer ist als 10, wobei vorzugsweise keine veretherten Methylolgruppen im ortho-kondensierten phenolischen Resol enthalten sind.

5. Zweikomponenten-Bindemittelsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylen-Polyphenyl-Isocyanaten (polymeres MDI) und deren Mischungen.

6. Zweikomponenten-Bindemittelsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche,

wobei das Lösungsmittel der Polyisocyanat-Komponente (ii) ein oder mehrere Verbindungen umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Fettsäurealkylester, vorzugsweise Fettsäuremethylester, bevorzugt Pflanzenölmethylester, bevorzugt Rapsölmethylester,

- Tallölester

- Alkylsilikate, Alkylsilikat-Oligomere und deren Gemische, vorzugsweise Tetraethylsilikat,

- Alkylencarbonate, vorzugsweise Propylencarbonat,

- Cycloalkane

- cyclische Formale

und

– Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren.

7. Zweikomponenten-Bindemittelsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel der Phenolharz-Komponente (i) frei ist von aromatischen Verbindungen und/oder das Lösungsmittel der Polyisocyanat-Komponente (ii) frei ist von aromatischen Verbindungen.

8. Zweikomponenten-Bindemittelsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Phenolharz-Komponente (i) und/oder die Polyisocyanat-Komponente (ii) als Additiv ein oder mehrere Substanzen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Silane,
- Säurechloride,
- Flusssäure,
- Additivmischung herstellbar durch umsetzen lassen einer Vormischung von
 - (av) 1,0 bis 50,0 Gewichtsprozent Methansulfonsäure
 - (bv) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren, wobei die Gesamtmenge an den besagten Estern im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt, und
 - (cv) ein oder mehreren Silanen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge an den besagten Silanen im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt,
 wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Bestandteile (av), (bv) und (cv) in der Vormischung.

9. Mischung zur Härtung durch Kontaktieren mit einem tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren tertiären Aminen, wobei die Mischung

(A) herstellbar ist durch Vermischen der Komponenten des Zweikomponenten-Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8, und/oder

(B) ein ortho-kondensiertes phenolisches Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen, ein Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen pro Molekül, ein Lösungsmittel umfassend die Bestandteile

(a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Alkylsilikate und Alkylsilikat-Oligomere und

(b) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Dialkylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren

sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, umfasst

wobei in der Mischung das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5.

10. Mischung nach Anspruch 9, ferner umfassend einen Formgrundstoff oder eine Mischung mehrerer Formgrundstoffe, wobei das Verhältnis der Gesamtmasse an Formgrundstoffen zu der Gesamtmasse sonstiger Bestandteile der Mischung im Bereich von 100:2 bis 100:0,4, bevorzugt von 100:1,5 bis 100:0,6 liegt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Speisers, einer Gießereiform oder eines Gießereikerns aus einer Formstoffmischung, wobei die Formstoffmischung mittels eines Zweikomponenten-Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder mittels einer Mischung nach Anspruch 9 gebunden wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, mit den Schritten:

- Bereitstellen oder Herstellen eines Formgrundstoffs oder einer Mischung mehrerer Formgrundstoffe,
- Vermischen des Formgrundstoffs bzw. der Mischung mehrerer Formgrundstoffe mit der Phenolharz-Komponente (i) und der Polyisocyanat-Komponente (ii) eines Zweikomponenten-Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7, so dass eine zur Härtung durch Kontaktieren mit einem tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren tertiären Aminen geeignete Formstoffmischung gebildet wird, wobei das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5,
- Formen der Formstoffmischung und
- Kontaktieren der geformten Formstoffmischung mit einem tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren tertiären Aminen gemäß dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess, so dass die geformte Formstoffmischung gehärtet und so der Speiser, die Gießereiform oder der Gießereikern gebildet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen oder Herstellen eines Formgrundstoffs oder einer Mischung mehrerer Formgrundstoffe,
- Vermischen des Formgrundstoffs oder der Mischung mehrerer Formgrundstoffe mit der Phenolharz-Komponente (i) und der Polyisocyanat-Komponente (ii) eines Zweikomponenten-Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7, so dass eine zur Härtung durch Kontaktieren mit einem gasförmigen tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen geeignete Formstoffmischung gebildet wird, wobei das Verhältnis der Masse von Polyisocyanat zu der Masse von ortho-kondensiertem phenolischem Resol mit veretherten und/oder freien Methylolgruppen kleiner ist als 1,1, vorzugsweise kleiner ist als 1,0, und mindestens 0,5,
- Formen der Formstoffmischung
und
- Kontaktieren der geformten Formstoffmischung mit einem gasförmigen tertiären Amin oder einer Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen gemäß dem Polyurethan-Cold-Box-Prozess, so dass die geformte Formstoffmischung gehärtet und so der Speiser, die Gießereiform oder der Gießereikern gebildet wird, wobei das gasförmige tertiäre Amin oder die Mischung aus zwei oder mehreren gasförmigen tertiären Aminen in einer Menge kleiner als 0.08 mol, bevorzugt kleiner als 0.05 mol pro 1 mol Isocyanatgruppen eingesetzt wird.

14. Speiser, Gießereiform oder Gießereikern, herstellbar gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13.

15. Verwendung eines Zweikomponenten-Bindemittelsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Mischung nach Anspruch 9 zum Binden eines Formgrundstoffes oder einer Mischung von Formgrundstoffen im Polyurethan-Cold-Box-Prozess.

Es folgen keine Zeichnungen