(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2012 201 971 A1** 2013.08.14

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 201 971.5**
(22) Anmeldetag: **09.02.2012**
(43) Offenlegungstag: **14.08.2013**

(51) Int Cl.: ***C08L 75/04*** (2012.01)
C08K 5/42 (2012.01)
C08K 5/51 (2012.01)
C08K 5/544 (2012.01)
C08K 5/58 (2012.01)
C08G 18/38 (2012.01)
C08G 18/54 (2012.01)
B22C 1/20 (2012.01)

(71) Anmelder:
Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, 40549, Düsseldorf, DE

(74) Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 28217, Bremen, DE

(72) Erfinder:
Ladegourdie, Gérard, 40237, Düsseldorf, DE; Dörschel, Markus, 50670, Köln, DE; Wichmann, Ursula, 41462, Neuss, DE; Anbari, Amine Serghini, 47506, Neukirchen-Vluyn, DE; Strunk, David, 41462, Neuss, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	**36 39 233**	**A1**
EP	**0 182 809**	**B1**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Cold-Box-Bindemittelsysteme und Mischungen zur Verwendung als Additive für solche Bindemittelsysteme**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wir eine Mischung umfassend oder bestehend aus (a) Methansulfonsäure (b) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren, und (c) ein oder mehreren Silanen oder herstellbar durch umsetzen lassen einer Vormischung von (av) Methansulfonsäure (bv) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren und (cv) ein oder mehreren Silanen, Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung besagter Mischungen als Additive für die Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes. Ferner betrifft die Erfindung eine Polyisocyanat enthaltende Lösung zur Verwendung als Komponente eines Formstoff-Bindemittelsystems, sowie die Verwendung einer Polyisocyanat enthaltenden Lösung als Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes und entsprechende Zwei-Komponenten-Bindemittelsysteme zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Mischung umfassend oder bestehend aus (a) Methansulfonsäure, (b) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren und (c) ein oder mehreren Silanen und betrifft auch eine Mischung herstellbar durch umsetzen lassen einer Vormischung von (av) Methansulfonsäure, (bv) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren und (cv) ein oder mehreren Silanen. Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung besagter Mischungen als Additive für die Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes. Ferner betrifft die Erfindung eine Polyisocyanat enthaltende Lösung zur Verwendung als Komponente eines Formstoff-Bindemittelsystems, sowie die Verwendung einer Polyisocyanat enthaltenden Lösung als Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes und entsprechende Zwei-Komponenten-Bindemittelsysteme zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes. Ebenfalls betrifft die Erfindung die Verwendung einer Polyisocyanat enthaltenden Lösung und eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung von Gießerei-Sandkernen oder -formen nach dem Cold-Box-Verfahren und/oder zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes vorzugsweise im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren sowie Gemische zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für die Gießerei und Formen oder Kerne für die Gießerei. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für die Gießerei.

[0002] Bei der Herstellung von Gießerei-Sandkernen und -formen haben die unter Polyurethanbildung kalthärtenden Bindemittelsysteme eine große Bedeutung. Diese Bindemittelsysteme bestehen aus zwei Komponenten, einem (normalerweise in einem Lösungsmittel gelösten) Polyol mit mindestens zwei OH-Gruppen im Molekül und einem (meistens ebenfalls in einem Lösungsmittel gelösten) Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen im Molekül. Die beiden Komponenten, werden üblicherweise mit einem Formgrundstoff vermischt, vorzugsweise Sand, in dem Gemisch reagieren die Komponenten zu einem ausgehärteten Polyurethan-Bindemittel, und zwar typischerweise in Gegenwart von Katalysatoren, welche eine schnelle Umsetzung und damit eine hinreichend kurze Aushärtungszeit gewährleisten. Als Katalysatoren kommen dabei neben anderen Stoffen wie metallorganischen Verbindungen vorwiegend tertiäre Amine in Betracht, die nach dem Formen des den Formgrundstoff umfassenden Gemischs mit einem Trägergas in das Formwerkzeug eingeführt werden.

[0003] Die Polyol-Komponente ist üblicherweise ein in einem Lösungsmittel gelöstes Kondensationsprodukt von (ggfs. substituierten) Phenolen mit Aldehyden (nachfolgend kurz „Phenolharz“ genannt), das einen geringen bis mittleren Kondensationsgrad besitzt und eine größere Anzahl von freien OH-Gruppen im Molekül aufweist. In bestimmten Fällen, insbesondere bei Sandkernen für niedrigere Gießtemperaturen, kann die Polyol-Komponente aber auch eine Lösung eines oligomeren, dimeren oder monomeren Phenolkörpers sein, z. B. eines Terphenols, Bisphenols oder Dihydroxybenzols. Für alle diese Polyole steht eine große Anzahl von (im Allgemeinen polaren) Lösungsmitteln zur Verfügung. Die Lösungen werden normalerweise auf eine Konzentration von 40–95 Gew.-% der Polyol-Komponente eingestellt und können übliche Zusätze enthalten.

[0004] Zur Verwendung in der Polyisocyanat-Komponente kommen Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen im Molekül in Betracht. Bevorzugt sind aromatische Polyisocyanate, für die Diphenylmethan-4,4‘-diisocyanat (MDI), 2,2‘,6,6‘-Tetramethyldiphenylmethan-4,4‘-diisocyanat, Diphenyldimethylmethan-4,4‘-diisocyanat und Diphenyl-4,4‘-diisocyanat als typische Beispiele genannt seien. Weitere geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in EP 1057554 A2 offenbart. Die Polyisocyanate können entweder in reiner Form oder aber gelöst in einem Lösungsmittel, z. B. einem Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich oberhalb 150 °C oder einem fettsäuremethylesterhaltigen Lösungsmittel oder einem tetraalkylsilikathaltigen Lösungsmittel, die Polyisocyanat-Komponente bilden. Im Falle einer Lösung liegt die Konzentration des Polyisocyanats im Allgemeinen oberhalb von 60 Gew-%.

[0005] Zur Herstellung eines Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für die Gießerei wird ein Formgrundstoff, vorzugsweise ein körniger Formsand wie Quarzsand, Chromitsand, Olivinsand, Zirkonsand, mit den beiden Bindemittel-Komponenten vermischt, wobei die Mengenverhältnisse der beiden Komponenten etwa im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gewichtsteilen Polyisocyanat-Komponente auf 1 Gewichtsteil Polyol-Komponente liegen können und vorzugsweise so bemessen sind, dass sich ein nahezu stöchiometrisches Verhältnis der Isocyanat-Gruppen zu den OH-Gruppen ergibt. Ein solches Gemisch wird sodann zu Gießerei-Sandkernen bzw. -formen verarbeitet, z.B. indem sie in ein Formwerkzeug gefüllt oder geschossen, gegebenenfalls verdichtet und danach durch kurzzeitige Begasung mit einem leicht flüchtigen tertiären Amin wie Triethyl-, Dimethylethyl-, Dimethyl-n-Propyl- oder Dimethylisopropylamin ausgehärtet wird. Anschließend können die Sandkerne bzw. -formen dem Formwerkzeug entnommen werden.

[0006] Die Sandkerne bzw. -formen erhalten bereits während der Begasung eine messbare Festigkeit („Anfangsfestigkeit"), die sich nach Beendigung der Begasung noch weiter auf die Endfestigkeitswerte erhöht. In der Gießereipraxis werden dabei möglichst hohe Anfangsfestigkeiten gewünscht, damit die Sandkerne bzw. -formen möglichst sofort nach der Begasung dem Formwerkzeug entnommen werden können und das Werkzeug wieder für einen neuen Arbeitsgang zur Verfügung steht.

[0007] Solche ausreichend hohen Anfangsfestigkeiten lassen sich mit schnell aushärtenden Bindemittelsystemen erreichen. Eine hierfür erforderliche starke Reaktivität des Systems hat aber zur Folge, dass sich die Zeitdauer, während der das Gemisch aus den beiden Bindemittel-Komponenten und dem Formgrundstoff vor der Weiterverarbeitung zu Sandkernen bzw. -formen gelagert werden kann (sog. „Sandlebenszeit"), deutlich verringert. Dies ist ein erheblicher Nachteil, denn die Praxis verlangt auch ausreichende Sandlebenszeiten, damit eine vorbereitete Charge einer Formstoffmischung (Formsandmischung) nicht vorzeitig unbrauchbar wird. Vor allem angesichts warmer Außentemperaturen, wie sie z.B. in gemäßigten Klimazonen im Sommer oder in Tropen- und Subtropenländern ganzjährig üblich sind, ist die Verlängerung bzw. Einstellung der Sandlebzeit eine große Herausforderung, da hohe Temperaturen die Reaktivität des Bindemittelsystems begünstigen. Gute Sandlebenszeiten ergeben sich mit weniger stark reaktiven Bindemittel-Systemen, die dann aber auch wieder zu schlechteren Anfangsfestigkeiten führen.

[0008] Um beide Forderungen nach möglichst hoher Anfangsfestigkeit und nach möglichst guter Sandlebenszeit erfüllen zu können, werden der Polyisocyanat-Komponente des Bindemittels bislang Säurechloride, z.B. Phosphorylchlorid, Phthaloylchlorid oder Chlorsilane, zugesetzt. DE-A-34 05 180 beschreibt ein derartiges, Chlorsilane enthaltendes Formstoff-Bindemittelsystem.

[0009] Säurechloride enthaltende Bindemittelsysteme sind aus US 4,540,724 bekannt.

[0010] Ein Anteil an Chlor im Bindemittelsystem kann jedoch zu Nachteilen und gesundheitlichen Risiken bei der Verarbeitung des Bindemittelsystems und beim nachfolgenden Metallguss führen, da bei einer Zersetzung des Bindemittelsystems chlorhaltige gesundheitsschädigende Verbindungen entstehen können. Beispielsweise zersetzt sich Phosphorylchlorid bei Anwesenheit von Wasser unter Bildung von stark ätzendem, phosphor- und salzsäurehaltigem Nebel. Bei der Inhalation von dampfförmigen Phosphorylchlorid findet die Zersetzung mit dem in der Lunge vorhandenem Wasser statt, dies kann zu ernsthaften Schäden der Gesundheit und zur Azidose führen.

[0011] Neben den gesundheitlichen Risiken bei der Verwendung von chlorhaltigen Bindemittelsystemen, führt die Verwendung von chlorhaltigen Bindemittelsystemen auch häufig zu einer Korrosion der hergestellten Gussteile (insbesondere bei Grauguss), die durch chlorhaltige Zersetzungsprodukte des Bindemittelsystems eingeleitet wird. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von chlorhaltigen Bindemittelsystemen ist, dass bereits verwendete Sandkerne bzw. Formen häufig erst nach aufwendiger Aufarbeitung, bei der gesundheitsgefährdende chlorhaltende Chemikalien entfernt werden müssen, als Altsande wieder verwendet werden können. Es besteht daher Bedarf an einem Austauschstoff für Säurechloride bzw. Chlorsilane, der ebenfalls die Sandlebenszeit eines Formstoffes verlängern kann und dabei chlorfrei ist. Der Austauschstoff soll die bislang eingesetzten Säurechloride bzw. Chlorsilane ganz oder teilweise ersetzen können, ohne die Sandlebenszeit oder die Festigkeit der Sandkerne (Anfangsfestigkeit und Endfestigkeit) zu beeinträchtigen.

[0012] Neben den hohen Anforderungen an die Sandlebenszeit sowie die Anfangs- und Endfestigkeit der Sandkerne bzw. -formen, sind in der Gießereitechnik auch hohe Anforderungen an die Lagerstabilität der hergestellten Sandkerne bzw. -formen gestellt. In der Gießereipraxis werden die hergestellten Sandkerne bzw. -formen vor deren Verwendung im Gießprozess zwischengelagert. Dabei sind die Sandkerne bzw. -formen den in den Gießereien üblichen Umweltfaktoren wie z.B. hohen Temperaturen und Feuchtigkeit ausgesetzt. Vor allem geschlichtete Sandkerne bzw. -formen weisen üblicherweise einen recht hohen Wassergehalt auf. Eine unter Feuchtigkeit stattfindende Rückreaktion bzw. Zersetzungsreaktion der Polyurethan-Harze führt zu einer Verschlechterung der Qualität der hergestellten Sandkerne bzw. -formen. Im schlimmsten Fall kann dies dazu führen, dass die hergestellten Sandkerne bzw. -formen nach längerer Standzeit unbrauchbar geworden sind.

[0013] Um die Lagerstabilität der Sandkerne bzw. -formen zu erhöhen, werden dem Bindemittelsystem häufig Haftvermittler zugefügt, dadurch wird insbesondere das Festigkeitsverhalten wesentlich verbessert. Üblicherweise handelt es sich bei den verwendeten Haftvermittlern um Silane. Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane und Ureidosilane. Silane sind jedoch verhältnismäßig teuer und tragen wesentlich zu den Gesamtkosten an den hergestellten Bindemittelsystemen bei. Es besteht daher Bedarf,

einen geeigneten Weg zu finden, um die Menge der verwendeten Silane zu senken, ohne dabei die Lagerstabilität der Sandkerne bzw. -formen zu verschlechtern.

[0014] Aufgrund einer zunehmenden Komplexität von Gussstücken wird die Vermeidung von Oberflächenfehlern am Gussstück auch immer wichtiger. Weil die Kerngeometrien immer filigraner und die Formen immer komplexer werden, steigen entsprechend die Anforderungen an die Formstoffe und insbesondere Bindemittelsysteme.

[0015] Aufgrund der thermischen Ausdehnung des im Formstoff enthaltenen Sandes durch die Gießhitze können Formen und Kerne aufreißen, so dass das flüssige Metall in die Form oder den Kern eindringt. Die daraus resultierenden Oberflächenfehler, z.B. Blattrippen, lassen sich nur schwer entfernen.

[0016] Bei der Pyrolyse von kunstharzgebundenen Formstoffen durch die Gießhitze entstehen Gase. Diese können ebenfalls zu Gussfehlern führen. In diesem Zusammenhang können verschiedene Ursachen, die zur Entstehung dieser als Gasfehler bezeichneten Gussfehler führen, unterschieden werden.

[0017] Einerseits können Gasfehler, wie von H.G. Levelink, F.P.M.A. Julien und H.C.J. de Man in Gießerei 67 (1980) 109 beschrieben, z.B. durch „exogene“ Gase verursacht werden. Diese „exogenen Gase“ entstehen hauptsächlich bei der Pyrolyse von organischen

[0018] Bindemitteln beim Kontakt mit der Metallschmelze in der Form oder dem Kern. Diese Gase erzeugen einen Gasdruck in Form oder Kern, der, wenn er den metallostatischen Gegendruck übersteigt, zu Gasfehlern im Gussstück, zumeist in dessen oberem Bereich, führen kann. Diese Gasblasen haben in der Regel eine glatte innere Oberfläche.

[0019] Eine weitere Art von Gasfehlern wird z.B. von Gy. Nandori und J.Pal. Miskoloc sowie K. Peukert in Gießerei 83 (1996) 16 beschreiben. Hier handelt es sich um Gasblasen, die mit Schlackestellen vergesellschaftet auftreten. Als Ursache solcher Gas-Schlackefehler sind „exogene“, d.h. aus Form/Kern und Formhohlraum kommende, und „endogene“, d.h. aus der Schmelze kommende Gase anzusehen. Diese Gase reagieren teilweise mit der Schmelze, so dass oxidreiche Schlacken entstehen. Diese Schlacken bilden zusammen mit den verbliebenen Gasen Gasfehler.

[0020] An Stellen, an denen die Oberfläche eines Kernes oder einer Form nicht genügend gegen das Eindringen von Schmelze geschützt ist, entstehen zudem häufig Penetrationen. Die entsprechenden Fehler müssen aufwändig aus dem Gussstück entfernt werden.

[0021] Es besteht daher stetig der Bedarf an Bindemittelsystemen die eine hohe thermische Beständigkeit aufweisen und somit dazu beitragen, Oberflächenfehler am Gussstück zu verringern.

[0022] Der Erfindung lag daher insbesondere die Aufgabe zu Grunde, ein geeignetes Additiv für unter Polyurethanbildung kalthärtende Bindemittelsysteme zu finden, das einzelne oder sämtliche der oben erwähnten Probleme löst. Dabei sollte insbesondere eine ausreichend hohe Sandlebenszeit garantiert werden, ohne die Festigkeit der Sandkerne und -formen (Anfangs- und Endfestigkeit) in relevantem Maße zu beeinträchtigen. Zusätzlich sollte die thermische Beständigkeit des Bindemittelsystems verbessert und dadurch die Gussoberfläche der hergestellten Gussteile optimiert werden. Außerdem sollte die Feuchtigkeits- bzw. Wasserschlichtebeständigkeit verbessert oder zumindest im Vergleich zum Stand der Technik beibehalten werden.

[0023] DE 29 21 726 offenbart spezielle Emulsionen enthaltend Wasser, ein organisches Polyisocyanat, gegebenenfalls ein nichtionisches, oberflächenaktives Mittel als Emulgator, und eine Sulfonsäure. Die Sulfonsäure ist dabei eine Sulfonsäure der allgemeinen Formel $R-(SO_3H)_n$, in welcher n für eine ganze Zahl 1 oder 2 steht und R einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 14 Kohlenstoff-Atomen, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 18 Kohlenstoff-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoff-·Atomen oder einen alkaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 24 Kohlenstoff-Atomen bedeutet.

[0024] DE 29 21 698 A1 offenbart ein selbsttrennend wirkendes, im wesentlichen wasserfreies Bindemittel auf Polyisocyanatbasis für die Herstellung von Presskörpern bestehend aus

A) einem Polyisocyanat und
B) einer Sulfonsäure der allgemeinen Formel $R-(SO_3H)_n$, in welcher
n für eine ganze Zahl 1 oder 2 steht und
R einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 14 Kohlenstoff-Atomen, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 18 Kohlenstoff-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoff-·Atomen oder einen alkaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 24 Kohlenstoff-Atomen bedeutet,

wobei das Äquivalentverhältnis der Komponenten A) und B) zwischen 100:0,5 und 100:20 liegt.

[0025] JP 03-041116 betrifft bestimmte Polyurethanharz-Zusammensetzungen für orthopädische Gussbänder umfassend ein Polyurethanprepolymer umfassend ein Polyol und ein Polyisocyanat, einen Katalysator, einen Stabilisator (z.B. Säurechloride wie Benzoylchlorid oder Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure) und eine Esterverbindung von Polyethylenglycol.

[0026] DE 42 15 873 beschreibt die Verwendung von bei Raumtemperatur flüssigen Estern als Lösungsmittel für Isocyanate und/oder Isocyanurate, wodurch die Viskosität der Isocyanate und/oder Isocyanurate drastisch reduziert werden kann.

[0027] DE 195 42 752 beschreibt die Verwendung von Pflanzenöl-Methylestern, vorzugsweise von Rapsölmethylester, als Lösungsmittel für einzelne oder beide Komponenten von Gießerei-Formstoff-Bindemitteln auf Polyurethan-Basis, deren Komponenten ein freie OH-Gruppen enthaltendes Phenolharz und ein Polyisocyanat als Reaktionspartner umfassen.

[0028] JP 53-128526 offenbart, dass zur Herstellung einer selbsthärtenden Formmischung ein Phenolharz enthaltend 0,05 bis 40 % Carbon- und/oder Sulfonsäure und Sand mit einem Polyisocyanat in Gegenwart eines basischen Katalysators gemischt werden.

[0029] JP 62-104648 offenbart, dass zur Herstellung einer Sandform Gießereisand mit einem Bindemittel umfassend ein Furanharz, Toluensulfonsäure, Tetraethylsilicat, Methyldiisocyanat, Siliciumdioxid und Borsäure geknetet wird.

[0030] CN 102049463 offenbart ein Verfahren umfassend das Mischen einer Natriumalkylsulfonat-Lösung mit einem Phenolharz, danach Mischen mit Sand, weiteres Mischen mit einem Polyisocyanat-Ester, und das Formen einer Gießform.

[0031] Erfindungsgemäß werden einzelne oder sämtliche der vorstehend genannten Aufgaben gelöst durch eine Mischung
umfassend oder bestehend aus
(a) 1,0 bis 50,0 Gewichtsprozent Methansulfonsäure
(b) 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
(c) ein oder mehreren Silanen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen, Hydroxysilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge an den besagten Silanen im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt,
wobei der Anteil an Wasser maximal 0,1 Gewichtsprozent beträgt
wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung
oder

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, Hydroxysilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge an den besagten Silanen im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt,

wobei 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.

[0032] Der Wassergehalt der Vormischung entspricht der Summe der Wassergehalte der einzelnen eingesetzten Komponenten.

[0033] Als Ester einer Phosphor-Sauerstoff-Säure werden vorzugsweise eingesetzt Ester der Phosphinsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Peroxophosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Diphosphonsäure, Hypodiphosphorsäure, Diphosphorsäure und Peroxodiphosphorsäure. Besonders bevorzugt sind Ester einer Phosphor-Sauerstoff-Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Estern der Phosphorsäure. Besonders bevorzugte Ester sind Mono- und Dieester der Phosphorsäure, insbesondere Dibutylphosphat und Dodecylphosphat.

[0034] Besonders bevorzugte Silane sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen und Ureidosilan. Ein besonders bevorzugtes Silan ist Bis(trimethoxysilylpropyl)amin.

[0035] Weitere geeignete Silane sind beispielsweise gamma-Hydroxypropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropyl-methyl-Diethoxysilan, gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan, gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)trimethoxysilan, N-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan.

[0036] Gamma-Aminopropylmethyldiethoxysilan (N-Aminopropylmethyldiethoxysilan) wird 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.

[0037] Es versteht sich, dass die Bestandteile (a), (b) und (c) einer erfindungsgemäßen Mischung jeweils separat bereitgestellt oder hergestellt werden können. Die Bestandteile (a), (b) und (c) können (vorzugsweise in den als bevorzugt angegebenen Mengenanteilen) nacheinander oder zeitgleich miteinander vermischt und dadurch eine erfindungsgemäße Mischung hergestellt werden. Im Einzelfall können die einzelnen Bestandteile einer erfindungsgemäßen Mischung so miteinander reagieren, dass vollständig oder teilweise miteinander reagieren, dass die resultierende Mischung nicht bzw. nicht die Bestandteile (a), (b) und (c) in den erfindungsgemäßen Mengenanteilen nicht umfasst. Eine erfindungsgemäße Mischung liegt aber auch dann vor, wenn zunächst eine Vormischung mit den Komponenten (av), (bv) und (cv) hergestellt wird, wobei die vorstehend angegebenen Mengenanteile, den Mengenanteilen entsprechen, in denen die Bestandteile (av), (bv) und (cv) nacheinander oder zeitgleich miteinander vermischt und dadurch die Vormischung erhalten wird, wobei eine etwaige Umsetzung bei Bestimmung der Gewichtsprozentangaben nicht berücksichtigt wird. Die Vormischung entspricht dabei dem gedanklichen Produkt bei dem eine mögliche Umsetzung der Bestandteile noch nicht eingesetzt hat. Nach anschließendem umsetzen lassen der hergestellten Vormischung resultiert die erfindungsgemäße Mischung.

[0038] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die erfindungsgemäße Mischung als Additiv in Bindemittelsystemen zur Verlängerung der Sandlebenszeit eines Formstoffes eingesetzt werden und dabei die insbesondere die insoweit üblichen Chlorsilane und Säurechloride ganz oder teilweise ersetzen kann. Neben einer Verlängerung der Sandlebenszeit konnte auch eine Verbesserung der Lagerstabilität beobachtet werden.

[0039] Weitere Aspekte und insbesondere weitere Aufgabenstellungen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den beigefügten Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung.

[0040] Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Mischung, bei der die Gesamtmenge an Methansulfonsäure in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 3,0 bis 40,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 5,5 bis 35,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. der Bestandteile (av), (bv) und (cv) in der Vormischung
und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 10,0 bis 80,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 70,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. der Bestandteile (av), (bv) und (cv) in der Vormischung

und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Silanen in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 10,0 bis 85,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 80,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. der Bestandteile (av), (bv) und (cv) Vormischung.

[0041] Insbesondere bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Mischung, bei der die Gesamtmenge an Methansulfonsäure in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich 5,5 bis 35,0 Gewichtsprozent liegt, die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 15,0 bis 70,0 Gewichtsprozent liegt und gleichzeitig die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Silanen in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 15,0 bis 80,0 Gewichtsprozent liegt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. der Bestandteile (av), (bv) und (cv) Vormischung.

[0042] Neben den Bestandteilen (a), (b), (c) in der Mischung bzw. Bestandteilen (av), (bv) und (cv) in der Vormischung können weitere Komponenten in der Mischung vorliegen. So kann es z.B. sinnvoll sein, die Viskosität der Mischung durch Zugabe von Lösungsmitteln einzustellen oder weitere Zusätze hinzuzugeben.

[0043] Dabei ist eine erfindungsgemäße Mischung für viele Anwendungszwecke besonders bevorzugt so ausgestaltet, dass die Gesamtmenge an Bestandteilen (a), (b), (c) in der Mischung bzw. Bestandteilen (av), (bv) und (cv) in der Vormischung 90 Gewichtsprozent oder mehr beträgt, vorzugsweise 95 Gewichtsprozent oder mehr, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung bzw. Vormischung. Für andere Anwendungszwecke ist der Anteil deutlich niedriger, siehe dazu die Ausführungen weiter unten.

[0044] In eigenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass neben den angegebenen Mengenanteilen auch die Verhältnisse der Masse der einzelnen Bestandteile zueinander einen Einfluss auf die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mischung besitzen.

[0045] Vorteilhafterweise ist eine erfindungsgemäße Mischung so ausgestaltet, dass
das Verhältnis der Masse von Bestandteil (a) zur Masse von Bestandteil (b) in der Mischung bzw. der Masse von Bestandteil (av) zur Masse von Bestandteil (bv) in der Vormischung im Bereich von 0,05 bis 1,4 liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1,3, besonders bevorzugt im Bereich von 0,13 bis 1,25
und/oder (vorzugsweise „und“)
das Verhältnis der Masse von Bestandteil (a) zur Masse von Bestandteil (c) in der Mischung bzw. der Masse von Bestandteil (av) zur Masse von Bestandteil (cv) in der Vormischung im Bereich von 0,03 bis 1,6 liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 1,5, besonders bevorzugt im Bereich von 0,07 bis 1,45
und/oder (vorzugsweise „und“)
das Verhältnis der Masse von Bestandteil (b) zur Masse von Bestandteil (c) in der Mischung bzw. der Masse von Bestandteil (bv) zur Masse von Bestandteil (cv) in der Vormischung im Bereich von 0,1 bis 4,0 liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,15 bis 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 0,18 bis 3,35.

[0046] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Mischungen sind so ausgestaltet, dass
der oder zumindest einer der Ester einer Phosphor-Sauerstoff-Säure, wobei die Gesamtmenge an den besagten Esternin der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt, bevorzugt im Bereich von 10,0 bis 80,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 70,0 Gewichtsprozent
und/oder
das oder zumindest eines der Silane ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge besagten Silanen in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt, bevorzugt im Bereich von 10,0 bis 85,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 80,0 Gewichtsprozent,
wobei die Gewichtsprozentangaben jeweils bezogen sind auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. (av), (bv) und (cv) in der Vormischung.

[0047] In der Praxis ist es vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Mischung ein oder mehrere Lösungsmittel umfasst. Unter anderem lässt sich dadurch die Viskosität der Mischung einstellen und eine spätere Dosierung der Mischung wird so vereinfacht. Die Bestandteile (a), (b) und (c) die Bestandteile (av), (bv) und (cv) werden sie im Rahmen des vorliegenden Textes nicht zu den Lösungsmittel gezählt werden.

[0048] Besonders bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Mischung, umfassend ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

– aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich oberhalb von 150° C bei Normaldruck (z.B. „Solvesso 100“, „Solvesso 150“)

– Fettsäurealkylester vorzugsweise Rapsölmethylester

– Dieester von Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dibasicester („DBE“ bezeichnetes Gemisch aus Dimetylestern von C_4-C_6 Dicarbonsäuren)

– Propylencarbonat

– TEOS Alkylsilikate, Alkylsilikat-Oligomere und deren Gemische (d.h. Mischungen verschiedener Alkylsilikate, Mischungen verschiedener Oligomere und Mischungen von Alkylsilikat(en) mit Oligomer(en))

[0049] wobei die Gesamtmenge der besagten Lösungsmittel in der Mischung in bestimmten bevorzugten Ausgestaltungen im Bereich von 0 bis 80 Gew.-% liegt, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

[0050] Geeignete Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Mischung (wie oben definiert) und unabhängig von den jeweiligen Konzentrationen sind Tetraalkylsilikate wie Tetraethylsilikat (TEOS), aromatische Kohlenwasserstoffe (wie zum Beispiel substituierte Alkylbenzole, Xylole und Naphthaline) und deren Mischungen, Fettsäurealkylester (vorzugsweise Rapsölmethylester) und deren Mischungen, Gemische der verschiedenen Lösungsmitteltypen sowie Gemische davon mit Alkylencarbonaten wie Propylencarbonat oder Dialkylestern aliphatischer Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylestern von Adipinsäure, Glutarsäure und/oder Bernsteinsäure. Die letztgenannten Dialkylester werden beispielsweise unter der Bezeichnung DBE (Dibasic Ester) vertrieben.

[0051] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung (wie vorstehend definiert, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt bezeichnet) als Additiv für die Polyisocyanat-Komponente und/oder Polyol-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes, vorzugsweise für die Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren.

[0052] Das Additiv kann in beliebiger Reihenfolge mit der Polyisocyanat-Komponente und der Polyol-Komponente vereinigt werden; die Vereinigung mit der Polyisocyanat-Komponente und der Polyol-Komponente kann in Gegenwart des Formgrundstoffs erfolgen. Das Additiv kann insbesondere in einem ersten Schritt mit der Polyisocyanat-Komponente vereinigt werden, wobei sich eine erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung bildet. Alternativ kann das Additiv in einem ersten Schritt mit der Polyol-Komponente vereinigt werden. Weiter alternativ kann das Additiv nach Art einer zusätzlichen Komponente in einem ersten Schritt dem Formgrundstoff oder einem Gemisch zugesetzt werden, welches bereits den Formgrundstoff und gegebenenfalls die Polyisocyanat-Komponente und/oder Polyol-Komponente enthält.

[0053] In eigenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung als Additiv für die Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes, mit ausgesprochen vorteilhaften Eigenschaften führt. Unter Verwendung einer solchen Polyisocyanat-Komponente hergestellte Gießerei-Sandkerne und -formen zeigen eine ausgesprochen gute Lagerstabilität und mittels der hergestellten Sandkerne und -formen hergestellten Gussprodukte weisen überraschend wenige Gussfehler auf. Die mit einer solchen Polyisocyanat-Komponente hergestellten Formstoffmischungen weisen eine sehr hohe Sandlebenszeit auf, ohne dass die Anfangs- und Endfestigkeit der daraus hergestellten Sandkerne und -formen beeinträchtigt wird.

[0054] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Polyisocyanat enthaltende Lösung zur Verwendung als Komponente eines Formstoff-Bindemittelsystems,
umfassend oder bestehend aus

(I) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen im Molekül, wobei vorzugsweise das eine Polyisocyanat oder zumindest eines der mehreren Polyisocyanate ein Methylendiphenyldiisocyanat oder dessen Oligomer oder Polymer ist und

(II) den Bestandteilen

(a) 0,001 bis 5,000 Gew.-% Methansulfonsäure

(b) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren, wobei die Gesamtmenge an den besagten Estern im Bereich von 0,005 bis 9,0 Gewichtsprozent liegt,

und

(c) ein oder mehrere Silanen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen, Hydroxysilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge an den besagten Silanen im Bereich von 0,005 bis 9,0 Gewichtsprozent liegt,
wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung,
oder

herstellbar durch Mischen von
(I) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen im Molekül, wobei vorzugsweise das eine Polyisocyanat oder zumindest eines der mehreren Polyisocyanate ein Methylendiphenyldiisocyanat oder dessen Oligomer oder Polymer ist,
oder
einer polyisocyanathaltigen Vormischung umfassend ein oder mehrere Polyisocyanate mit jeweils zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen im Molekül, wobei vorzugsweise das eine Polyisocyanat oder zumindest eines der mehreren Polyisocyanate ein Methylendiphenyldiisocyanat oder dessen Oligomer oder Polymer ist,
mit
(II) einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Mischung, wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0055] Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Polyisocyanat enthaltende Lösung, bei der
die Gesamtmenge an Methansulfonsäure in der Polyisocyanat enthaltenden Lösung im Bereich von 0,003 bis 4,000 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich 0,0055 bis 3,500 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung
und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren in der Polyisocyanat enthaltenden Lösung im Bereich von 0,01 bis 8,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,015 bis 7,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung
und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Silanen in der Polyisocyanat enthaltenden Lösung im Bereich von 0,01 bis 8,5 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,015 bis 8,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0056] Insbesondere bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltene Lösung, bei der die Gesamtmenge an Methansulfonsäure im Bereich von 0,0055 bis 3,500 Gewichtsprozent liegt, die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren im Bereich von 0,015 bis 7,0 Gewichtsprozent liegt und die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Silanen gleichzeitg im Bereich von 0,015 bis 8,0 Gewichtsprozent liegt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0057] Besonders bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung, umfassend ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
– aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich oberhalb von 150° C bei Normaldruck (z.B. „Solvesso 100“, „Solvesso 150“)
– Fettsäurealkylester vorzugsweise Rapsölmethylester
– Dieester von Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dibasicester („DBE“ bezeichnetes Gemisch aus Dimetylestern von C_4-C_6 Dicarbonsäuren)
– Propylencarbonat
– TEOS Alkylsilikate, Alkylsilikat-Oligomere und deren Gemische (d.h. Mischungen verschiedener Alkylsilikate, Mischungen verschiedener Oligomere und Mischungen von Alkylsilikat(en) mit Oligomer(en))
wobei die Gesamtmenge der besagten Lösungsmittel vorzugsweise im Bereich von 44,9 bis 1 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0058] Besonders bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung, umfassend ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Tetraalkylsilikate, wobei die Gesamtmenge der Tetraalkylsilikate im Bereich von 44,9 bis 1 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0059] Ebenfalls besonders bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung, umfassend Tetraethylorthosilikat, wobei die Gesamtmenge an Tetraethylorthosilikat im Bereich von 44,9 bis 1 liegt, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0060] Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung, umfassend eine Gesamtmenge an Polyisocyanat im Bereich von 55 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0061] Dabei ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die oben definierte Polyisocyanat enthaltende Lösung
Säurechloride (wie Phosphorylchlorid) maximal in einer Gesamt-Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Chlorsilane maximal in einer Gesamt-Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Flusssäure maximal in einer Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Polyole maximal in einer Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Phenolharze und Furanharze maximal in einer Gesamtmenge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent) umfasst, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

[0062] Flusssäure wird in der Praxis bislang häufig verwendet, um die Feuchtigkeitsbeständigkeit der hergestellten Gießerei-Sandkerne oder -formen zu verbessern, sie besitzt jedoch aufgrund der hohen Giftigkeit ein enormes Gefahrenpotenzial. Aufgrund der Erfindung ist deren Einsatz nun entbehrlich.

[0063] Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass die erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung auch bei Abwesenheit von Phosphorylchlorid und/oder Flusssäure ausgesprochen gute Eigenschaften (hohe Lagerstabilität und lange Sandlebenszeiten) aufweist. Dabei werden gleichzeitig die gesundheitsgefährdenden Eigenschaften, die von Phosphorylchlorid und Flusssäure ausgehen, eliminiert. Zusätzlich weisen Gussstücke, die unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Polyisocyanat enthaltenden Lösung hergestellt werden, nur eine überaschend geringe Korrosion auf (insbesondere bei Grauguss).

[0064] Gemäß einem weiteren verwandten Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Polyisocyanat enthaltenden Lösung (wie vorstehend definiert, vorzugsweise als bevorzugt beschrieben) als Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes, vorzugsweise als Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren.

[0065] Gemäß einem weiteren verwandten Aspekt betrifft die Erfindung ein Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes für die Gießerei, bestehend aus

– einer erfindungsgemäßen Polyisocyanat enthaltenden Lösung (wie vorstehend definiert, vorzugsweise als bevorzugt beschrieben) als Polyisocyanat-Komponente, und separat
– einer Polyol-Komponente, wobei die Polyol-Komponente vorzugsweise ein Phenol-Formaldehydharz mit zwei oder mehr Methylolgruppen pro Molekül umfasst, besonders bevorzugt ein Benzyletherharz mit ortho-ortho-Strukturen.

[0066] Bevorzugte Benzyletherharze mit ortho-ortho-Strukturen sind beispielsweise in EP 1057554 A2 offenbart.

[0067] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Polyisocyanat enthaltenden Lösung wie oben definiert oder eines erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems wie oben definiert

– zur Herstellung von Gießerei-Sandkernen oder -formen nach dem Cold-Box-Verfahren
und/oder
– zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes vorzugsweise im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren.

[0068] Die Erfindung betrifft ferner ein Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für die Gießerei, umfassend

– einen Formgrundstoff
sowie entweder
– die Komponenten eines erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems
oder
– eine Polyisocyanat-Komponente und eine Polyolkomponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems sowie eine erfindungsgemäße Mischung.

[0069] Weitere verwandte Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind eine Form oder ein Kern für die Gießerei,
– umfassend einen Formgrundstoff, vorzugsweise einen Formsand, sowie entweder das aus der Härtung eines erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems (wie vorstehend definiert, vorzugsweise als bevorzugt beschrieben) resultierende gehärtete Bindemittelsystem
oder
– herstellbar durch Formen eines Gemischs umfassend einen Formgrundstoff, vorzugsweise einen Formsand, sowie die Komponenten eines erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems (wie vorstehend definiert, vorzugsweise als bevorzugt beschrieben) und Härten des Bindemittelsystems in dem geformten Gemisch zu einem gehärteten Bindemittelsystem,
sowie

ein Verfahren zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für die Gießerei, vorzugsweise nach dem Polyurethan-Cold-Box-Verfahren, mit folgenden Schritten:
– Vermischen eines Formgrundstoffs, vorzugsweise eines Formsands, mit den Komponenten eines erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems, (wie vorstehend definiert, vorzugsweise als bevorzugt beschrieben)
– Formen des resultierenden Gemisches umfassend Formgrundstoff und die Komponenten des Bindemittelsystems,
– Kontaktieren des resultierenden geformten Gemisches mit einem gasförmigen Katalysator, vorzugsweise (insbesondere im Rahmen des Cold-Box-Verfahrens) mit einem gasförmigen Amin, so dass das Bindemittelsystem härtet und den Formgrundstoff bindet.

[0070] Bevorzugt werden die Gießerei-Sandkerne bzw. -formen nach dem Cold-Box-Verfahren hergestellt. Beim Cold-Box-Verfahren handelt es sich um das im Gießerei-Bereich wichtigste Polyurethan-Begasungsverfahren. Die Bezeichnung entspricht dem VDG-Sprachgebrauch und ist unter dieser Verfahrensbezeichnung auch in der deutschen Gießerei-Industrie eingeführt worden. Hierzu kann beispielsweise auf US 3,409,579 verwiesen werden. Im Cold-Box-Verfahren dient ein aminisches Begasungsmittel wie beispielsweise Triethyl-, Dimethylethyl-, Dimethyl-n-Propyl- oder Dimethylisopropylamin als Beschleunigungskatalysator, der die Addition von Polyisocyanat an ein Phenolharz, z. B. Benzyletherharz erheblich beschleunigt. Es bildet sich dabei ein Polyurethan. Im Cold-Box-Verfahren eingesetzte Harze sind dabei in der Regel wasserfrei, da Wasser mit dem Polyisocyanat frühzeitig reagieren würde.

[0071] Verfahrenstechnisch wird üblicherweise so vorgegangen, dass zunächst der das erfindungsgemäße Formsand-Bindemittelsystem enthaltende Gießerei-Formsand (Kernsand) in den Kernkasten geschossen wird. Danach wird mit einem Amin-Luft- oder Amin-Stickstoff-Gemisch als Gas oder Aerosol begast. Bei den Aminen handelt es sich im Allgemeinen um Triethyl-, Dimethylethyl-, Dimethyl-n-Propyl- oder Dimethylisopropylamin, die jeweils mit einem Druck von 2 bis 6 bar in den Kernkasten eingeblasen werden. Die Restgase werden üblicherweise mit erwärmter Spülluft, Stickstoff oder CO_2-Gas aus dem Kern ausgetrieben und können in einem Säurewäscher, der mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure beschickt wird, entsorgt werden.

[0072] Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem härtet dabei je nach Amin bei Temperaturen von vorzugsweise 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt 45 bis 80 °C aus. Speziell beim Cold-Box-Verfahren erfolgt die Aushärtung üblicherweise bei der in der jeweiligen Gießerei herrschenden Umgebungstemperatur, d.h. im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 50 °C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 40 °C. Daher wird das Bindemittel als kalthärtendes Bindemittel für Formsand bezeichnet.

[0073] Das Cold-Box-Verfahren lässt sich in breitem Maßstab einsetzen, insbesondere im Metallguss, beispielsweise im Motorenguss.

[0074] Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung bzw. der erfindungsgemäßen Polyisocyanat enthaltende Lösung sind die Formgrundstoffe/Formsande nach dem Guss weitestgehend chlorfrei, sodass eine Korrosion der Gussteile (insbesondere bei Grauguss) vermieden wird und die bereits verwendeten Sandkerne

bzw. Formen als Altsande wiederverwendet werden können. Hierzu werden die Altsande thermisch und/oder mechanisch aufgearbeitet. Beide Aufarbeitungsweisen führen zu keinen oder nicht nennenswerten Belastungen mit gesundheitsgefährdenden Chemikalien. Diese Wiederverwertung der bereits eingesetzten Sandkerne bzw. Aufarbeitung der Altsande ist selbst mit Bentonit-haltigen Systemen oder basischen Systemen möglich.

[0075] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne einzuschränken. Die in den Beispielen verwendete Angabe "GT" bedeutet Gewichtsteile (Massenteile).

Beispiel 1: Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung M1:

[0076] In ein Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Kühlung und Thermometer ausgestattet war, wurden folgende Stoffe in der angegebenen Reihenfolge dosiert, wobei die Temperatur unter 35°C gehalten wurde:

25,84	GT	Dibutylphosphat
6,46	GT	Methansulfonsäure
37,70	GT	Bis(trimethoxysilylpropyl)amin
30,00	GT	Tetraethylsilikat

[0077] Das Produkt ist eine erfindungsgemäße Mischung.

Beispiel 1a: Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung M2:

[0078] In ein Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Kühlung und Thermometer ausgestattet war, wurden folgende Stoffe in der angegebenen Reihenfolge dosiert, wobei die Temperatur unter 35°C gehalten wurde:

25,84	GT	Dibutylphosphat
6,46	GT	Methansulfonsäure
37,70	GT	Bis(trimethoxysilylpropyl)amin
5,00	GT	Tetraethylsilikat

[0079] Das Produkt ist eine erfindungsgemäße Mischung.

Beispiel 1b: Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung M3:

[0080] In ein Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Kühlung und Thermometer ausgestattet war, wurden folgende Stoffe in der angegebenen Reihenfolge dosiert, wobei die Temperatur unter 35°C gehalten wurde:

25,84	GT	Dibutylphosphat
6,46	GT	Methansulfonsäure
37,70	GT	Bis(trimethoxysilylpropyl)amin

[0081] Das Produkt ist eine erfindungsgemäße Mischung.

Beispiel 2: Herstellung eines bevorzugten Phenolharzes des Benzylethertyps (Präkondensat)

[0082] In einem Reaktionsgefäß, das mit Kühler, Thermometer und Rührer ausgerüstet war, wurden:

467,1	GT	Phenol
213,6	GT	Paraformaldehyd (als Formaldehydquelle) und
0,2	GT	Zinkacetat
14,2	GT	Methanol

vorgelegt. Der Kühler wurde auf Rückfluss gesetzt. Die Temperatur wurde innerhalb einer Stunde kontinuierlich ansteigend auf 110° C gebracht und auf dieser Temperatur gehalten, bis ein Brechungsindex (n_D^{20}) von 1,547 erreicht war (zwei bis drei Stunden).

[0083] Anschließend wurde der Kühler auf atmosphärische Destillation umgestellt und die Temperatur innerhalb von einer Stunde auf 125–126° C erhöht, sodass die flüchtige Bestandteile aus der Produktlösung abdestilliert wurdn, bis ein Brechungsindex (n_D^{20}) des Produktes von etwa 1,595 erreicht war.

[0084] Danach erfolgte eine Vakuumdestillation bis zu einem Brechungsindex (n_D^{20}) von 1,617, bei der die restlichen flüchtigen Bestandteile entfernt wurden.

Beispiel 3: Herstellung einer Cold-Box-Phenolharzlösung H1:

[0085] Aus dem Phenolharz (Präkondensat) gemäß Beispiel 2 wurden nach Erreichen des Brechungsindex-Sollwertes eine Harzlösung H1 für das Cold-Box-Verfahren hergestellt, welche die nachfolgend angegebene Zusammensetzung aufwies:

Phenolharz-Lösung H1

53,5	GT P	henolharz (Präkondensat) gemäß Beispiel 2
29,5	GT T	etraethylsilikat
16,0	GT D	BE ("Dibasic Ester")
1,0	GT	Epoxysilan

[0086] Die hergestellte Phenolharz-Lösung H1 ist als Polyol-Komponenten eines erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems anzusehen (vgl. Bsp. 4a).

Beispiel 4: Herstellung von Polyisocyanat enthaltenden Lösungen A1 (nicht erfindungsgemäß) und A2 (erfindungsgemäß) für das Cold-Box-Verfahren

Nicht erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A1:

[0087] Die nachfolgend angegebenen Komponenten wurden unter ständiger Durchmischung nacheinander zusammengegeben, sodass die Polyisocyanat enthaltende Lösung A1 resultierte.

80,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10,0	GT	Tetraethylsilikat
10,0	GT	Dioctyladipat
0,4	GT	Säurechlorid
0,5	GT	(Bistrimethoxysilylpropyl)amin

Erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A2:

[0088] Die nachfolgend angegebenen Komponenten wurden unter ständiger Durchmischung nacheinander zusammengegeben, sodass die erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A2 resultierte.

80,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10,0	GT	Tetraethylsilikat
10,0	GT	Dioctyladipat
1,33	GT	Mischung M1 (gemäß Beispiel 1)

[0089] Die hergestellte erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A2 entspricht einer Polyisocyanat-Komponente in einem erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem (vgl. Beispiele 4a und 5).

Beispiel 4a: Herstellung eines erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems:

[0090] Ein erfindungsgemäßes Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem wird hergestellt durch das Bereitstellen einer Phenolharz-Lösung H1 (Polyol-Komponente) gemäß Beispiel 3 und davon separat einer erfindungsgemäßen Polyisocyanat enthaltenden Lösung A2 (Polyisocyanat-Komponente).

Beispiel 5: Herstellen von Cold-Box-Prüfkörpern und kerntechnische Prüfung:

[0091] Unter Verwendung der oben angegebenen Phenolharzlösung und Polyisocyanat enthaltenden Lösung (vgl. die Beispiele 3 und 4), wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Gemische zur Herstellung eines Kerns oder einer Form hergestellt, indem jeweils

100	GT	Quarzsand H32,
0,7	GT	der jeweiligen Phenolharz-Lösung (Beispiel 3; H1) und
0,7	GT	der jeweiligen Polyisocyanat enthaltenden Lösung (Beispiel 4; A1 = nicht erfindungsgemäß, A2 = erfindungsgemäß)

in einem Schwingmischer vermischt wurden.

[0092] Die Mischzeit betrug jeweils 60 s. Mit den erhaltenen Mischungen wurden bei einem Schießdruck von 4 bar Prüfkörper (+GF+ Riegel) geschossen, die anschließend 10s lang bei einem Begasungsdruck von 4 bar mit Dimethylisopropylamin begast und dann 10s lang mit Luft gespült wurden. Die Sandmenge pro Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form betrug 4 kg, die Sandtemperatur und die Raumtemperatur lagen bei etwa 20 °C, die relative Luftfeuchtigkeit (RLF) betrug in etwa 30 %. Anschließend wurden die Biegefestigkeiten der so erhaltenen Cold-Box-Prüfkörper nach der GF-Methode ermittelt.

[0093] Bei der Herstellung der Cold-Box-Prüfkörper und der Prüfung der Biegefestigkeiten wurden die Vorschriften des VDG-Merkblatts P 73 vom Februar 1996 beachtet.

[0094] In Tabelle 1 sind zunächst die Festigkeitswerte von einem erfindungsgemäßen und einem herkömmlichen Kern gegenübergestellt (in N/cm^2).

[0095] Für die in Tabelle 1 zusammengefassten Ergebnisse wurden Untersuchungen zum einen mit einer sofort nach dem Vermischen zu einem Cold-Box-Prüfkörper verarbeiteten Mischung (Spalte "SOFORT") und zum anderen mit einer nach dem Vermischen (zur Beurteilung der sog. "Sandlebenszeit" SLZ) zunächst eine Stunde gelagerten und dann zu einem Cold-Box-Prüfkörper verarbeiteten Mischung (Spalte "SLZ 1h") durchgeführt. Des Weiteren wurden entsprechende Untersuchungen nach drei Stunden Lagerung des Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form bei Raumtemperatur (Spalte „SLZ 3h RT“) sowie bei einer Lagertemperatur von 40°C (Spalte „SLZ 3h 40°C“) durchgeführt. Die Ermittlung der Biegefestigkeiten der jeweiligen Cold-Box-Prüfkörper erfolgte sofort nach dem Begasen)

[0096] In Tabelle 1 sind zusätzlich in den mit den Buchstaben B, D, F gekennzeichneten Spalten Ergebnisse zur Feuchtigkeitsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Prüfkörper (Kerne) veranschaulicht. Dazu wurden drei unterschiedliche Prüfreihen durchgeführt:

Reihe B:	Prüfkörper sofort nach Herstellung in Wasserschlichte getaucht, luftgetrocknet, nach 1 Stunde geprüft ("B 1h") geprüft.
Reihe D:	Prüfkörper sofort nach Herstellung in Wasserschlichte getaucht, 1 Stunde im Ofen bei 150°C getrocknet, heiß („D heiß“) geprüft.
Reihe F:	Prüfkörper bei über 95% relativer Luftfeuchtigkeit für 1 Tag ("F 1d") gelagert, dann geprüft.

Tabelle 1: Biegefestigkeiten

Verarbeitung des Gemisches		Sofort	SLZ	SLZ	SLZ	B	D	F
Phenolharzlösungen	Polyisocyanat enthaltende Lösung		1h	3h RT	3h 40°C	1h	heiß	1d
H1	A1	264	230	221	168	315	305	388
H1	A2	265	255	241	241	282	277	403

Beispiel 6: Synergieeffekt der Wirkstoffkombination

[0097] Es wurden verschiedene Polyisocyanat enthaltende Lösungen A3–A6 (analog zu Beispiel 4) hergestellt, die die nachfolgend angegebenen Zusammensetzungen aufwiesen:

Nicht erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A3 (Grundmischung)

80,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10,0	GT	Tetraethylsilikat
10,0	GT	Dioctyladipat

Nicht erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A4 (mit Methansulfonsäure)

80,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10,0	GT	Tetraethylsilikat
10,0	GT	Dioctyladipat
0,1	GT	Methansulfonsäure

Nicht erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A5 (mit Dibutylphosphat)

80,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10,0	GT	Tetraethylsilikat
10,0	GT	Dioctyladipat
0,4	GT	Dibutylphosphat

Nicht erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A6 (mit Bis(trimethoxysilylpropyl)amin)

80,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10,0	GT	Tetraethylsilikat
10,0	GT	Dioctyladipat
0,5	GT	Bis(trimethoxysilylpropyl)amin

[0098] Die hergestellten Polyisocyanat enthaltenden Lösungen A3 bis A6 wurden analog zu Beispiel 5 zur Herstellung von Cold-Box-Prüfkörpern verwendet. Als Phenolharzlösungen diente die Phenolharz-Lösung H1 gemäß Beispiel 3.

[0099] Die Biegefestigkeiten der hergestellten Cold-Box-Prüfkörper (bestimmt wie in Beispiel 5) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden die in Beispiel 5 ermittelten Werte eines erfindungsgemäß hergestellten Cold-Box-Prüfkörpers (auf Basis von Polyolkomponente H1 und Polyisocyanatkomponente A2) auch in die Tabelle 2 aufgenommen.

Tabelle 2:

Verarbeitung des Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form		Sofort	SLZ 1h	SLZ 3h RT	SLZ 3h 40°C	B 1h	D heiß	F 1d
Phenolharz- Lösung	Polyisocyanat enthaltende Lösung							
H1	A3	241	194	135	nb*	94	165	263
H1	A4	229	209	180	94	91	171	239

H1	A5	220	197	194	186	99	186	249
H1	A6	235	191	124	nb*	88	180	241
H1	A2	265	255	241	241	282	277	403

*nicht bestimmbar, Formsandmischung ausgehärtet

[0100] Man erkennt, dass sowohl die Biegefestigkeiten im Rahmen der Untersuchung zur Anfangsfestigkeit und Sandlebenszeit als auch die Biegefestigkeiten im Rahmen der Untersuchung zur Feuchtigkeitsbeständigkeit (B, D, F Festigkeiten) für das erfindungsgemäße Gemisch (H1, A2) höher sind als für die Vergleichsgemische (H, A4–6).

Beispiel 7: Eliminierung von Flusssäure:

[0101] Aus dem Phenolharz (Präkondensat) gemäß Beispiel 2 wurden nach Erreichen des Brechungsindex-Sollwertes Harzlösungen hergestellt, welche die nachfolgend angegebenen Zusammensetzungen aufwiesen:

Phenolharz-Lösung H3

54,45	GT	Phenolharz (Präkondensat)
23,65	GT	DBE („Dibasic Ester“)
21,5	GT	Rapsölmethylester
0,3	GT	Amidosilan
0,1	GT	Flusssäure

Phenolharz-Lösung H4

54,45	GT	Phenolharz (Präkondensat)
23,65	GT	DBE („Dibasic Ester“)
21,5	GT	Rapsölmethylester

Phenolharz-Lösung H5

50,84	GT	Phenolharz (Präkondensat)
17,1	GT	DBE („Dibasic Ester“)
13,0	GT	Rapsölmethylester
18,6	GT	Solvesso 100 (Mischung aromatischer Kohlenwasserstoffe, (AS 64742-95-6))
0,31	GT	Amidosilan
0,15	GT	Flusssäure

Phenolharz-Lösung H6

50,84	GT	Phenolharz (Präkondensat)
17,1	GT	DBE („Dibasic Ester“)
13,0	GT	Rapsölmethylester
18,6	GT	Solvesso 100

[0102] Anschließend wurden herkömmlichen und erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösungen hergestellt, welche die nachfolgend angegebenen Zusammensetzungen aufwiesen:

Nicht erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A7

85,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
14,8	GT	Rapsölmethylester
0,2	GT	Phosphoroxidchlorid

Erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A8

85,0	GT	Diphenylmethandiisocyanat
14,8	GT	Rapsölmethylester
0,8	GT	Mischung M1

Nicht erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A9

84,7	GT	Diphenylmethandiisocyanat
13,0	GT	Solvesso 150
2,0	GT	Rapsölmethylester
0,3	GT	Phosphoroxidchlorid

Erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A10

84,7	GT	Diphenylmethandiisocyanat
13,0	GT	Solvesso 150
2,0	GT	Rapsölmethylester
0,8	GT	Mischung M1

[0103] Mit den hergestellten Lösungen wurden, analog zu Beispiel 5, Gemische zur Herstellung eines Kerns oder einer Form und Cold-Box-Prüfkörper hergestellt und entsprechend auf ihre Eigenschaften untersucht.

[0104] Die Ergebnisse der Biegefestigkeiten der nicht erfindungsgemäßen und der erfindungsgemäßen Cold-Box-Prüfkörper (vgl. Beispiel 5) sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3:

Verarbeitung des Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form		Sofort	SLZ 1h	SLZ 3h RT	B 1h	D heiß	F 1d
Phenolharz- Lösung	Polyisocyanat Lösung enthaltende						
H3	A7	194	206	155	278	274	327
H4	A8	199	220	167	273	276	330
H5	A9	194	226	153	295	264	314
H6	A10	188	215	215	285	273	339

[0105] Die Ergebnisse zeigen, dass mit Phosphoroxidchlorid und Flusssäure zwei sehr giftige Stoffe in dem Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form eliminiert werden können ohne dass die Eigenschaften der hergestellten Cold-Box-Prüfkörper verschlechtert werden.

Beispiel 8: Herstellung eines Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für das Cold-box-Verfahren mit unterschiedlichem Zusatz der erfindungsgemäßen Mischung M1 zu den Komponenten des Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form

[0106] Für die Bestimmung der Biegefestigkeiten eines erfindungsgemäßen Prüfkörpers zur Verwendung im Cold-box-Verfahren wurde die Mischung M1 nach Beispiel 1 innerhalb einer Messreihe nur der Phenolharz-

Lösung oder der Polyisocyanat enthaltenden Lösung oder dem Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form zugegeben, welche nachfolgend angegebene Zusammensetzung aufweisen:

Phenolharz-Lösung H7

54,0	GT P	henolharz (Präkondensat)
29,8	GT T	etraethylsilikat
16,2	GT D	BE ("Dibasic Ester")
2,0	GT M	ischung M1

Phenolharz-Lösung H8

54,0	GT	Phenolharz (Präkondensat)
29,8	GT	Tetraethylsilikat
16,2	GT	DBE ("Dibasic Ester")

Erfindungsgemäße Polyisocyanat-Lösung A11

80,0	GT D	iphenylmethandiisocyanat
10,0	GT T	etraethylsilikat
10,0	GT D	ioctyladipat
2,0	GT M	ischung M1

[0107] Erfindungsgemäße Gemische zur Herstellung eines Kerns oder einer Form F1–F3

Erfindungsgemäßes Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form F1

100	GT	Formsand H32
0,7	GT	Phenolharz-Lösung H8
0,7	GT	Polyisocyanat-Lösung A11 (enthält Mischung M1)

Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form F2

100	GT	Formsand H32
0,7	GT	Phenolharz-Lösung H7 (enthält Mischung M1)
0,7	GT	Polyisocyanat-Lösung A3

Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form F3

100	GT	Formsand H32
0,014	GT	Mischung M1 (erfindungsgemäß; gemäß Beispiel 1)
0,7	GT	Phenolharz-Lösung H8
0,7	GT	Polyisocyanat-Lösung A3

Tabelle 4:

Verarbeitung des Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form	Sofort	SLZ 1h	SLZ 3h RT	SLZ 3h 40°C	B 1h	D heiß	F 1d

Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form							
F1	247	226	195	191	297	283	374
F2	226	207	187	156	258	241	283
F3	168	197	206	nb*	270	266	321

*nicht bestimmbar, Formsandmischung ausgehärtet

[0108] Man erkennt, dass das Gemisch F1(Zusatz der Mischung M1 in die Polyisocyanat enthaltende Lösung (A11)) besonders hohe Biegefestigkeiten ermöglicht.

Beispiel 9: Einsatz eines triaminofunktionellen Silans

[0109] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung M4 (vgl. auch Beispiel 1) wurde al zusätzlicher Bestandteil ein triaminofunktionelles Silan eingesetzt.

Erfindungsgemäße Mischung M4

17,0	GT	Tetraethylsilikat
24,0	GT	Dibutylphosphat
6,0	GT	Methansulfonsäure
10,0	GT	Triaminofunktionelles Silan

Zusammensetzung der Polyisocyanat-Lösungen:

Erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A12

78,9	GT	Diphenylmethandiisocyanat
9,86	GT	Tetraethylsilikat
9,86	GT	Dioctyladipat
1,4	GT	Mischung M1

Erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A13

89,4	GT	Diphenylmethandiisocyanat
9,92	GT	Tetraethylsilikat
9,92	GT	Dioctyladipat
0,86	GT	Mischung M4

[0110] Mit den hergestellten Lösungen wurden, analog zu Beispiel 5, Gemische zur Herstellung eines Kerns oder einer Form und Cold-Box-Prüfkörper hergestellt und entsprechend auf ihre Eigenschaften untersucht.

[0111] Die Ergebnisse der Biegefestigkeiten der herkömmlichen und der erfindungsgemäßen Cold-Box-Prüfkörper (vgl. Beispiel 5) sind in Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabelle 5:

Verarbeitung des Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form	Sofort	SLZ 1h	SLZ 3h RT	B 1h	D heiß	F 1d

Phenolharz-Polyisocyanat Lösung enthaltende Lösung						
H1 A12	253	285	236	286	294	389
H1 A13	247	259	201	162	250	394

[0112] Man erkennt, dass die hergestellten erfindungsgemäßen Formen oder Kerne ähnliche Biegefestigkeiten aufweisen.

Beispiel 10: Herstellung der Mischung unter Verwendung von Dodecylphosphat

Erfindungsgemäße Mischung M5

14,0	GT	Tetraethylsilikat
20,0	GT	Dodecylphosphat
3,0	GT	Methansulfonsäure
17,5	GT	Aminosilan

Erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A14

80	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10	GT	Tetraethylsilikat
10	GT	Dioctyladipat
1,4	GT	Mischung M1

Erfindungsgemäße Polyisocyanat enthaltende Lösung A15 (mit Dodecylphosohat)

80	GT	Diphenylmethandiisocyanat
10	GT	Tetraethylsilikat
10	GT	Dioctyladipat
1,64	GT	Mischung M5

[0113] Mit den hergestellten Lösungen wurden, analog zu Beispiel 5, Gemische zur Herstellung eines Kerns oder einer Form und Cold-Box-Prüfkörper hergestellt und entsprechend auf ihre Eigenschaften untersucht.

[0114] Die Ergebnisse der Biegefestigkeiten der herkömmlichen und der erfindungsgemäßen Cold-Box-Prüfkörper (vgl. Beispiel 5) sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

Tabelle 6:

Verarbeitung des Gemisches zur Herstellung eines Kerns oder einer Form		Sofort	SLZ 1h	SLZ 3h RT	SLZ 3h 40°C	B 1h	D heiß	F 1d
Phenolharz- Lösung	Polyisocyanat enthaltende Lösung							
H1	A14	243	247	233	259	283	253	356
H1	A15	270	223	235	256	285	276	471

[0115] Man erkennt, dass die hergestellten erfindungsgemäßen Formen oder Kerne ähnlich gute Eigenschaften aufweisen.

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

- EP 1057554 A2 [0004, 0066]
- DE 3405180 A [0008]
- US 4540724 [0009]
- DE 2921726 [0023]
- DE 2921698 A1 [0024]
- JP 03-041116 [0025]
- DE 4215873 [0026]
- DE 19542752 [0027]
- JP 53-128526 [0028]
- JP 62-104648 [0029]
- CN 102049463 [0030]
- US 3409579 [0070]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- H.G. Levelink, F.P.M.A. Julien und H.C.J. de Man in Gießerei 67 (1980) 109 [0017]
- Gy. Nandori und J.Pal. Miskoloc sowie K. Peukert in Gießerei 83 (1996) 16 [0019]

Patentansprüche

1. Mischung
umfassend oder bestehend aus
(a) 1,0 bis 50,0 Gewichtsprozent Methansulfonsäure
(b) 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
(c) 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 der Anteil an Wasser maximal 0,1 Gewichtsprozent beträgt
wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung
oder
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 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.

2. Mischung nach Anspruch 1, wobei
die Gesamtmenge an Methansulfonsäure in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 3,0 bis 40,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 5,5 bis 35,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. der Bestandteile (av), (bv) und (cv) in der Vormischung
und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 10,0 bis 80,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 70,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. der Bestandteile (av), (bv) und (cv) in der Vormischung
und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Silanen in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 10,0 bis 85,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 80,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. der Bestandteile (av), (bv) und (cv) Vormischung.

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Gesamtmenge an Bestandteilen (a), (b), (c) in der Mischung bzw. Bestandteilen (av), (bv) und (cv) in der Vormischung 90 Gewichtsprozent oder mehr beträgt, vorzugsweise 95 Gewichtsprozent oder mehr, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung bzw. Vormischung.

4. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei
das Verhältnis der Masse von Bestandteil (a) zur Masse von Bestandteil (b) in der Mischung bzw. der Masse von Bestandteil (av) zur Masse von Bestandteil (bv) in der Vormischung im Bereich von 0,05 bis 1,4 liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1,3, besonders bevorzugt im Bereich von 0,13 bis 1,25
und/oder
das Verhältnis der Masse von Bestandteil (a) zur Masse von Bestandteil (c) in der Mischung bzw. der Masse von Bestandteil (av) zur Masse von Bestandteil (cv) in der Vormischung im Bereich von 0,03 bis 1,6 liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 1,5, besonders bevorzugt im Bereich von 0,07 bis 1,45
und/oder
das Verhältnis der Masse von Bestandteil (b) zur Masse von Bestandteil (c) in der Mischung bzw. der Masse von Bestandteil (bv) zur Masse von Bestandteil (cv) in der Vormischung im Bereich von 0,1 bis 4,0 liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,15 bis 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 0,18 bis 3,35.

5. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
wobei der oder zumindest einer der Ester einer Phosphor-Sauerstoff-Säure, wobei die Gesamtmenge an Estern der Phosphor-Sauerstoff-Säure in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt, bevorzugt im Bereich von 10,0 bis 80,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 70,0 Gewichtsprozent
und/oder
wobei das oder zumindest eines der Silane ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge an besagten Silanen in der Mischung bzw. Vormischung im Bereich von 5,0 bis 90,0 Gewichtsprozent liegt, bevorzugt im Bereich von 10,0 bis 85,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt im Bereich von 15,0 bis 80,0 Gewichtsprozent,
wobei die Gewichtsprozentangaben jeweils bezogen sind auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (c) in der Mischung bzw. (av), (bv) und (cv) in der Vormischung.

6. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
– aromatische Kohlenwasserstoffe
– Fettsäurealkylester, vorzugsweise Rapsölmethylester
– Dieester von Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dibasicester
– Propylencarbonat
– TEOS Alkylsilikate, Alkylsilikat-Oligomere und deren Gemische
wobei die Gesamtmenge der besagten Lösungsmittel in der Mischung vorzugsweise im Bereich von 0 bis 80 Gew.-% liegt, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

7. Verwendung einer Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche als Additiv für die Polyisocyanat-Komponente und/oder Polyol-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes, vorzugsweise für die Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes zur Verwendung im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren.

8. Polyisocyanat enthaltende Lösung zur Verwendung als Komponente eines Formstoff-Bindemittelsystems, umfassend oder bestehend aus
(I) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen im Molekül, wobei vorzugsweise das eine Polyisocyanat oder zumindest eines der mehreren Polyisocyanate ein Methylendiphenyldiisocyanat oder dessen Oligomer oder Polymer ist
und
(II) den Bestandteilen
(a) 0,001 bis 5,000 Gew.-% Methansulfonsäure
(b) ein oder mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren, wobei die Gesamtmenge an den besagten Estern im Bereich von 0,005 bis 9,00 Gewichtsprozent liegt,
und
(c) ein oder mehrere Silanen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosilanen, Epoxysilanen, Mercaptosilanen und Ureidosilanen, wobei die Gesamtmenge an den besagten Silanen im Bereich von 0,005 bis 9,0 Gewichtsprozent liegt,
wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.
oder
herstellbar durch Mischen von
(I) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen im Molekül, wobei vorzugsweise das eine Polyisocyanat oder zumindest eines der mehreren Polyisocyanate ein Methylendiphenyldiisocyanat oder dessen Oligomer oder Polymer ist,
oder
einer polyisocyanathaltigen Vormischung umfassend ein oder mehrere Polyisocyanate mit jeweils zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen im Molekül, wobei vorzugsweise das eine Polyisocyanat oder zumindest eines der mehreren Polyisocyanate ein Methylendiphenyldiisocyanat oder dessen Oligomer oder Polymer ist,
mit
(II) einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-% einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
wobei die Gewichtsprozentangaben bezogen sind auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

9. Polyisocyanat enthaltende Lösung nach Anspruch 8, wobei

die Gesamtmenge an Methansulfonsäure in der Polyisocyanat enthaltenden Lösung im Bereich von 0,003 bis 4,000 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich 0,0055 bis 3,500 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung
und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Estern von einer oder mehreren Phosphor-Sauerstoff-Säuren in der Polyisocyanat enthaltenden Lösung im Bereich von 0,01 bis 8,0 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,015 bis 7,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung
und/oder
die Gesamtmenge an dem einen oder den mehreren Silanen in der Polyisocyanat enthaltenden Lösung im Bereich von 0,01 bis 8,5 Gewichtsprozent liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,015 bis 8,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

10. Polyisocyanat enthaltende Lösung nach Anspruch 8 oder 9, umfassend ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
– aromatische Kohlenwasserstoffe
– Fettsäurealkylester, vorzugsweise Rapsölmethylester
– Dieester von Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dibasicester
– Propylencarbonat
– TEOS Alkylsilikate, Alkylsilikat-Oligomere und deren Gemische
wobei die Gesamtmenge der besagten Lösungsmittel vorzugsweise im Bereich von 44,9 bis 1 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

11. Polyisocyanat enthaltende Lösung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, umfassend ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Tetraalkylsilikate, wobei die Gesamtmenge der Tetraalkylsilikate im Bereich von 44,9 bis 1 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

12. Polyisocyanat enthaltende Lösung nach Anspruch 11, umfassend Tetraethylorthosilikat, wobei die Gesamtmenge an Tetraethylorthosilikat im Bereich von 44,9 bis 1 liegt, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

13. Polyisocyanat enthaltende Lösung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, umfassend eine Gesamtmenge an Polyisocyanat im Bereich von 55 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

14. Polyisocyanat enthaltende Lösung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, umfassend
Säurechloride (wie Phosphorylchlorid) maximal in einer Gesamt-Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Chlorsilane maximal in einer Gesamt-Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Flusssäure maximal in einer Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Polyole maximal in einer Menge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
und/oder
Phenolharze und Furanharze maximal in einer Gesamtmenge von 500ppm (0,05 Gewichtsprozent)
jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Polyisocyanat enthaltenden Lösung.

15. Verwendung einer Polyisocyanat enthaltenden Lösung nach einem der vorangehenden Ansprüche 8 bis 14 als Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes, vorzugsweise als Polyisocyanat-Komponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren.

16. Zwei-Komponenten-Bindemittelsystem zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes für die Gießerei, bestehend aus
– einer Polyisocyanat enthaltenden Lösung wie in einem der Ansprüche 8 bis 14 definiert als Polyisocyanat-Komponente,
und separat

– einer Polyol-Komponente, wobei die Polyol-Komponente vorzugsweise ein Phenol-Formaldehydharz mit zwei oder mehr Methylolgruppen pro Molekül umfasst, besonders bevorzugt ein Benzyletherharz mit ortho-ortho-Strukturen.

17. Verwendung einer Polyisocyanat enthaltenden Lösung wie in einem der Ansprüche 8 bis 14 definiert oder eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems nach Anspruch 16
– zur Herstellung von Gießerei-Sandkernen oder -formen nach dem Cold-Box-Verfahren
und/oder
– zur Herstellung eines Polyurethan-Harzes vorzugsweise im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren.

18. Gemisch zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für die Gießerei, umfassend
– einen Formgrundstoff
sowie
entweder
– die Komponenten eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems nach Anspruch 16
oder
– eine Polyisocyanat-Komponente und eine Polyolkomponente eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems
sowie eine Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

19. Form oder Kern für die Gießerei,
– umfassend einen Formgrundstoff sowie das aus der Härtung eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems nach Anspruch 16 resultierende gehärtete Bindemittelsystem
oder
– herstellbar durch Formen eines Gemischs umfassend einen Formgrundstoff sowie die Komponenten eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems nach Anspruch 16 und Härten des Bindemittelsystems in dem geformten Gemisch zu einem gehärteten Bindemittelsystem.

20. Verfahren zur Herstellung eines Kerns oder einer Form für die Gießerei, vorzugsweise nach dem Polyurethan-Cold-Box-Verfahren, mit folgenden Schritten:
– Vermischen eines Formgrundstoffs mit den Komponenten eines Zwei-Komponenten-Bindemittelsystems nach Anspruch 16,
– Formen des resultierenden Gemisches umfassend Formgrundstoff und die Komponenten des Bindemittelsystems,
– Kontaktieren des resultierenden geformten Gemisches mit einem gasförmigen Katalysator, vorzugsweise mit einem gasförmigen Amin, so dass das Bindemittelsystem härtet und den Formgrundstoff bindet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen