

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. April 2008 (24.04.2008)

PCT

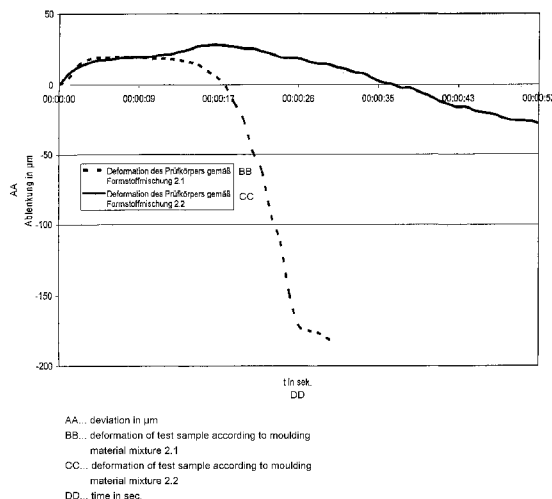
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/046653 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B22C 1/18 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/009110
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Oktober 2007 (19.10.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2006 049 379.6
19. Oktober 2006 (19.10.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Jens [DE/DE]; Zeppelinstrasse 2a, 42781 Haan (DE). KOCH, Diether [DE/DE]; Stintenbergerstrasse 37, 40822 Mettmann (DE). FROHN, Marcus [DE/DE]; Hindenburgstrasse 60, 41542 Dormagen/Nierenheim (DE). KÖRSCHGEN, Jörg [DE/DE]; Rösrather Strasse 725, 51107 Köln (DE).
- (74) Anwalt: WESTENDORP, Michael; Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstrasse 7, 80469 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MOULDING MATERIAL MIXTURE CONTAINING PHOSPHORUS FOR PRODUCING CASTING MOULDS FOR MACHINING METAL

(54) Bezeichnung: PHOSPHORHALTIGE FORMSTOFFMISCHUNG ZUR HERSTELLUNG VON GIESSFORMEN FÜR DIE METALLVERARBEITUNG



(57) Abstract: The invention relates to a moulding material mixture for producing casting moulds for machining metal, to a method for producing casting moulds, and to casting moulds obtained according to said method and to the use thereof. A fire-resistant moulding base material and a binding agent based on water glass is used in the production of said casting moulds. A proportion of a particulate metal oxide is added to the binding agent, said metal oxide being selected from the group of silicon dioxide, aluminium oxide, titanium oxide and zinc oxide. Synthetic amorphous silicon dioxide is preferably used. Said moulding material mixture contains a phosphate as an essential component. The addition of phosphate permits the mechanical resistance of casting moulds to be improved under high thermal stress.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen, mit dem Verfahren erhaltene Gießformen sowie deren Verwendung. Für die Herstellung der Gießformen wird ein feuerfester Formgrundstoff sowie ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel verwendet.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/046653 A1



AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Dem Bindemittel ist ein Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids zugesetzt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid, wobei besonders bevorzugt synthetisches amorphes Siliciumdioxid verwendet wird. Die Formstoffmischung enthält als wesentlichen Bestandteil ein Phosphat. Durch den Zusatz von Phosphat kann die mechanische Festigkeit von Gießformen bei hoher thermischer Belastung verbessert werden.

PHOSPHORHALTIGE FORMSTOFFMISCHUNG ZUR
HERSTELLUNG VON GIESSFORMEN FÜR DIE
METALLVERARBEITUNG

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft eine Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, welche mindestens einen rieselfähigen feuerfesten Formgrundstoff, ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel, sowie einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid umfasst. Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung unter Verwendung der Formstoffmischung sowie eine mit dem Verfahren erhaltene Gießform.

Gießformen für die Herstellung von Metallkörpern werden im Wesentlichen in zwei Ausführungen hergestellt. Eine erste Gruppe bilden die so genannten Kerne oder Formen. Aus diesen wird die Gießform zusammengesetzt, welche im Wesentlichen die Negativform des herzustellenden Gussstücks darstellt. Eine zweite Gruppe

bilden Hohlkörper, sog. Speiser, welche als Ausgleichsreservoir wirken. Diese nehmen flüssiges Metall auf, wobei durch entsprechende Maßnahmen dafür gesorgt wird, dass das Metall länger in der flüssigen Phase verbleibt, als das Metall, das sich in der die Negativform bildenden Gießform befindet. Erstarrt das Metall in der Negativform, kann flüssiges Metall aus dem Ausgleichsreservoir nachfließen, um die beim Erstarren des Metalls auftretende Volumenkontraktion auszugleichen.

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

Gießformen müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Beim Gießvorgang selbst müssen sie zunächst eine ausreichende Stabilität und Temperaturbeständigkeit aufweisen, um das flüssige Metall in die aus einem oder mehreren Gieß(teil)formen gebildete Hohlform aufzunehmen. Nach Beginn des Erstarrungsvorgangs wird die mechanische Stabilität der Gießform durch eine erstarrte Metallschicht gewährleistet, die sich entlang der Wände der Hohlform ausbildet. Das Material der Gießform muss sich nun unter dem Einfluss der vom Metall abgegebenen Hitze in der Weise zersetzen, dass es seine mechanische Festigkeit verliert, also der Zusammenhalt zwischen einzelnen Partikeln des feuerfesten Materials aufgehoben wird. Dies wird erreicht, indem sich bei-

spielsweise das Bindemittel unter Hitzeeinwirkung zersetzt. Nach dem Abkühlen wird das erstarrte Gussstück gerüttelt, wobei im Idealfall das Material der Gießformen wieder zu einem feinen Sand zerfällt, der sich aus den Hohlräumen der Metallform ausgießen lässt.

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

Gegenwärtig werden für die Herstellung von Gießformen vielfach solche organischen Bindemittel eingesetzt, bei denen die Härtingsreaktion durch einen gasförmigen Katalysator beschleunigt wird oder die durch Reaktion mit einem gasförmigen Härter ausgehärtet werden. Diese Verfahren werden als "Cold-Box"-Verfahren bezeichnet.

Ein Beispiel für die Herstellung von Gießformen unter Verwendung organischer Bindemittel ist das so genannte Ashland-Cold-Box-Verfahren. Es handelt sich dabei um ein Zweikomponenten-System. Die erste Komponente besteht aus der Lösung eines Polyols, meistens eines Phenolharzes. Die zweite Komponente ist die Lösung eines Polyisocyanates. So werden gemäß der US 3,409,579 A die beiden Komponenten des Polyurethanbinders zur Reaktion gebracht, indem nach der Formgebung ein gasförmiges tertiäres Amin durch

das Gemisch aus Formgrundstoff und Bindemittel geleitet wird. Bei der Aushärtereaktion von Polyurethanbindern handelt es sich um eine Polyaddition, d.h. eine Reaktion ohne Abspaltung von Nebenprodukten, wie z.B. Wasser. Zu den weiteren Vorteilen dieses Cold-Box-Verfahrens gehören gute Produktivität, Maßgenauigkeit der Gießformen sowie gute technische Eigenschaften, wie die Festigkeit der Gießformen, die Verarbeitungszeit des Gemisches aus Formgrundstoff und Bindemittel, usw.

Zu den heißhärtenden organischen Verfahren gehört das Hot-Box-Verfahren auf Basis von Phenol- oder Furanharzen, das Warm-Box-Verfahren auf Basis von Furanharzen und das Croning-Verfahren auf Basis von Phenol-Novolak-Harzen. Beim Hot-Box- sowie beim Warm-Box-Verfahren werden flüssige Harze mit einem latenten, erst bei erhöhter Temperatur wirksamen Härter zu einer Formstoffmischung verarbeitet. Beim Croning-Verfahren werden Formgrundstoffe, wie Quarz, Chromerz-, Zirkonsande, etc. bei einer Temperatur von ca. 100 bis 160°C mit einem bei dieser Temperatur flüssigen Phenol-Novolak-Harz umhüllt. Als Reaktionspartner für die spätere Aushärtung wird Hexamethylentetramin zugegeben. Bei den oben genannten heißhärtenden Technologien findet die Formgebung und Aushärtung in beheizbaren Werkzeugen statt, die auf eine Temperatur von bis zu 300°C aufgeheizt werden.

Unabhängig vom Aushärtemechanismus ist allen organischen Systemen gemeinsam, dass sie sich beim Einfüllen des flüssigen Metalls in die Gießform thermisch zersetzen und dabei Schadstoffe, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Phenol, Formaldehyd und höhere, teilweise nicht identifizierte Crackprodukte freisetzen können. Es ist zwar durch verschiedene Maßnahmen gelungen, diese Emissionen zu minimieren, völlig vermeiden lassen sie sich bei organischen Bindemitteln jedoch nicht. Auch bei anorganisch-organischen Hybridsystemen, die, wie die z.B. beim Resol-CO₂-Verfahren eingesetzten Bindemittel, einen Anteil an organischen

Verbindungen enthalten, treten solche unerwünschten Emissionen beim Gießen der Metalle auf.

Um die Emission von Zersetzungsprodukten während des Gießvorgangs zu vermeiden, müssen Bindemittel verwendet werden, die auf anorganischen Materialien beruhen bzw. die höchstens einen sehr geringen Anteil an organischen Verbindungen enthalten. Solche Bindemittelsysteme sind bereits seit längerem bekannt. Es sind Bindemittelsysteme entwickelt worden, welche sich durch Einleitung von Gasen aushärten lassen. Ein derartiges System ist beispielsweise in der GB 782 205 beschrieben, in welchem ein Alkaliwasserglas als Bindemittel verwendet wird, das durch Einleitung von CO₂ ausgehärtet werden kann. In der DE 199 25 167 wird eine exotherme Speisermasse beschrieben, die ein Alkalisilikat als Bindemittel enthält. Ferner sind Bindemittelsysteme entwickelt worden, welche bei Raumtemperatur selbsthärtend sind. Ein solches, auf Phosphorsäure und Metalloxiden beruhendes System ist z.B. in der US 5,582,232 beschrieben. Schließlich sind noch anorganische Bindemittelsysteme bekannt, die bei höheren Temperaturen ausgehärtet werden, beispielsweise in einem heißen Werkzeug. Solche heißhärtenden Bindemittelsysteme sind beispielsweise aus der US 5,474,606 bekannt, in welcher ein aus Alkaliwasserglas und Aluminiumsilikat bestehendes Bindemittelsystem beschrieben wird.

Anorganische Bindemittel weisen im Vergleich zu organischen Bindemitteln jedoch auch Nachteile auf. Beispielsweise besitzen die mit Wasserglas als Bindemittel hergestellten Gießformen eine relativ geringe Festigkeit. Dies führt insbesondere bei der Entnahme der Gießform aus dem Werkzeug zu Problemen, da die Gießform zerbrechen kann. Gute Festigkeiten zu diesem Zeitpunkt sind besonders wichtig für die Produktion komplizierter, dünnwandiger Formteile und deren sichere Handhabung. Der Grund für die niedrigen Festigkeiten besteht in erster Linie darin, dass die Gieß-

formen noch Restwasser aus dem Bindemittel enthalten. Längere Verweilzeiten im heißen geschlossenen Werkzeug helfen nur bedingt, da der Wasserdampf nicht in ausreichendem Maß entweichen kann. Um eine möglichst vollständige Trocknung der Gießformen zu erreichen, wird in der WO 98/06522 vorgeschlagen, die Formstoffmischung nach dem Ausformen nur solange in einem temperierten Kernkasten zu belassen, dass sich eine formstabile und tragfähige Randschale ausbildet. Nach dem Öffnen des Kernkastens wird die Form entnommen und anschließend unter Einwirkung von Mikrowellen vollständig getrocknet. Die zusätzliche Trocknung ist jedoch aufwändig, verlängert die Produktionszeit der Gießformen und trägt, nicht zuletzt auch durch die Energiekosten, erheblich zur Verteuerung des Herstellungsprozesses bei.

Eine weitere Schwachstelle der bisher bekannten anorganischen Bindemittel ist die geringe Stabilität der damit hergestellten Gießformen gegen hohe Luftfeuchtigkeit. Damit ist eine Lagerung der Formkörper über einen längeren Zeitraum, wie bei organischen Bindemitteln üblich, nicht gesichert möglich.

In der EP 1 122 002 wird ein Verfahren beschrieben, das sich zur Herstellung von Gießformen für den Metallguss eignet. Zur Herstellung des Bindemittels wird ein Alkalihydroxid, insbesondere Natronlauge, mit einem teilchenförmigen Metalloxid vermischt, welches in Gegenwart der Alkalilauge ein Metallat ausbilden kann. Die Teilchen werden getrocknet, nachdem sich am Rand der Teilchen eine Schicht aus dem Metallat ausgebildet hat. Im Kern der Teilchen verbleibt ein Abschnitt, in welchem das Metalloxid nicht umgesetzt wurde. Als Metalloxid wird vorzugsweise ein disperses Siliciumdioxid oder auch feinteiliges Titanoxid oder Zinkoxid verwendet.

In der WO 94/14555 wird eine Formstoffmischung beschrieben, welche auch zur Herstellung von Gießformen geeignet ist und die neben einem feuerfesten Formgrundstoff ein Bindemittel enthält,

welches aus einem Phosphat- oder Boratglas besteht, wobei die Mischung weiter ein feinteiliges feuerfestes Material enthält. Als feuerfestes Material kann beispielsweise auch Siliciumdioxid verwendet werden.

In der EP 1 095 719 A2 wird ein Bindemittelsystem für Formsande zur Herstellung von Kernen beschrieben. Das Bindemittelsystem auf Wasserglasbasis besteht aus einer wässrigen Alkalisilikatlösung und einer hygroskopischen Base, wie beispielsweise Natriumhydroxid, die im Verhältnis 1:4 bis 1:6 zugesetzt wird. Das Wasserglas weist ein Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ von 2,5 bis 3,5 und einen Feststoffanteil von 20 bis 40 % auf. Um eine rieselfähige Formstoffmischung zu erhalten, welche auch in komplizierte Kernformen eingefüllt werden kann, sowie zur Steuerung der hygroskopischen Eigenschaften, enthält das Bindemittelsystem noch einen oberflächenaktiven Stoff, wie Silikonöl, das einen Siedepunkt $\geq 250^\circ\text{C}$ aufweist. Das Bindemittelsystem wird mit einem geeigneten Feuerfeststoff, wie Quarzsand, vermischt und kann dann mit einer Kernschießmaschine in einen Kernkasten eingeschossen werden. Die Aushärtung der Formstoffmischung erfolgt durch Entzug des noch enthaltenen Wassers. Die Trocknung bzw. Aushärtung der Gießform kann auch unter Einwirkung von Mikrowellen erfolgen.

Um höhere Anfangsfestigkeiten, eine bessere Beständigkeit der Gießform gegen Luftfeuchtigkeit und beim Guss ein besseres Ergebnis bei der Oberfläche des Gusstückes zu erhalten, wird in der WO 2006/024540 A2 eine Formstoffmischung vorgeschlagen, welche neben einem feuerfesten Formgrundstoff ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel enthält. Der Formstoffmischung ist ein Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids zugesetzt. Bevorzugt wird als teilchenförmiges Metalloxid Fällungskieselsäure oder pyrogene Kieselsäure verwendet.

In der EP 0 796 681 A2 wird ein anorganisches Bindemittel für die Herstellung von Gießformen beschrieben, welches in gelöster Form ein Silikat sowie ein Phosphat enthält. Als Phosphate werden bevorzugt Polyphosphate der Formel $((\text{PO}_3)_n)$ verwendet, wobei n der mittleren Kettenlänge entspricht und Werte von 3 bis 32 annehmen kann. Das Bindemittel wird mit einem feuerfesten Formgrundstoff vermischt und dann zu einer Gießform geformt. Das Aushärten der Gießform erfolgt durch Erhitzen der Form auf Temperaturen von etwa 120 °C unter Durchblasen von Luft. Die auf diese Weise hergestellten Testformen zeigen eine hohe Heißfestigkeit nach der Entnahme aus der Form wie auch eine hohe Kaltfestigkeit. Ein Nachteil sind hierbei jedoch die Anfangsfestigkeiten, mit denen eine prozesssichere Serienkernfertigung nicht gewährleistet werden kann. Auch die thermische Stabilität ist für die Anwendung bei Temperaturen oberhalb 500°C, insbesondere bei thermisch stark beanspruchten Formen, unzureichend.

Wegen des oben diskutierten Problems der beim Gießen auftretenden gesundheitsschädlichen Emissionen ist man bemüht, bei der Herstellung von Gießformen auch bei komplizierten Geometrien die organischen Bindemittel durch anorganische Bindemittel zu ersetzen. Werden jedoch Gießformen hergestellt, die sehr dünnwandige Segmente umfassen, wird beim Gießvorgang oft eine Deformation dieser dünnwandigen Abschnitte beobachtet. Dies kann zu Abweichungen in den Abmessungen des Gusstücks führen, die durch nachträgliche Bearbeitung nicht mehr ausgeglichen werden können. Das Gusstück wird damit unbrauchbar. Dünnwandige Abschnitte der Gießform werden beim Guss thermisch stärker belastet als dickwandige Abschnitte und neigen daher eher zur Deformation. Dieses Problem tritt bereits beim Aluminiumguss auf, wobei hier im Vergleich zum Eisen- oder Stahlguss mit etwa 650 - 750 °C relativ niedrige Temperaturen herrschen. Besonders problematisch wird dies, wenn das flüssige Metall beim Einfüllen in die Gießform unter einem Neigungswinkel auf die thermisch hoch belasteten

dünnwandigen Abschnitte trifft und durch den metallostatistischen Druck hohe mechanische Kräfte auf die dünnwandigen Abschnitte einwirken.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung zur Verfügung zu stellen, welche mindestens einen feuerfesten Formgrundstoff sowie ein auf Wasserglas basierendes Bindemittelsystem umfasst, wobei die Formstoffmischung einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid, welche die Herstellung von Gießformen ermöglicht, die dünnwandige Abschnitte umfassen, wobei beim Metallguss die dünnwandigen Abschnitte keine Deformation zeigen.

Diese Aufgabe wird mit einer Formstoffmischung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Formstoffmischung sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Überraschend wurde gefunden, dass durch den Zusatz einer phosphorhaltigen Verbindung die Festigkeit der Gießform soweit erhöht werden kann, dass auch dünnwandige Abschnitte verwirklicht werden können, die beim Metallguss keine Deformation erfahren. Dies gilt auch dann, wenn das flüssige Metall beim Guss unter einem Winkel auf die Oberfläche der dünnwandigen Abschnitte der Gießform trifft und daher starke mechanische Kräfte auf den dünnwandigen Abschnitt der Gießform einwirken. Dadurch können auch Gießformen mit sehr komplexer Geometrie unter Verwendung anorganischer Bindemittel hergestellt werden, sodass auch für diese Anwendungen auf die Verwendung organischer Bindemittel verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäße Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung umfasst mindestens:

- einen feuerfesten Formgrundstoff;
- ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel; sowie
- einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid.

Erfindungsgemäß enthält die Formstoffmischung als weiteren Bestandteil eine phosphorhaltige Verbindung.

Als feuerfester Formgrundstoff können für die Herstellung von Gießformen übliche Materialien verwendet werden. Der feuerfeste Formgrundstoff muss bei den beim Metallguss herrschenden Temperaturen eine ausreichende Formbeständigkeit aufweisen. Ein geeigneter feuerfester Formgrundstoff zeichnet sich daher durch einen hohen Schmelzpunkt aus. Der Schmelzpunkt des feuerfesten Formgrundstoffs liegt vorzugsweise höher als 700 °C, bevorzugt höher als 800 °C, besonders bevorzugt höher als 900 °C und insbesondere bevorzugt höher als 1000 °C. Als feuerfester Formgrundstoffe sind beispielsweise Quarz- oder Zirkonsand geeignet. Weiter sind auch faserförmige feuerfeste Formgrundstoffe geeignet, wie beispielsweise Schamottefasern. Weitere geeignete feuerfeste Formgrundstoffe sind beispielsweise Olivin, Chromerzsand, Vermiculit.

Weiter können als feuerfeste Formgrundstoffe auch künstliche feuerfeste Formgrundstoffe verwendet werden, wie z.B. Aluminiumsilikathohlkugeln (sog. Microspheres), Glasperlen, Glasgranulat oder unter der Bezeichnung „Cerabeads[®]“ bzw. „Carboaccucast[®]“ bekannte kugelförmige keramische Formgrundstoffe. Diese künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe werden synthetisch hergestellt oder fallen beispielsweise als Abfall in industriellen Prozessen an. Diese kugelförmigen keramischen Formgrundstoffe enthalten als Mineralien beispielsweise Mullit, Korund, β -Cristobalit in unterschiedlichen Anteilen. Sie enthalten als wesentliche Antei-

le Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Typische Zusammensetzungen enthalten beispielsweise Al_2O_3 und SiO_2 in etwa gleichen Anteilen. Daneben können noch weitere Bestandteile in Anteilen von < 10 % enthalten sein, wie TiO_2 , Fe_2O_3 . Der Durchmesser der kugelförmigen feuerfesten Formgrundstoffe beträgt vorzugsweise weniger als 1000 μm , insbesondere weniger als 600 μm . Geeignet sind auch synthetisch hergestellte feuerfeste Formgrundstoffe, wie beispielsweise Mullit ($x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{ SiO}_2$, mit $x = 2$ bis 3, $y = 1$ bis 2; ideale Formel: Al_2SiO_5). Diese künstlichen Formgrundstoffe gehen nicht auf einen natürlichen Ursprung zurück und können auch einem besonderen Formgebungsverfahren unterworfen worden sein, wie beispielsweise bei der Herstellung von Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln, Glasperlen oder kugelförmigen keramischen Formgrundstoffen. Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln entstehen beispielsweise bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe oder anderer brennbarer Materialien und werden aus der bei der Verbrennung entstehenden Asche abgetrennt. Mikrohohlkugeln als künstlicher feuerfester Formgrundstoff zeichnen sich durch ein niedriges spezifisches Gewicht aus. Dies geht zurück auf die Struktur dieser künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe, welche gasgefüllte Poren umfassen. Diese Poren können offen oder geschlossen sein. Bevorzugt werden geschlossporige künstliche feuerfeste Formgrundstoffe verwendet. Bei Verwendung offenporiger künstlicher feuerfester Formgrundstoffe wird ein Teil des auf Wasserglas basierenden Bindemittels in den Poren aufgenommen und kann dann keine Bindewirkung mehr entfalten.

Gemäß einer Ausführungsform werden als künstliche Formgrundstoffe Glasmaterialien verwendet. Diese werden insbesondere entweder als Glaskugeln oder als Glasgranulat eingesetzt. Als Glas können übliche Gläser verwendet werden, wobei Gläser, die einen hohen Schmelzpunkt zeigen, bevorzugt sind. Geeignet sind beispielsweise Glasperlen und/oder Glasgranulat, das aus Glasbruch hergestellt wird. Ebenfalls geeignet sind Boratgläser. Die Zusammen-

setzung derartiger Gläser ist beispielhaft in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle: Zusammensetzung von Gläsern

Bestandteil	Glasbruch	Boratglas
SiO ₂	50 - 80 %	50 - 80 %
Al ₂ O ₃	0 - 15 %	0 - 15 %
Fe ₂ O ₃	< 2 %	< 2 %
M ^{II} O	0 - 25 %	0 - 25 %
M ^I ₂ O	5 - 25 %	1 - 10 %
B ₂ O ₃		< 15 %
Sonst.	< 10 %	< 10 %

M^{II} : Erdalkalimetall, z.B. Mg, Ca, Ba

M^I : Alkalimetall, z.B. Na, K

Neben den in der Tabelle aufgeführten Gläsern können jedoch auch andere Gläser verwendet werden, deren Gehalt an den oben genannten Verbindungen außerhalb der genannten Bereiche liegt. Ebenso können auch Spezialgläser verwendet werden, die neben den genannten Oxiden auch andere Elemente bzw. deren Oxide enthalten.

Der Durchmesser der Glaskugeln beträgt vorzugsweise 1 bis 1000 µm, bevorzugt 5 bis 500 µm und besonders bevorzugt 10 bis 400 µm.

Bevorzugt wird lediglich ein Teil des feuerfesten Formgrundstoffs durch Glasmaterialien gebildet. Der Anteil des Glasmaterials am feuerfesten Formgrundstoff wird bevorzugt geringer als 35 Gew.-%, besonders bevorzugt geringer als 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt geringer als 15 Gew.-% gewählt.

In Gießversuchen mit Aluminium wurde gefunden, dass bei Verwendung künstlicher Formgrundstoffe, vor allem bei Glasperlen, Glasgranulat bzw. Microspheres aus Glas, nach dem Gießen weniger

Formsand an der Metalloberfläche haften bleibt als bei Verwendung von reinem Quarzsand. Der Einsatz derartiger künstlicher Formgrundstoffe auf Basis von Glasmaterialien ermöglicht daher die Erzeugung glatter Gussoberflächen, wobei eine aufwändige Nachbehandlung durch Strahlen nicht oder zumindest in erheblich geringerem Ausmaß erforderlich ist.

Um den beschriebenen Effekt der Erzeugung glatter Gussoberflächen zu erhalten, wird der Anteil des Glasmaterials am feuerfesten Formgrundstoff vorzugsweise größer als 0,5 Gew.-%, bevorzugt größer als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 1,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt größer als 2 Gew.-% gewählt.

Es ist nicht notwendig, den gesamten feuerfesten Formgrundstoff aus den künstlichen feuerfesten Formgrundstoffen zu bilden. Der bevorzugte Anteil der künstlichen Formgrundstoffe liegt bei mindestens etwa 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens etwa 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge des feuerfesten Formgrundstoffs. Der feuerfeste Formgrundstoff weist vorzugsweise einen rieselfähigen Zustand auf, so dass die erfindungsgemäße Formstoffmischung in üblichen Kernschießmaschinen verarbeitet werden kann.

Aus Kostengründen wird der Anteil der künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe gering gehalten. Bevorzugt beträgt der Anteil der künstlichen feuerfesten Formgrundstoffe am feuerfesten Formgrundstoff weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 75 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 65 Gew.-%.

Als weitere Komponente umfasst die erfindungsgemäße Formstoffmischung ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel. Als Wasserglas können dabei übliche Wassergläser verwendet werden, wie sie bereits bisher als Bindemittel in Formstoffmischungen verwendet

werden. Diese Wassergläser enthalten gelöste Natrium- oder Kaliumsilikate und können durch Lösen von glasartigen Kalium- und Natriumsilikaten in Wasser hergestellt werden. Das Wasserglas weist vorzugsweise ein Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis 3,5, auf, wobei M für Natrium und/oder Kalium steht. Die Wassergläser weisen vorzugsweise einen Feststoffanteil im Bereich von 30 bis 60 Gew.-% auf. Der Feststoffanteil bezieht sich auf die im Wasserglas enthaltene Menge an SiO_2 und M_2O .

Weiter enthält die Formstoffmischung einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, das ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zinkoxid. Die durchschnittliche Primärpartikelgröße des teilchenförmigen Metalloxids kann zwischen 0,10 μm und 1 μm betragen. Wegen der Agglomeration der Primärpartikel beträgt jedoch die Teilchengröße der Metalloxide vorzugsweise weniger als 300 μm , bevorzugt weniger als 200 μm , insbesondere bevorzugt weniger als 100 μm . Sie liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 90 μm , insbesondere bevorzugt 10 bis 80 μm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 μm . Die Teilchengröße lässt sich beispielsweise durch Siebanalyse bestimmen. Besonders bevorzugt beträgt der Siebrückstand auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 63 μm weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 8 Gew.-%.

Besonders bevorzugt wird als teilchenförmiges Metalloxid Siliciumdioxid verwendet, wobei hier synthetisch hergestelltes amorphes Siliciumdioxid besonders bevorzugt ist.

Als teilchenförmiges Siliciumdioxid wird vorzugsweise Fällungskieselsäure und/oder pyrogene Kieselsäure verwendet. Fällungskieselsäure wird durch Reaktion einer wässrigen Alkalisilikatlösung mit Mineralsäuren erhalten. Der dabei anfallende Niederschlag wird anschließend abgetrennt, getrocknet und vermahlen. Unter pyrogenen Kieselsäuren werden Kieselsäuren verstanden, die

bei hohen Temperaturen durch Koagulation aus der Gasphase gewonnen werden. Die Herstellung pyrogener Kieselsäure kann beispielsweise durch Flammhydrolyse von Siliciumtetrachlorid oder im Lichtbogenofen durch Reduktion von Quarzsand mit Koks oder Anthrazit zu Siliciummonoxidgas mit anschließender Oxidation zu Siliciumdioxid erfolgen. Die nach dem Lichtbogenofen-Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren können noch Kohlenstoff enthalten. Fällungskieselsäure und pyrogene Kieselsäure sind für die erfindungsgemäße Formstoffmischung gleich gut geeignet. Diese Kieselsäuren werden im Weiteren als "synthetisches amorphes Siliciumdioxid" bezeichnet.

Die Erfinder nehmen an, dass das stark alkalische Wasserglas mit den an der Oberfläche des synthetisch hergestellten amorphen Siliciumdioxids angeordneten Silanolgruppen reagieren kann und dass beim Verdampfen des Wassers eine intensive Verbindung zwischen dem Siliciumdioxid und dem dann festen Wasserglas hergestellt wird.

Als wesentliche weitere Komponente enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung eine phosphorhaltige Verbindung. Dabei können an sich sowohl organische als auch anorganische Phosphorverbindungen verwendet werden. Um beim Metallguss keine unerwünschten Nebenreaktionen auszulösen ist ferner bevorzugt, dass der Phosphor in den phosphorhaltigen Verbindungen bevorzugt in der Oxidationsstufe V vorliegt.

Die phosphorhaltige Verbindung liegt dabei bevorzugt in Form eines Phosphats oder Phosphoroxides vor. Das Phosphat kann dabei als Alkali- bzw. als Erdalkalimetallphosphat vorliegen, wobei Alkalimetallsalze und hierbei insbesondere die Natriumsalze besonders bevorzugt sind. An sich können auch Ammoniumphosphate oder Phosphate anderer Metallionen verwendet werden. Die als bevorzugt genannten Alkali- sowie ggf. Erdalkalimetallphosphate sind jedoch leicht zugänglich und in an sich beliebigen Mengen

kostengünstig verfügbar. Phosphate mehrwertiger Metallionen, insbesondere dreiwertiger Metallionen, sind nicht bevorzugt. Es wurde beobachtet, dass sich bei Verwendung derartiger Phosphate mehrwertiger Metallionen, insbesondere dreiwertiger Metallionen, die Verarbeitungszeit der Formstoffmischung verkürzt.

Wird die phosphorhaltige Verbindung der Formstoffmischung in Form eines Phosphoroxids zugesetzt, liegt das Phosphoroxid bevorzugt in Form von Phosphorpentoxid vor. Es können jedoch auch Phosphortri- und Phosphortetroxid Verwendung finden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann der Formstoffmischung die phosphorhaltige Verbindung in Form der Salze der Fluorophosphorsäuren zugesetzt sein. Besonders bevorzugt sind hierbei die Salze der Monofluorophosphorsäure. Insbesondere bevorzugt ist das Natriumsalz.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind der Formstoffmischung als phosphorhaltige Verbindung organische Phosphate zugesetzt. Bevorzugt sind hierbei Alkyl- oder Arylphosphate. Die Alkylgruppen umfassen dabei bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome und können geradkettig oder verzweigt sein. Die Arylgruppen umfassen bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatome, wobei die Arylgruppen auch durch Alkylgruppen substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind Phosphatverbindungen, die sich von monomeren oder polymeren Kohlehydraten wie etwa Glucose, Cellulose oder Stärke ableiten. Die Verwendung einer phosphorhaltigen organischen Komponente als Additiv ist in zweierlei Hinsicht vorteilhaft. Zum Einen kann durch den Phosphoranteil die nötige thermische Stabilität der Gießform erzielt werden und zum Anderen wird durch den organischen Anteil die Oberflächenqualität des entsprechenden Gussstückes positiv beeinflusst.

Als Phosphate können sowohl Orthophosphate als auch Polyphosphate, Pyrophosphate oder Metaphosphate eingesetzt werden. Die

Phosphate können beispielsweise durch Neutralisation der entsprechenden Säuren mit einer entsprechenden Base, beispielsweise einer Alkalimetallbase, wie NaOH, oder ggf. auch einer Erdalkalimetallbase, hergestellt werden, wobei nicht notwendigerweise alle negativen Ladungen des Phosphations durch Metallionen abgesättigt sein müssen. Es können sowohl die Metallphosphate als auch die Metallhydrogenphosphate sowie die Metaldihydrogenphosphate eingesetzt werden, wie beispielsweise Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 . Ebenso können die wasserfreien Phosphate wie auch Hydrate der Phosphate eingesetzt werden. Die Phosphate können sowohl in kristalliner als auch in amorpher Form in die Formstoffmischung eingebracht sein.

Unter Polyphosphaten werden insbesondere lineare Phosphate verstanden, die mehr als ein Phosphoratom umfassen, wobei die Phosphoratomme jeweils über Sauerstoffbrücken verbunden sind. Polyphosphate werden durch Kondensation von Orthophosphationen unter Wasserabspaltung erhalten, sodass eine lineare Kette von PO_4 -Tetraedern erhalten wird, die jeweils über Ecken verbunden sind. Polyphosphate weisen die allgemeine Formel $(\text{O}(\text{PO}_3)_n)^{(n+2)-}$ auf, wobei n der Kettenlänge entspricht. Ein Polyphosphat kann bis zu mehreren hundert PO_4 -Tetraeder umfassen. Bevorzugt werden jedoch Polyphosphate mit kürzeren Kettenlängen eingesetzt. Bevorzugt weist n Werte von 2 bis 100, insbesondere bevorzugt 5 bis 50 auf. Es können auch höher kondensierte Polyphosphate verwendet werden, d.h. Polyphosphate, in welchen die PO_4 -Tetraeder über mehr als zwei Ecken miteinander verbunden sind und daher eine Polymerisation in zwei bzw. drei Dimensionen zeigen.

Unter Metaphosphaten werden zyklische Strukturen verstanden, die aus PO_4 -Tetraedern aufgebaut sind, die jeweils über Ecken verbunden sind. Metaphosphate weisen die allgemeine Formel $((\text{PO}_3)_n)^{n-}$ auf, wobei n mindestens 3 beträgt. Bevorzugt weist n Werte von 3 bis 10 auf.

Es können sowohl einzelne Phosphate verwendet werden als auch Gemische aus verschiedenen Phosphaten und/oder Phosphoroxiden.

Der bevorzugte Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, beträgt zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-%. Bei einem Anteil von weniger als 0,05 Gew.-% ist kein deutlicher Einfluss auf die Formbeständigkeit der Gießform festzustellen. Übersteigt der Anteil des Phosphats 1,0 Gew.-%, nimmt die Heißfestigkeit der Gießform stark ab. Bevorzugt wird der Anteil der phosphorhaltigen Verbindung zwischen 0,10 und 0,5 Gew.-% gewählt. Die phosphorhaltige Verbindung enthält bevorzugt zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 . Werden anorganische Phosphorverbindungen verwendet, enthalten diese bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 . Werden organische Phosphorverbindungen verwendet, enthalten diese bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% Phosphor, berechnet als P_2O_5 .

Die phosphorhaltige Verbindung kann an sich in fester oder gelöster Form der Formstoffmischung zugesetzt sein. Bevorzugt ist die phosphorhaltige Verbindung der Formstoffmischung als Feststoff zugesetzt. Wird die phosphorhaltige Verbindung in gelöster Form zugegeben, ist Wasser als Lösungsmittel bevorzugt.

Als weiterer Vorteil eines Zusatzes phosphorhaltiger Verbindungen zu Formstoffmischungen zur Herstellung von Gießformen wurde gefunden, dass die Formen nach dem Metallguss einen sehr guten Zerfall zeigen. Dies trifft für Metalle zu, die niedrigere Gießtemperaturen benötigen, wie Leichtmetalle, insbesondere Aluminium. Es wurde jedoch auch ein besserer Zerfall der Gießform beim Eisenguss gefunden. Beim Eisenguss wirken höhere Temperaturen von mehr als 1200°C auf die Gießform ein, sodass eine erhöhte Gefahr eines Verglasens der Gießform und damit einer Verschlechterung der Zerfallseigenschaften besteht.

Im Rahmen der von den Erfindern durchgeführten Untersuchungen zur Stabilität und zum Zerfall von Gießformen wurde auch Eisenoxid als mögliches Additiv in Betracht gezogen. Bei Zusatz von Eisenoxid zur Formstoffmischung wird ebenfalls eine Steigerung der Stabilität der Gießform beim Metallguss beobachtet. Durch den Zusatz von Eisenoxid lässt sich also potentiell ebenfalls die Stabilität dünnwandiger Abschnitte der Gießform verbessern. Der Zusatz von Eisenoxid bewirkt jedoch nicht die beim Zusatz phosphorhaltiger Verbindungen beobachtete Verbesserung der Zerfallseigenschaften der Gießform nach dem Metallguss, insbesondere Eisenguss.

Die erfindungsgemäße Formstoffmischung stellt eine intensive Mischung aus zumindest den genannten Bestandteilen dar. Dabei sind die Teilchen des feuerfesten Formgrundstoffs vorzugsweise mit einer Schicht des Bindemittels überzogen. Durch Verdampfen des im Bindemittel vorhandenen Wassers (ca. 40 - 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels) kann dann ein fester Zusammenhalt zwischen den Teilchen des feuerfesten Formgrundstoffs erreicht werden.

Das Bindemittel, d.h. das Wasserglas sowie das teilchenförmige Metalloxid, insbesondere synthetisches amorphes Siliciumdioxid, und das Phosphat ist in der Formstoffmischung bevorzugt in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% enthalten. Der Anteil des Bindemittels bezieht sich dabei auf den Feststoffanteil des Bindemittels. Werden massive feuerfeste Formgrundstoffe verwendet, wie beispielsweise Quarzsand, ist das Bindemittel vorzugsweise in einem Anteil von weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt weniger als 5 Gew.-% enthalten. Werden feuerfeste Formgrundstoffe verwendet, welche eine geringe Dichte aufweisen, wie beispielsweise die oben beschriebenen Mikrohohlkugeln, erhöht sich der Anteil des Bindemittels entsprechend.

Das teilchenförmige Metalloxid, insbesondere das synthetische amorphe Siliciumdioxid, ist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 80 Gew.-% enthalten, vorzugsweise zwischen 3 und 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 4 und 50 Gew.-%.

Das Verhältnis von Wasserglas zu teilchenförmigem Metalloxid, insbesondere synthetischem amorphem Siliciumdioxid, kann innerhalb weiter Bereiche variiert werden. Dies bietet den Vorteil, die Anfangsfestigkeit der Gießform, d.h. die Festigkeit unmittelbar nach Entnahme aus dem heißen Werkzeug, und die Feuchtigkeitsbeständigkeit zu verbessern, ohne die Endfestigkeiten, d.h. die Festigkeiten nach dem Erkalten der Gießform, gegenüber einem Wasserglasbindemittel ohne amorphes Siliciumdioxid wesentlich zu beeinflussen. Dies ist vor allem im Leichtmetallguss von großem Interesse. Auf der einen Seite sind hohe Anfangsfestigkeiten erwünscht, um nach der Herstellung der Gießform diese problemlos transportieren oder mit anderen Gießformen zusammensetzen zu können. Auf der anderen Seite sollte die Endfestigkeit nach dem Aushärten nicht zu hoch sein, um Schwierigkeiten beim Binderzerfall nach dem Abguss zu vermeiden, d.h. der Formgrundstoff sollte nach dem Gießen problemlos aus Hohlräumen der Gussform entfernt werden können.

Der in der erfindungsgemäßen Formstoffmischung enthaltene Formgrundstoff kann in einer Ausführungsform der Erfindung zumindest einen Anteil von Mikrohohlkugeln enthalten. Der Durchmesser der Mikrohohlkugeln liegt normalerweise im Bereich von 5 bis 500 μm , vorzugsweise im Bereich von 10 bis 350 μm und die Dicke der Schale liegt gewöhnlich im Bereich von 5 bis 15 % des Durchmessers der Mikrokugeln. Diese Mikrokugeln weisen ein sehr geringes spezifisches Gewicht auf, so dass die unter Verwendung von Mikrohohlkugeln hergestellten Gießformen ein niedriges Gewicht aufweisen. Besonders vorteilhaft ist die Isolierwirkung der Mikro-

hohlkugeln. Die Mikrohohlkugeln werden daher insbesondere dann für die Herstellung von Gießformen verwendet, wenn diese eine erhöhte Isolierwirkung aufweisen sollen. Solche Gießformen sind beispielsweise die bereits in der Einleitung beschriebenen Speiser, welche als Ausgleichsreservoir wirken und flüssiges Metall enthalten, wobei das Metall solange in einem flüssigen Zustand gehalten werden soll, bis das in die Hohlform eingefüllte Metall erstarrt ist. Ein anderes Anwendungsgebiet von Gießformen, welche Mikrohohlkugeln enthalten, sind beispielsweise Abschnitte einer Gießform, welche besonders dünnwandigen Abschnitten der fertigen Gussform entsprechen. Durch die isolierende Wirkung der Mikrohohlkugeln wird sichergestellt, dass das Metall in den dünnwandigen Abschnitten nicht vorzeitig erstarrt und damit die Wege innerhalb der Gießform verstopft.

Werden Mikrohohlkugeln verwendet, wird das Bindemittel, bedingt durch die geringe Dichte dieser Mikrohohlkugeln, vorzugsweise in einem Anteil im Bereich von vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt im Bereich von 10 bis 18 Gew.-% verwendet. Die Werte beziehen sich auf den Feststoffanteil des Bindemittels.

Die Mikrohohlkugeln weisen bevorzugt eine ausreichende Temperaturstabilität auf, sodass sie beim Metallguss nicht vorzeitig erweichen und ihre Form verlieren. Die Mikrohohlkugeln bestehen vorzugsweise aus einem Aluminiumsilikat. Diese Aluminiumsilikat-mikrohohlkugeln weisen vorzugsweise einen Gehalt an Aluminiumoxid von mehr als 20 Gew.-% auf, können jedoch auch einen Gehalt von mehr als 40 Gew.-% aufweisen. Solche Mikrohohlkugeln werden beispielsweise von der Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, unter den Bezeichnungen Omega-Spheres[®] SG mit einem Aluminiumoxidgehalt von ca. 28 - 33 %, Omega-Spheres[®] WSG mit einem Aluminiumoxidgehalt von ca. 35 - 39 % und E-Spheres[®] mit einem Aluminiumoxidgehalt von ca. 43 % in den Handel gebracht. Entspre-

chende Produkte sind bei der PQ Corporation (USA) unter der Bezeichnung „Extendospheres[®]“ erhältlich.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden Mikrohohlkugeln als feuerfester Formgrundstoff verwendet, welche aus Glas aufgebaut sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Mikrohohlkugeln aus einem Borsilikatglas. Das Borsilikatglas weist dabei einen Anteil an Bor, berechnet als B_2O_3 , von mehr als 3 Gew.-% auf. Der Anteil der Mikrohohlkugeln wird vorzugsweise kleiner als 20 Gew.-% gewählt, bezogen auf die Formstoffmischung. Bei Verwendung von Borsilikatglas-Mikrohohlkugeln wird bevorzugt ein geringer Anteil gewählt. Dieser beträgt vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, und liegt insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-%.

Wie bereits erläutert, enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung in einer bevorzugten Ausführungsform zumindest einen Anteil an Glasgranulat und/oder Glasperlen als feuerfesten Formgrundstoff.

Es ist auch möglich, die Formstoffmischung als exotherme Formstoffmischung auszubilden, die beispielsweise für die Herstellung exothermer Speiser geeignet ist. Dazu enthält die Formstoffmischung ein oxidierbares Metall und ein geeignetes Oxidationsmittel. Bezogen auf die Gesamtmasse der Formstoffmischung bilden die oxidierbaren Metalle bevorzugt einen Anteil von 15 bis 35 Gew.-%. Das Oxidationsmittel wird bevorzugt in einem Anteil von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formstoffmischung zugesetzt. Geeignete oxidierbare Metalle sind beispielsweise Aluminium oder Magnesium. Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Eisenoxid oder Kaliumnitrat.

Bindemittel, welche Wasser enthalten, weisen im Vergleich zu Bindemitteln auf Basis organischer Lösungsmittel eine schlechtere Fließfähigkeit auf. Die Fließfähigkeit der Formstoffmischung kann sich durch den Zusatz des teilchenförmigen Metalloxids weiter verschlechtern. Dies bedeutet, dass sich Formwerkzeuge mit engen Durchgängen und mehreren Umlenkungen schlechter füllen lassen. Als Folge davon besitzen die Gießformen Abschnitte mit ungenügender Verdichtung, was wiederum beim Abguss zu Gussfehlern führen kann. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung einen Anteil eines Schmiermittels, bevorzugt eines plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Grafit, MoS_2 , Talkum und/oder Pyrophyllit. Überraschend hat sich gezeigt, dass bei einem Zusatz derartiger Schmiermittel, insbesondere von Grafit, auch komplexe Formen mit dünnwandigen Abschnitten hergestellt werden können, wobei die Gießformen durchgängig eine gleichmäßig hohe Dichte und Festigkeit aufweisen, so dass beim Gießen im Wesentlichen keine Gussfehler beobachtet werden. Die Menge des zugesetzten plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Grafits, beträgt vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff.

Neben den genannten Bestandteilen kann die erfindungsgemäße Formstoffmischung noch weitere Zusätze umfassen. Beispielsweise können interne Trennmittel zugesetzt werden, welche die Ablösung der Gießformen aus dem Formwerkzeug erleichtern. Geeignete interne Trennmittel sind z.B. Calciumstearat, Fettsäureester, Wachse, Naturharze oder spezielle Alkydharze. Weiter können auch Silane zur erfindungsgemäßen Formstoffmischung gegeben werden.

So enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung in einer bevorzugten Ausführungsform ein organisches Additiv, welches einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 180 °C, vorzugsweise 50 bis 175 °C aufweist, also bei Raumtemperatur fest ist. Unter organi-

schen Additiven werden dabei Verbindungen verstanden, deren Molekülgerüst überwiegend aus Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, also beispielsweise organische Polymere. Durch die Zugabe der organischen Additive kann die Güte der Oberfläche des Gussstücks weiter verbessert werden. Der Wirkmechanismus der organischen Additive ist nicht geklärt. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen nehmen die Erfinder jedoch an, dass zumindest ein Teil der organischen Additive beim Gießvorgang verbrennt und dabei ein dünnes Gaspolster zwischen flüssigem Metall und dem die Wand der Gießform bildenden Formgrundstoff entsteht und so eine Reaktion zwischen flüssigem Metall und Formgrundstoff verhindert wird. Ferner nehmen die Erfinder an, dass ein Teil der organischen Additive unter der beim Gießen herrschenden reduzierenden Atmosphäre eine dünne Schicht von so genanntem Glanzkohlenstoff bildet, der ebenfalls eine Reaktion zwischen Metall und Formgrundstoff verhindert. Als weitere vorteilhafte Wirkung kann durch die Zugabe der organischen Additive eine Steigerung der Festigkeit der Gießform nach dem Aushärten erreicht werden.

Die organischen Additive werden bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,05 bis 1,3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, zugegeben. Um eine starke Rauchentwicklung während des Metallgusses zu vermeiden, wird der Anteil an organischen Additiven meist geringer als 0,5 Gew.-% gewählt.

Überraschend wurde gefunden, dass eine Verbesserung der Oberfläche des Gussstücks mit sehr unterschiedlichen organischen Additiven erreicht werden kann. Geeignete organische Additive sind beispielsweise Phenol-Formaldehydharze, wie z.B. Novolake, Epoxidharze, wie beispielsweise Bisphenol-A-Epoxidharze, Bisphenol-F-Epoxidharze oder epoxidierte Novolake, Polyole, wie beispielsweise Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, Polyolefine, wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen, Copolymere aus

Olefinen, wie Ethylen oder Propylen, und weiteren Comonomeren, wie Vinylacetat, Polyamide, wie beispielsweise Polyamid-6, Polyamid-12 oder Polyamid-6,6, natürliche Harze, wie beispielsweise Balsamharz, Fettsäuren, wie beispielsweise Stearinsäure, Fettsäureester, wie beispielsweise Cetylpalmitat, Fettsäureamide, wie beispielsweise Ethylendiaminbisstearamid, monomere oder polymere Kohlenhydratverbindungen, wie etwa Glucose oder Cellulose, und deren Derivate, wie etwa Methyl-, Ethyl- oder Carboxymethylcellulose, sowie Metallseifen, wie beispielsweise Stearate oder Oleate ein- bis dreiwertiger Metalle. Die organischen Additive können sowohl als reiner Stoff enthalten sein, als auch als Gemisch verschiedener organischer Verbindungen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines Silans. Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxy-silane, Mercaptosilane, Hydroxysilane, Methacrylsilane, Ureidosilane und Polysiloxane. Beispiele für geeignete Silane sind γ -Aminopropyltrimethoxysilan, γ -Hydroxypropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxycyclohexyl)-trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und N- β (Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

Bezogen auf das teilchenförmige Metalloxid werden typischerweise ca. 5 - 50 Gew.-% Silan eingesetzt, vorzugsweise ca. 7 - 45 Gew.-%, besonders bevorzugt ca. 10 - 40 Gew.-%.

Trotz der mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel erreichbaren hohen Festigkeiten zeigen die mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellten Gießformen, insbesondere Kerne und Formen, nach dem Abguss überraschenderweise einen guten Zerfall, insbesondere beim Aluminiumguss. Wie bereits erläutert, wurde auch gefunden, dass mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung Gießformen hergestellt werden können, die auch beim Eisenguss

einen sehr guten Zerfall zeigen, sodass sich die Formstoffmischung nach dem Guss ohne weiteres auch aus engen und verwinkelten Abschnitten der Gießform wieder ausgießen lässt. Die Verwendung der aus der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellten Formkörper ist daher nicht auf den Leichtmetallguss beschränkt. Die Gießformen eignen sich generell zum Gießen von Metallen. Solche Metalle sind beispielsweise Buntmetalle, wie Messing oder Bronzen, sowie Eisenmetalle.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, wobei die erfindungsgemäße Formstoffmischung verwendet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte:

- Herstellen der oben beschriebenen Formstoffmischung;
- Formen der Formstoffmischung;
- Aushärten der geformten Formstoffmischung, indem die Formstoffmischung erwärmt wird, wobei die ausgehärtete Gießform erhalten wird.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formstoffmischung wird im Allgemeinen so vorgegangen, dass zunächst der feuerfeste Formgrundstoff vorgelegt und dann unter Rühren das Bindemittel zugegeben wird. Dabei kann das Wasserglas sowie das teilchenförmige Metalloxid, insbesondere das synthetische amorphe Siliciumdioxid, und das Phosphat an sich in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Bindemittel als Zwei-Komponenten-System bereitgestellt, wobei eine erste flüssige Komponente das Wasserglas enthält und eine zweite feste Komponente das teilchenförmige Metalloxid, das Phosphat sowie ggf. einen, bevorzugt plättchenförmigen, Schmierstoff und/oder eine organische Komponente. Bei der Herstellung der Formstoffmischung wird der feuerfeste Formgrundstoff in einem Mischer vorgelegt und dann bevorzugt zunächst die feste Kom-

ponente des Bindemittels zugegeben und mit dem feuerfesten Formgrundstoff vermischt. Die Mischdauer wird so gewählt, dass eine innige Durchmischung von feuerfestem Formgrundstoff und fester Bindemittelkomponente erfolgt. Die Mischdauer ist abhängig von der Menge der herzustellenden Formstoffmischung sowie vom verwendeten Mischaggregat. Bevorzugt wird die Mischdauer zwischen 1 und 5 Minuten gewählt. Unter bevorzugt weiterem Bewegen der Mischung wird dann die flüssige Komponente des Bindemittels zugegeben und dann die Mischung solange weiter vermischt, bis sich auf den Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs eine gleichmäßige Schicht des Bindemittels ausgebildet hat. Auch hier ist die Mischdauer von der Menge der herzustellenden Formstoffmischung sowie vom verwendeten Mischaggregat abhängig. Bevorzugt wird die Dauer für den Mischvorgang zwischen 1 und 5 Minuten gewählt.

Gemäß einer anderen Ausführungsform kann aber auch zunächst die flüssige Komponente des Bindemittels zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben werden und erst dann die feste Komponente der Mischung zugeführt werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird zunächst 0,05 bis 0,3 % Wasser, bezogen auf das Gewicht des Formgrundstoffes, zum feuerfesten Formgrundstoff gegeben und erst anschließend die festen und flüssigen Komponenten des Bindemittels zugegeben. Bei dieser Ausführungsform kann ein überraschender positiver Effekt auf die Verarbeitungszeit der Formstoffmischung erzielt werden. Die Erfinder nehmen an, dass die wasserentziehende Wirkung der festen Komponenten des Bindemittels auf diese Weise reduziert und der Aushärtevorgang dadurch verzögert wird.

Die Formstoffmischung wird anschließend in die gewünschte Form gebracht. Dabei werden für die Formgebung übliche Verfahren verwendet. Beispielsweise kann die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in das Formwerkzeug geschossen werden. Die Formstoffmischung wird anschließend durch

Wärmezufuhr ausgehärtet, um das im Bindemittel enthaltene Wasser zu verdampfen. Beim Erwärmen wird der Formstoffmischung Wasser entzogen. Durch den Wasserentzug werden vermutlich auch Kondensationsreaktionen zwischen Silanolgruppen initiiert, sodass eine Vernetzung des Wasserglases eintritt. Bei im Stand der Technik beschriebenen kalten Aushärtungsverfahren wird beispielsweise durch Einleiten von Kohlendioxid oder durch mehrwertige Metallkationen ein Ausfällen schwerlöslicher Verbindungen und damit eine Verfestigung der Gießform bewirkt.

Das Erwärmen der Formstoffmischung kann beispielsweise im Formwerkzeug erfolgen. Es ist möglich, die Gießform bereits im Formwerkzeug vollständig auszuhärten. Es ist aber auch möglich, die Gießform nur in ihrem Randbereich auszuhärten, so dass sie eine ausreichende Festigkeit aufweist, um aus dem Formwerkzeug entnommen werden zu können. Die Gießform kann dann anschließend vollständig ausgehärtet werden, indem ihr weiteres Wasser entzogen wird. Dies kann beispielsweise in einem Ofen erfolgen. Der Wasserentzug kann beispielsweise auch erfolgen, indem das Wasser bei vermindertem Druck verdampft wird.

Die Aushärtung der Gießformen kann durch Einblasen von erhitzter Luft in das Formwerkzeug beschleunigt werden. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens wird ein rascher Abtransport des im Bindemittel enthaltenen Wassers erreicht, wodurch die Gießform in für eine industrielle Anwendung geeigneten Zeiträumen verfestigt wird. Die Temperatur der eingeblasenen Luft beträgt vorzugsweise 100 °C bis 180 °C, insbesondere bevorzugt 120 °C bis 150 °C. Die Strömungsgeschwindigkeit der erhitzten Luft wird vorzugsweise so eingestellt, dass eine Aushärtung der Gießform in für eine industrielle Anwendung geeigneten Zeiträumen erfolgt. Die Zeiträume hängen von der Größe der hergestellten Gießformen ab. Angestrebt wird eine Aushärtung im Zeitraum von weniger als 5 Minuten, vorzugsweise weniger als 2 Minuten. Bei

sehr großen Gießformen können jedoch auch längere Zeiträume erforderlich sein.

Die Entfernung des Wassers aus der Formstoffmischung kann auch in der Weise erfolgen, dass das Erwärmen der Formstoffmischung durch Einstrahlen von Mikrowellen bewirkt wird. Die Einstrahlung der Mikrowellen wird aber bevorzugt vorgenommen, nachdem die Gießform aus dem Formwerkzeug entnommen wurde. Dazu muss die Gießform jedoch bereits eine ausreichende Festigkeit aufweisen. Wie bereits erläutert, kann dies beispielsweise dadurch bewirkt werden, dass zumindest eine äußere Schale der Gießform bereits im Formwerkzeug ausgehärtet wird.

Durch die thermische Aushärtung der Formstoffmischung unter Wasserentzug wird das Problem einer Nachverfestigung der Gießform während des Metallgusses vermieden. Bei dem im Stand der Technik beschriebenen kalten Aushärteverfahren, bei welchem Kohlendioxid durch die Formstoffmischung geleitet wird, werden aus dem Wasserglas Carbonate ausgefällt. In der ausgehärteten Gießform bleibt jedoch relativ viel Wasser gebunden, welches dann beim Metallguss ausgetrieben wird und zu einer sehr hohen Verfestigung der Gießform führt. Ferner erreichen Gießformen, die durch Einleiten von Kohlendioxid verfestigt wurden, nicht die Stabilität von Gießformen, die thermisch durch Wasserentzug ausgehärtet wurden. Durch die Ausbildung von Carbonaten wird das Gefüge des Bindemittels gestört, weshalb dieses an Festigkeit verliert. Mit kalt ausgehärteten Gießformen auf Wasserglasbasis lassen sich daher dünne Abschnitte einer Gießform, die ggf. auch noch eine komplexe Geometrie aufweisen, nicht herstellen. Gießformen, die kalt durch Einleiten von Kohlendioxid ausgehärtet werden, sind daher nicht zur Darstellung von Gussteilen mit sehr komplizierter Geometrie und engen Durchgängen mit mehreren Umlenkungen, wie Ölkanälen in Verbrennungsmotoren, geeignet, da die Gießform nicht die erforderliche Stabilität erreicht und sich die Gieß-

form nach dem Metallguss nur mit sehr hohem Aufwand vollständig vom Gussstück entfernen lässt. Bei der thermischen Aushärtung wird das Wasser weitgehend aus der Gießform entfernt und beim Metallguss wird eine deutlich geringere Nachhärtung der Gießform beobachtet. Nach dem Metallguss zeigt die Gießform einen wesentlich besseren Zerfall als Gießformen, die durch Einleiten von Kohlendioxid ausgehärtet wurden. Durch das thermische Aushärten lassen sich auch Gießformen herstellen, die für die Fertigung von Gussstücken mit sehr komplexer Geometrie und engen Durchgängen geeignet sind.

Wie bereits weiter oben erläutert, kann durch den Zusatz von, bevorzugt plättchenförmigen, Schmiermitteln, insbesondere Grafit und/oder MoS_2 und/oder Talkum, die Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung verbessert werden. Auch talkähnliche Minerale, wie etwa Pyrophyllit, können die Fließfähigkeit der Formstoffmischung verbessern. Bei der Herstellung kann das plättchenförmige Schmiermittel, insbesondere Grafit und/oder Talkum, dabei getrennt von den beiden Binderkomponenten der Formstoffmischung zugesetzt werden. Es ist aber genauso gut möglich, das plättchenförmige Schmiermittel, insbesondere Grafit, mit dem teilchenförmigen Metalloxid, insbesondere dem synthetischen amorphen Siliciumdioxid, vorzumischen und erst dann mit dem Wasserglas und dem feuerfesten Formgrundstoff zu vermengen.

Umfasst die Formstoffmischung ein organisches Additiv, so kann die Zugabe des organischen Additivs an sich zu jedem Zeitpunkt der Herstellung der Formstoffmischung erfolgen. Die Zugabe des organischen Additivs kann dabei in Substanz oder auch in Form einer Lösung erfolgen.

Wasserlösliche organische Additive können in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt werden. Sofern die organischen Additive im Bindemittel löslich und darin unzersetzt über mehrere Monate lagerstabil sind, können sie auch im Bindemittel gelöst und so

gemeinsam mit diesem dem Formgrundstoff zugegeben werden. Wasserunlösliche Additive können in Form einer Dispersion oder einer Paste verwendet werden. Die Dispersionen oder Pasten enthalten bevorzugt Wasser als Dispergiermedium. An sich können Lösungen oder Pasten der organischen Additive auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden. Wird für die Zugabe der organischen Additive jedoch ein Lösungsmittel verwendet, so wird vorzugsweise Wasser eingesetzt.

Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der organischen Additive als Pulver oder als Kurzfaser, wobei die mittlere Teilchengröße bzw. die Faserlänge bevorzugt so gewählt wird, dass sie die Größe der feuerfesten Formgrundstoffpartikel nicht übersteigt. Besonders bevorzugt lassen sich die organischen Additive durch ein Sieb mit der Maschenweite von ca. 0,3 mm sieben. Um die Anzahl der dem feuerfesten Formgrundstoff zugegebenen Komponenten zu reduzieren, werden das teilchenförmige Metalloxid und das bzw. die organischen Additive dem Formsand vorzugsweise nicht getrennt zugesetzt, sondern vorab gemischt.

Enthält die Formstoffmischung Silane oder Siloxane, so erfolgt die Zugabe der Silane üblicherweise in der Form, dass sie vorab in das Bindemittel eingearbeitet werden. Die Silane oder Siloxane können dem Formgrundstoff aber auch als getrennte Komponente zugegeben werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, das teilchenförmige Metalloxid zu silanisieren, d.h. das Metalloxid mit dem Silan oder Siloxan zu mischen, so dass seine Oberfläche mit einer dünnen Silan- oder Siloxanschicht versehen ist. Setzt man das so vorbehandelte teilchenförmige Metalloxid ein, so findet man gegenüber dem unbehandelten Metalloxid erhöhte Festigkeiten sowie eine verbesserte Resistenz gegen hohe Luftfeuchtigkeit. Setzt man, wie beschrieben, der Formstoffmischung bzw. dem teilchenförmigen Metalloxid ein organisches Additiv zu, ist es zweckmäßig, dies vor der Silanisierung zu tun.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich an sich für die Herstellung aller für den Metallguss üblicher Gießformen, also beispielsweise von Kernen und Formen. Besonders vorteilhaft können dabei auch Gießformen hergestellt werden, die sehr dünnwandige Abschnitte umfassen. Insbesondere bei Zusatz von isolierendem feuerfestem Formgrundstoff oder bei Zusatz von exothermen Materialien zur erfindungsgemäßen Formstoffmischung eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Speisern.

Die aus der erfindungsgemäßen Formstoffmischung bzw. mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gießformen weisen eine hohe Festigkeit unmittelbar nach der Herstellung auf, ohne dass die Festigkeit der Gießformen nach dem Aushärten so hoch ist, dass Schwierigkeiten nach der Herstellung des Gussstücks beim Entfernen der Gießform auftreten. Hier wurde gefunden, dass die Gießform sowohl beim Leichtmetallguss, insbesondere Aluminiumguss, als auch beim Eisenguss sehr gute Zerfallseigenschaften aufweist. Weiterhin weisen diese Gießformen eine hohe Stabilität bei erhöhter Luftfeuchtigkeit auf, d.h. die Gießformen können überraschenderweise auch über längere Zeit hinweg problemlos gelagert werden. Als besonderer Vorteil weist die Gießform eine sehr hohe Stabilität bei mechanischer Belastung auf, sodass auch dünnwandige Abschnitte der Gießform verwirklicht werden können, ohne dass diese durch den metallostatistischen Druck beim Gießvorgang deformiert werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Gießform, welche nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde.

Die erfindungsgemäße Gießform eignet sich allgemein für den Metallguss, insbesondere Leichtmetallguss. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden beim Aluminiumguss erhalten.

Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Beispielen sowie unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

- Fig. 1: einen schematischen Aufbau einer BCIRA Hot Distortion Apparatur (G.C. Fountaine, K.B. Horton, „Heißverformung von Cold-Box-Sanden“, Giesserei-Praxis, Nr.6, S. 85-93, 1992)
- Fig. 2: ein Diagramm des BCIRA Hot Distortion Tests eines phosphathaltigen Prüfkörpers und eines Prüfkörpers ohne Phosphatanteil (Morgan, A.D., Fasham E.W., "The BCIRA Hot Distortion Tester for Quality Control in Production of Chemically Bonded Sands, AFS Transactions, vol. 83, S. 73 - 80 (1975);
- Fig. 3: eine schematische Wiedergabe eines Gussstückauschnittes, wobei die Gießform einmal ohne (a) und einmal mit (b) Zusatz von Phosphaten hergestellt worden ist.

Beispiel 1

Einfluss von synthetisch hergestelltem amorphem Siliciumdioxid und phosphorhaltigen Komponenten auf die Festigkeit von Formkörpern mit Quarzsand als Formgrundstoff.

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

Für die Prüfung der Formstoffmischung wurden sog. Georg-Fischer-Prüfriegel hergestellt. Unter Georg-Fischer-Prüfriegeln werden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm verstanden.

Die Zusammensetzung der Formstoffmischung ist in Tabelle 1 angegeben. Zur Herstellung der Georg-Fischer-Prüfriegel wurde wie folgt vorgegangen:

Die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten wurden in einem Laborflügelmischer (Firma Vogel & Schemmann AG, Hagen, DE) gemischt.

Dazu wurde zunächst der Quarzsand vorgelegt und unter Rühren das Wasserglas zugegeben. Als Wasserglas wurde ein Natriumwasserglas verwendet, das Anteile an Kalium aufwies. In den nachfolgenden Tabellen ist das Modul daher mit $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ angegeben, wobei M die Summe aus Natrium und Kalium angibt. Nachdem die Mischung für eine Minute gerührt worden war, wurden ggf. das amorphe Siliciumdioxid und/oder die phosphorhaltige Komponente unter weiterem Rühren zugegeben. Die Mischung wurde anschließend noch für eine weitere Minute gerührt;

Die Formstoffmischungen wurden in den Vorratsbunker einer H 2,5 Hot-Box-Kernschießmaschine der Firma Röperwerk - Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, überführt, deren Formwerkzeug auf 200°C erwärmt war;

Die Formstoffmischungen wurden mittels Druckluft (5 bar) in das Formwerkzeug eingebracht und verblieben für weitere 35 Sekunden im Formwerkzeug;

Zur Beschleunigung der Aushärtung der Mischungen wurde während der letzten 20 Sekunden Heißluft (2 bar, 120°C beim Eintritt in das Werkzeug) durch das Formwerkzeug geleitet;

Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen.

Zur Bestimmung der Biegefestigkeiten wurden die Prüfriegel in ein Georg-Fischer-Festigkeitsprüfgerät, ausgerüstet mit einer 3-Punkt-Biegevorrichtung (DISA Industrie AG, Schaffhausen, CH) eingelegt und die Kraft gemessen, welche zum Bruch der Prüfriegel führte.

Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema gemessen:

- 10 Sekunden nach der Entnahme (Heißfestigkeiten)

- 1 Stunde nach der Entnahme (Kaltfestigkeiten)

- 3 Stunden Lagerung der erkalteten Kerne im Klimaschrank bei 25 °C und 75 % relativer Luftfeuchte.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Formstoffmischungen

	Quarzsand H32	Alkali- wasserglas	Amorphes Silicium- dioxid	Phosphat	
1.1	100 GT	2,0 ^{a)}			Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.2	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}		Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.3	100 GT	2,0 ^{a)}		0,3 ^{c)}	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.4	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,3 ^{c)}	erfindungsgemäß
1.5	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,1 ^{c)}	erfindungsgemäß
1.6	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,5 ^{c)}	erfindungsgemäß
1.7	100 GT	2,0 ^{a)}		0,3 ^{d)}	erfindungsgemäß
1.8	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,3 ^{d)}	erfindungsgemäß

^{a)} Alkaliwasserglas mit Modul $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ von ca. 2,3

^{b)} Elkem Microsilica 971 (pyrogene Kieselsäure; Herstellung im Lichtbogenofen)

^{c)} Natriumhexametaphosphat (Fa. Fluka), als Feststoff zugesetzt

^{d)} Metakorin[®] TWP 15 (Polyphosphatlösung der Fa. Metakorin Wasser-Chemie GmbH)

Tabelle 2
Biegefestigkeiten

	Heißfestigkeiten [N/cm ²]	Kaltfestigkeiten [N/cm ²]	Nach Lagerung im Klimaschrank [N/cm ²]	
1.1	70	420	20	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.2	170	500	400	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.3	60	410	20	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.4	160	490	390	erfindungsgemäß
1.5	170	500	400	erfindungsgemäß
1.6	150	460	350	erfindungsgemäß
1.7	80	430	30	erfindungsgemäß
1.8	160	450	380	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

Einfluss der zugesetzten Menge an amorphen Siliciumdioxid und Phosphat

Alle Formstoffmischungen wurden mit konstanter Formstoff- und Wasserglasmenge hergestellt. Die Beispiele 1.3 und 1.7 zeigen, dass durch den alleinigen Zusatz von Phosphat keine lagerfähigen Kerne hergestellt werden können. In den Beispielen 1.2, 1.4, 1.5, 1.6 und 1.7 wurden Formstoffmischungen mit amorphem Siliciumoxid hergestellt. Die Heißfestigkeiten und Festigkeiten nach Lagerung im Klimaschrank sind gegenüber den anderen Beispielen deutlich erhöht. Die Beispiele 1.4, 1.5 und 1.8 zeigen, dass die Heiß- und Kaltfestigkeiten sowie die Festigkeiten nach Lagerung im Klimaschrank von Formstoffmischungen, die amorphes Siliciumdioxid als Bestandteil enthalten, durch den Zusatz einer phosphathaltigen Komponente nicht negativ beeinflusst werden. Das bedeutet, dass die mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellten Prüfriegel auch nach längerer Lagerung ihre Festigkeiten im Wesentlichen beibehalten. Beispiel 1.6 deutet an,

dass ab einem gewissen Gehalt an Phosphat in der Formstoffmischung ein negativer Einfluss auf die Festigkeiten zu erwarten ist.

Beispiel 2

1. Messung der Deformation

Die Deformation unter thermischer Belastung wurde nach dem BCIRA Hot Distortion Test bestimmt (Morgan, A.D., Fasham E.W., "The BCIRA Hot Distortion Tester for Quality Control in Production of Chemically Bonded Sands, AFS Transactions, vol. 83, S. 73 - 80 (1975).

Bei der BCIRA-Heißverformungs-Prüfung, die in Fig. 1 dargestellt ist, wird ein Probekörper aus chemisch gebundenem Sand mit den Maßen 25 x 6 x 114 mm als Kragarm eingespannt und auf der flachen Seite von unten erhitzt (G.C. Fountaine, K.B. Horton, „Heißverformung von Cold-Box-Sanden“, Giesserei-Praxis, Nr.6, S. 85-93, 1992). Diese einseitige Erhitzung führt dazu, dass sich der Probekörper infolge der thermischen Ausdehnung der heißen Seite nach oben zur kalten Seite hin biegt. Diese Bewegung des Probekörpers wird als „Maximale Ausdehnung“ in der Kurve bezeichnet. In dem Maße, wie der Probekörper sich insgesamt erwärmt, beginnt der Binder zu zerfallen und in den thermoplastischen Zustand überzugehen. Aufgrund der thermoplastischen Eigenschaften der verschiedenen Bindersysteme drückt die Belastung durch den Lastarm den Probekörper wieder nach unten. Diese Abwärtsbewegung entlang der Ordinate in 0-Linie bis zum Bruch wird als „Heißverformung“ bezeichnet. Die zwischen dem Beginn der maximalen Ausdehnung auf der Kurve und dem Bruch verfllossene Zeit wird als „Zeit bis zum Bruch“ bezeichnet und stellt eine weitere Kenngröße dar. Die in dieser Versuchsanordnung auftretende Bewegung kann man in der Tat bei Formen und Kernen beobachten.

Die Herstellung der Formstoffmischungen erfolgte entsprechend dem in Beispiel 1 dargestellten Verfahren mit dem Unterschied, dass die Prüfriegel die Abmessungen 25 mm x 6 mm x 114 mm aufwiesen.

Tabelle 3

Zusammensetzung der Formstoffmischungen

	Quarzsand H32	Alkali- wasserglas	Amorphes Silici- um- dioxid	Phosphat	
2.1	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}		Vergleich, nicht erfin- dungsgemäß
2.2	100 GT	2,0 ^{a)}	0,5 ^{b)}	0,3 ^{c)}	Vergleich, nicht erfin- dungsgemäß

^{a)} Alkaliwasserglas mit Modul $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ von ca. 2,3

^{b)} Elkem Microsilica 971 (pyrogene Kieselsäure; Herstellung im Lichtbogenofen)

^{c)} Natriumhexametaphosphat (Fa. Fluka), als Feststoff zugesetzt

2. Ergebnisse

Die Messwerte für die Deformation unter thermischer Belastung sind in Fig. 2 dargestellt. Ohne Zusatz von Phosphat (Formstoffmischung 2.1) wird der Prüfkörper bereits nach einer kurzen thermischen Belastung deformiert. Gemäß Formstoffmischung 2.2 hergestellte Prüfkörper zeigen hingegen eine deutlich verbesserte thermische Stabilität. Durch den Zusatz von Phosphat lässt sich die Zeit bis zur „Heißverformung“ und somit die „Zeit bis zum Bruch“ hinauszögern.

Beispiel 3

Herstellung von Gießformen unter Verwendung von phosphatfreien und phosphathaltigen Formkörpern

Zur Überprüfung der in Beispiel 2 gezeigten verbesserten thermischen Beständigkeit von Formkörpern, wurden Kerne gemäß der Formstoffmischungen 2.1 und 2.2 hergestellt. Diese Kerne wurden in einem Gießprozess (Aluminium-Legierung, ca. 735°C) hinsichtlich ihrer thermischen Beständigkeit getestet. Hierbei zeigte sich, dass ein kreisrundes Segment des Formkörpers nur im Fall der Formstoffmischung 2.2 in der entsprechenden Gießform korrekt abgebildet werden konnte (Fig. 3b). Ohne Zusatz des Phosphatkomponente konnten an der Gießform elliptische Verformungen festgestellt werden, schematisiert in Fig. 3a dargestellt.

Daraus ergibt sich, dass durch Verwendung der erfindungsgemäßen Formstoffmischung, die Deformationsneigung von Formkörpern während des Gießprozesses erniedrigt und damit die Gussqualität entsprechender Gießformen verbessert werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, mindestens umfassend:
 - einen feuerfesten Formgrundstoff;
 - ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel;
 - ein Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid;dadurch gekennzeichnet, dass der Formstoffmischung ein Anteil einer phosphorhaltigen Verbindung zugesetzt ist.
2. Formstoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorhaltige Verbindung in der Oxidationsstufe V vorliegt.
3. Formstoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorhaltige Verbindung ein Phosphat oder Phosphoroxid ist
4. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorhaltige Verbindung ein organisches Phosphat ist.
5. Formstoffmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphat ein Alkalimetallphosphat ist.
6. Formstoffmischung nach Anspruch 3, dass die phosphorhaltige Verbindung ein Orthophosphat, Metaphosphat oder Polyphosphat ist.

7. Formstoffmischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Phosphat abgeleitet ist aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl-, oder kohlenhydrathaltigen Phosphate.
8. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff, zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-% gewählt ist.
9. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorhaltige Verbindung einen Phosphorgehalt von 0,5 bis 90 Gew.-% aufweist, berechnet als P_2O_5 .
10. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das teilchenförmige Metalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe von Fällungskieselsäure und pyrogener Kieselsäure.
11. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserglas ein Modul SiO_2/M_2O im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis 3,5 aufweist, wobei M Natriumionen und/oder Kaliumionen bedeutet.
12. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserglas einen Feststoffanteil an SiO_2 und M_2O im Bereich von 30 bis 60 Gew.-% aufweist.
13. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% in der Formstoffmischung enthalten ist.

14. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das teilchenförmige Metalloxid in einem Anteil von 2 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel enthalten ist.
15. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formgrundstoff zumindest einen Anteil von Mikrohohlkugeln enthält.
16. Formstoffmischung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrohohlkugeln Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und/ oder Glasmikrohohlkugeln sind.
17. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Glasgranulat, Glasperlen und/oder kugelförmigen keramischen Formkörpern enthält.
18. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Mullit, Chromerzsand und/oder Olivin enthält.
19. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formstoffmischung ein oxidierbares Metall und ein Oxidationsmittel zugesetzt ist.
20. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung einen Anteil eines plättchenförmigen Schmiermittels enthält.
21. Formstoffmischung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das plättchenförmige Schmiermittel ausgewählt ist aus Grafit, Molybdänsulfid, Talkum und/oder Pyrophyllit.

22. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines bei Raumtemperatur festen organischen Additivs enthält.
23. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung zumindest ein Silan oder Siloxan enthält.
24. Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, mit den Schritten:
- Herstellen einer Formstoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 23;
 - Formen der Formstoffmischung;
 - Aushärten der geformten Formstoffmischung, indem die geformte Formstoffmischung erwärmt wird, wobei die ausgehärtete Gießform erhalten wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung hergestellt wird, indem
- der feuerfeste Formgrundstoff bereitgestellt wird;
 - zu dem feuerfesten Formgrundstoff feste Bestandteile gegeben werden, welche zumindest das teilchenförmige Metalloxid sowie das Phosphat umfassen, und die Komponenten zu einer Trockenmischung vermischt werden; und
 - die flüssigen Komponenten zu der Trockenmischung gegeben werden, wobei die flüssigen Komponenten zumindest das Wasserglas umfassen.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 oder 25 dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 300 °C erwärmt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26 dadurch gekennzeichnet, dass zum Aushärten erhitzte Luft in die geformte Formstoffmischung eingeblasen wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen der Formstoffmischung durch Einwirkung von Mikrowellen bewirkt wird.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet das die Gießform ein Speiser ist.
30. Gießform, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 24 bis 29.
31. Verwendung der Gießform nach Anspruch 30 für den Metallguss, insbesondere Leichtmetallguss.

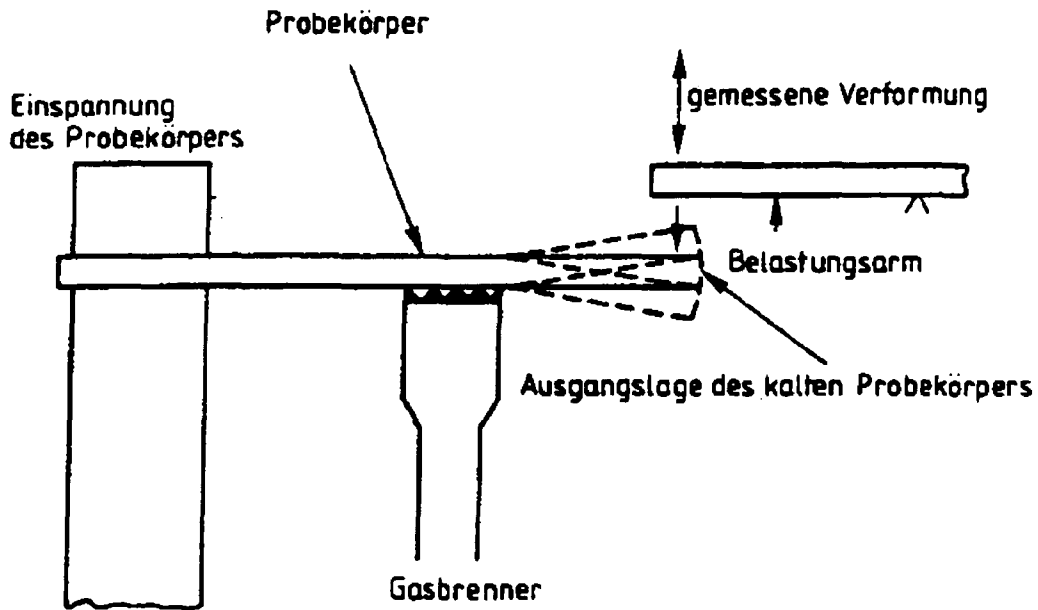


Bild 4. Prinzip der BCIRA-Heißverformungs-Prüfung

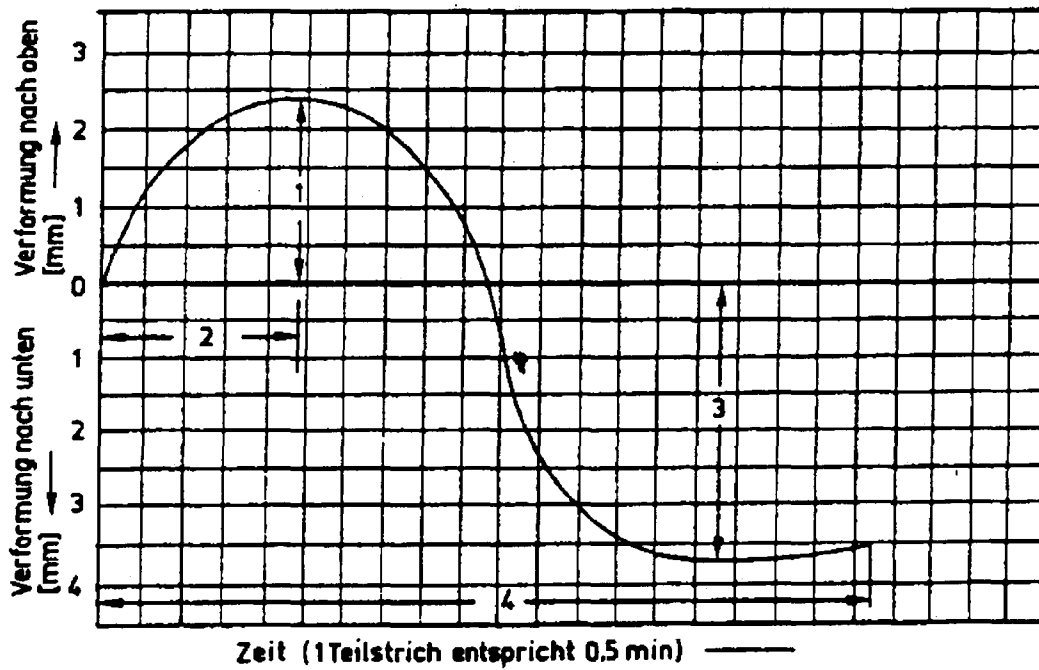


Bild 5. Erklärung der Kurve des BCIRA-Tests
 1. Maximale Ausdehnung
 2. Zeit bis zum Beginn der Verformung
 3. Heißverformung
 4. Zeit bis zum Bruch

Fig. 1

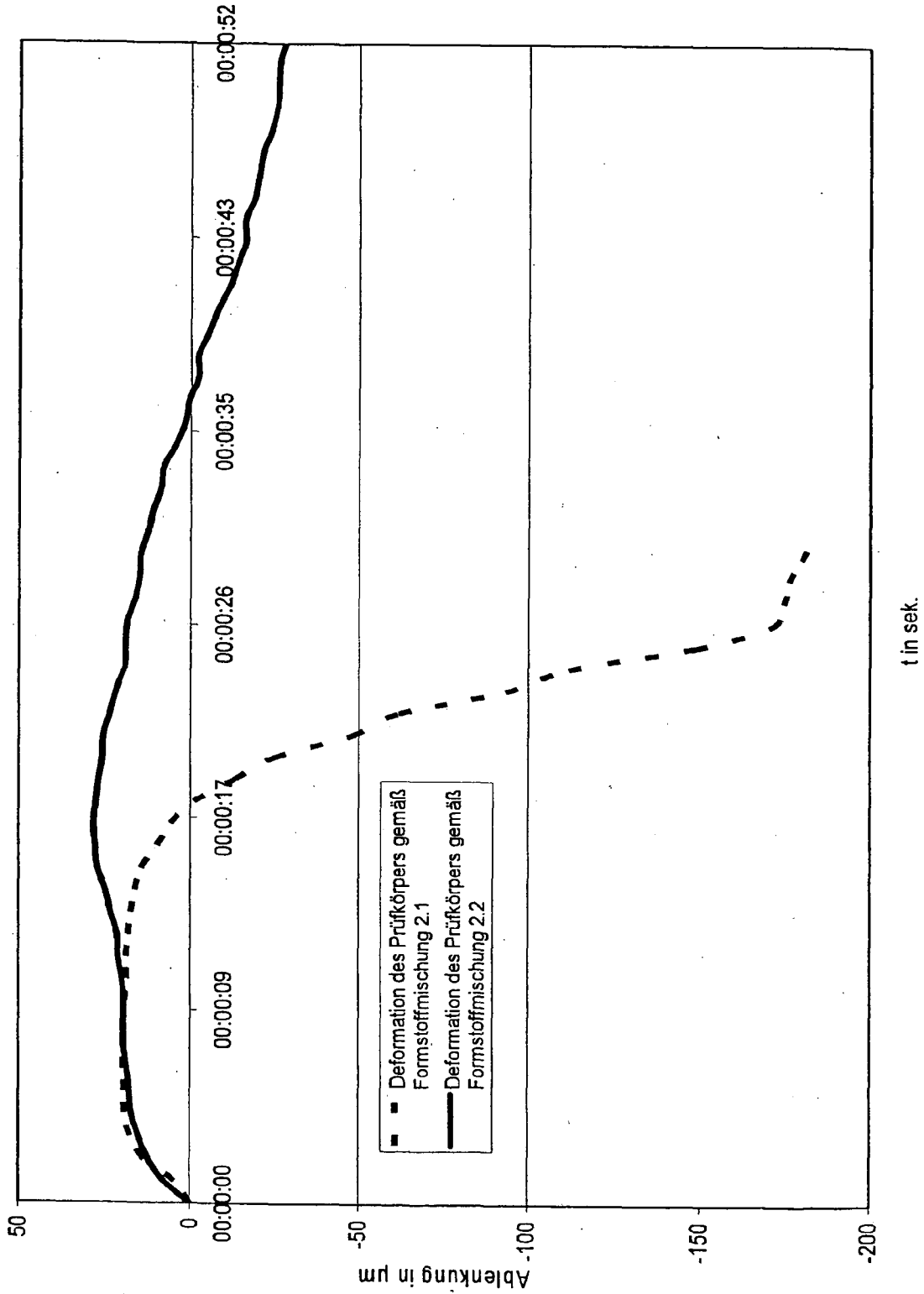


Fig. 2

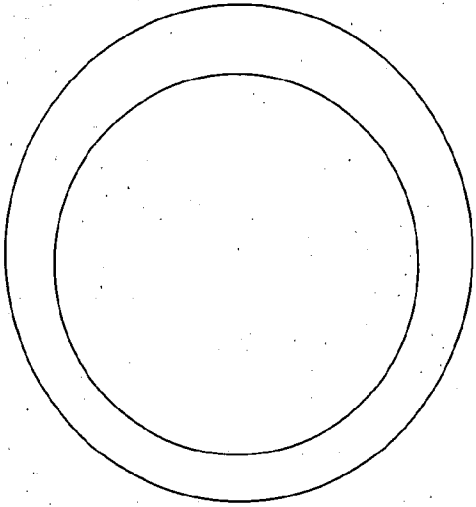


Fig. 3a

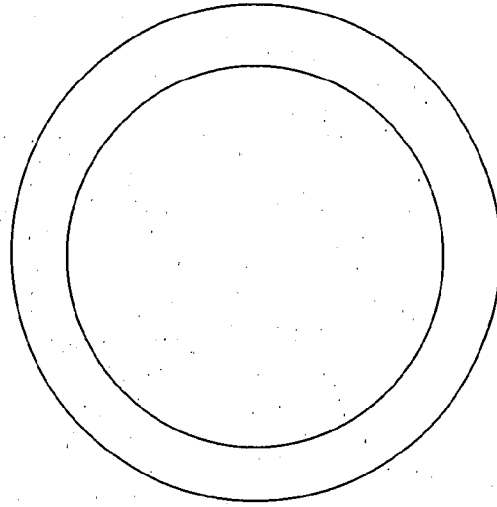


Fig. 3b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/009110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B22C1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	DE 10 2004 042535 A1 (LUENGEN GMBH & CO KG AS [DE]) 9 March 2006 (2006-03-09) paragraph [0016] - paragraph [0023] paragraph [0028] - paragraph [0039] claims 1-20 & WO 2006/024540 A (LUENGEN GMBH & CO KG AS [DE]; WEICKER GUENTER [DE]; KOCH DIETHER [DE];) 9 March 2006 (2006-03-09) cited in the application	1-31
Y A	WO 01/39911 A (FOSECO INT [GB]; CONNOR GREG [AU]; ELDEMALLAWY EMAD [AU]; NAIL CHRISTO) 7 June 2001 (2001-06-07) page 2, paragraph 2 - page 3 claims 1-15; examples 1,6 & EP 1 122 002 A (FOSECO INT [GB]) 8 August 2001 (2001-08-08) cited in the application	1-31
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 4 Februar 2008	Date of mailing of the international search report 12/02/2008
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lombois, Thierry
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/009110

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>JP 52 138434 A (TOYO KOGYO CO) 18 November 1977 (1977-11-18) the whole document & DATABASE WPI Week 197801 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 01205A "Self hardenable mould material - contg. silica sand, water glass and titanium oxide based waste paint ash (JP52-138434)" abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-31
Y	<p>US 6 299 677 B1 (JOHNSON CALVIN K [US] ET AL) 9 October 2001 (2001-10-09) paragraph [SUMMARY.OF.THE.INVENTION] column 4, line 48 - line 51 column 4, line 62 - column 6, line 17</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-31
Y	<p>US 2 895 838 A (HENDA FRANK P) 21 July 1959 (1959-07-21) column 2, line 25 - column 3, line 49 column 3, line 59 - line 70; claims 1-5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-31
Y	<p>EP 0 796 681 A (BORDEN INC [US] BORDEN CHEM INC [US]) 24 September 1997 (1997-09-24) cited in the application page 3, line 54 - page 5, line 29 page 6, line 16</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-31
Y	<p>WO 94/14555 A (BORDEN UK LTD [GB]; CHALLAND NIGEL [GB]) 7 July 1994 (1994-07-07) cited in the application page 5, line 7 - line 29 page 9, line 9 - line 26 claims 1-38</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/009110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102004042535 A1	09-03-2006	AU 2005279301 A1	09-03-2006
		CA 2578437 A1	09-03-2006
		CN 101027147 A	29-08-2007
		EP 1802409 A2	04-07-2007
		WO 2006024540 A2	09-03-2006
		KR 20070057233 A	04-06-2007
WO 2006024540 A	09-03-2006	AU 2005279301 A1	09-03-2006
		CA 2578437 A1	09-03-2006
		CN 101027147 A	29-08-2007
		DE 102004042535 A1	09-03-2006
		EP 1802409 A2	04-07-2007
		KR 20070057233 A	04-06-2007
WO 0139911 A	07-06-2001	AT 264149 T	15-04-2004
		BR 0016128 A	06-08-2002
		CA 2390338 A1	07-06-2001
		CN 1433345 A	30-07-2003
		CZ 20021893 A3	13-11-2002
		DE 60009853 D1	19-05-2004
		DE 60009853 T2	31-03-2005
		DK 1122002 T3	12-07-2004
		EP 1122002 A1	08-08-2001
		ES 2219261 T3	01-12-2004
		JP 2001174163 A	29-06-2001
		KR 20010077933 A	20-08-2001
		MX PA02005313 A	11-12-2002
		PL 355564 A1	04-05-2004
		PT 1122002 T	30-07-2004
		US 6416572 B1	09-07-2002
EP 1122002 A	08-08-2001	AT 264149 T	15-04-2004
		BR 0016128 A	06-08-2002
		CA 2390338 A1	07-06-2001
		CN 1433345 A	30-07-2003
		CZ 20021893 A3	13-11-2002
		DE 60009853 D1	19-05-2004
		DE 60009853 T2	31-03-2005
		DK 1122002 T3	12-07-2004
		ES 2219261 T3	01-12-2004
		WO 0139911 A2	07-06-2001
		JP 2001174163 A	29-06-2001
		KR 20010077933 A	20-08-2001
		MX PA02005313 A	11-12-2002
		PL 355564 A1	04-05-2004
		PT 1122002 T	30-07-2004
		US 6416572 B1	09-07-2002
JP 52138434 A	18-11-1977	JP 1000549 C	30-05-1980
		JP 54037043 B	13-11-1979
US 6299677 B1	09-10-2001	NONE	
US 2895838 A	21-07-1959	BE 560558 A	
		FR 1187827 A	16-09-1959
		GB 870805 A	21-06-1961
		LU 35432 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/009110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0796681	A	24-09-1997	AU 723938 B2 07-09-2000
			AU 1470597 A 04-09-1997
			BR 9603954 A 09-06-1998
			CA 2187706 A1 30-08-1997
			CN 1172709 A 11-02-1998
			CZ 9602759 A3 17-09-1997
			JP 9239485 A 16-09-1997
			NO 963162 A 01-09-1997
			PL 317060 A1 01-09-1997
			TR 9700103 A2 21-09-1997
			US 6139619 A 31-10-2000
			ZA 9607600 A 26-03-1997
			WO 9414555
CA 2152494 A1 07-07-1994			
JP 8506764 T 23-07-1996			
US 5641015 A 24-06-1997			
ZA 9309419 A 10-08-1994			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B22C1/18		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2004 042535 A1 (LUENGEN GMBH & CO KG AS [DE]) 9. März 2006 (2006-03-09) Absatz [0016] - Absatz [0023] Absatz [0028] - Absatz [0039] Ansprüche 1-20	1-31
A	& WO 2006/024540 A (LUENGEN GMBH & CO KG AS [DE]; WEICKER GUENTER [DE]; KOCH DIETHER [DE];) 9. März 2006 (2006-03-09) in der Anmeldung erwähnt	
Y	WO 01/39911 A (FOSECO INT [GB]; CONNOR GREG [AU]; ELDEMALLAWY EMAD [AU]; NAIL CHRISTO) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Seite 2, Absatz 2 - Seite 3 Ansprüche 1-15; Beispiele 1,6	1-31
A	& EP 1 122 002 A (FOSECO INT [GB]) 8. August 2001 (2001-08-08) in der Anmeldung erwähnt	
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. Februar 2008		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 12/02/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lombois, Thierry

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JP 52 138434 A (TOYO KOGYO CO) 18. November 1977 (1977-11-18) das ganze Dokument & DATABASE WPI Week 197801 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 01205A "Self hardenable mould material - contg. silica sand, water glass and titanium oxide based waste paint ash (JP52-138434)" Zusammenfassung -----	1-31
Y	US 6 299 677 B1 (JOHNSON CALVIN K [US] ET AL) 9. Oktober 2001 (2001-10-09) Absatz [SUMMARY.OF.THE.INVENTION] Spalte 4, Zeile 48 - Zeile 51 Spalte 4, Zeile 62 - Spalte 6, Zeile 17 -----	1-31
Y	US 2 895 838 A (HENDA FRANK P) 21. Juli 1959 (1959-07-21) Spalte 2, Zeile 25 - Spalte 3, Zeile 49 Spalte 3, Zeile 59 - Zeile 70; Ansprüche 1-5 -----	1-31
Y	EP 0 796 681 A (BORDEN INC [US] BORDEN CHEM INC [US]) 24. September 1997 (1997-09-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 54 - Seite 5, Zeile 29 Seite 6, Zeile 16 -----	1-31
Y	WO 94/14555 A (BORDEN UK LTD [GB]; CHALLAND NIGEL [GB]) 7. Juli 1994 (1994-07-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 7 - Zeile 29 Seite 9, Zeile 9 - Zeile 26 Ansprüche 1-38 -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/009110

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102004042535 A1	09-03-2006	AU 2005279301 A1	09-03-2006
		CA 2578437 A1	09-03-2006
		CN 101027147 A	29-08-2007
		EP 1802409 A2	04-07-2007
		WO 2006024540 A2	09-03-2006
		KR 20070057233 A	04-06-2007
WO 2006024540 A	09-03-2006	AU 2005279301 A1	09-03-2006
		CA 2578437 A1	09-03-2006
		CN 101027147 A	29-08-2007
		DE 102004042535 A1	09-03-2006
		EP 1802409 A2	04-07-2007
		KR 20070057233 A	04-06-2007
WO 0139911 A	07-06-2001	AT 264149 T	15-04-2004
		BR 0016128 A	06-08-2002
		CA 2390338 A1	07-06-2001
		CN 1433345 A	30-07-2003
		CZ 20021893 A3	13-11-2002
		DE 60009853 D1	19-05-2004
		DE 60009853 T2	31-03-2005
		DK 1122002 T3	12-07-2004
		EP 1122002 A1	08-08-2001
		ES 2219261 T3	01-12-2004
		JP 2001174163 A	29-06-2001
		KR 20010077933 A	20-08-2001
		MX PA02005313 A	11-12-2002
		PL 355564 A1	04-05-2004
		PT 1122002 T	30-07-2004
		US 6416572 B1	09-07-2002
EP 1122002 A	08-08-2001	AT 264149 T	15-04-2004
		BR 0016128 A	06-08-2002
		CA 2390338 A1	07-06-2001
		CN 1433345 A	30-07-2003
		CZ 20021893 A3	13-11-2002
		DE 60009853 D1	19-05-2004
		DE 60009853 T2	31-03-2005
		DK 1122002 T3	12-07-2004
		ES 2219261 T3	01-12-2004
		WO 0139911 A2	07-06-2001
		JP 2001174163 A	29-06-2001
		KR 20010077933 A	20-08-2001
		MX PA02005313 A	11-12-2002
		PL 355564 A1	04-05-2004
		PT 1122002 T	30-07-2004
		US 6416572 B1	09-07-2002
JP 52138434 A	18-11-1977	JP 1000549 C	30-05-1980
		JP 54037043 B	13-11-1979
US 6299677 B1	09-10-2001	KEINE	
US 2895838 A	21-07-1959	BE 560558 A	
		FR 1187827 A	16-09-1959
		GB 870805 A	21-06-1961
		LU 35432 A	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/009110

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0796681	A	24-09-1997	AU 723938 B2 07-09-2000
		AU 1470597 A	04-09-1997
		BR 9603954 A	09-06-1998
		CA 2187706 A1	30-08-1997
		CN 1172709 A	11-02-1998
		CZ 9602759 A3	17-09-1997
		JP 9239485 A	16-09-1997
		NO 963162 A	01-09-1997
		PL 317060 A1	01-09-1997
		TR 9700103 A2	21-09-1997
		US 6139619 A	31-10-2000
		ZA 9607600 A	26-03-1997

WO 9414555	A	07-07-1994	AU 5707594 A 19-07-1994
		CA 2152494 A1	07-07-1994
		JP 8506764 T	23-07-1996
		US 5641015 A	24-06-1997
		ZA 9309419 A	10-08-1994
