



(21) 申请号 202310965130.8

B33Y 70/00 (2020.01)

(22) 申请日 2015.12.11

(30) 优先权数据

102014118577.3 2014.12.12 DE

(62) 分案原申请数据

201580067225.1 2015.12.11

(71) 申请人 ASK化学品股份有限公司

地址 德国希尔登

(72) 发明人 海因茨·德特斯 亨宁·朱潘

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 张晓影

(51) Int. Cl.

B29C 64/165 (2017.01)

C09J 1/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书9页

(54) 发明名称

利用含水玻璃的粘合剂逐层地构建模具和
型芯的方法和含水玻璃的粘合剂

(57) 摘要

本发明公开了利用含水玻璃的粘合剂逐层地构建模具和型芯的方法和含水玻璃的粘合剂。本发明涉及一种粘合剂,其包括水玻璃还有磷酸盐或硼酸盐或者两者。本发明还涉及一种用于逐层地构建模具和型芯的方法,模具和型芯包括至少由耐火的模制基础材料和该粘合剂构成的结构材料混合物。为了逐层地以3D打印制造模具和型芯,逐层地施加耐火的模制基础材料并且借助于粘合剂逐层选择性地打印,从而构建对应于模具或型芯的体部并且在除去未结合的结构材料混合物之后释放模具或型芯。

1. 一种用于逐层地构建体部的方法,所述方法至少包括如下步骤:
 - a) 提供耐火的模制基础材料作为结构材料混合物的组成部分;
 - b) 将所述模制材料混合物的薄层扩展成层厚为0.05mm至3mm、优选0.1mm至2mm并且尤其优选0.1mm至1mm;
 - c) 利用粘合剂打印所述薄层的所选择的区域,所述粘合剂包括-碱金属硅酸盐水溶液形式的水玻璃,和-至少一种磷酸盐或至少一种硼酸盐或者磷酸盐和硼酸盐;并且
 - d) 多次重复步骤b) 和c)。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括如下步骤:尤其通过提高温度、优选通过利用微波和/或红外光来提高温度,硬化所打印的区域。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,分别在构建1至10个打印的结构材料混合物层、优选3至8个打印的结构材料混合物层之后进行所打印的区域的硬化。
4. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,还包括如下步骤:
 - i) 在逐层构建结束之后在炉中或借助微波硬化所述体部,并且随后
 - ii) 从至少部分硬化的铸造模具中移除未结合的模制材料混合物。
5. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中,耐火的所述模制基础材料包括石英砂,锆砂或铬砂、橄榄石,蛭石、铝土矿、耐火粘土、玻璃珠、粒状玻璃,硅酸铝中空微球和它们的混合物,并且优选以耐火的所述模制基础材料计超过50重量百分比由石英砂构成。
6. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中,所述结构材料混合物的超过80重量百分比、优选超过90重量百分比和尤其优选超过95重量百分比是耐火的模制基础材料。
7. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中,耐火的所述模制基础材料具有50 μ m至600 μ m、优选在80 μ m与300 μ m之间的平均粒径,所述粒径通过筛选法确定。
8. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中,所述水玻璃包括溶剂/稀释剂在内的用量以所述模制基础材料计在0.5重量百分比与7重量百分比之间、优选在0.75重量百分比与6重量百分比之间、并且尤其优选在1重量百分比与5.0重量百分比之间。
9. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中,还为所述结构材料混合物添加用于基于水玻璃的粘合剂的无机硬化剂,并且无机的所述硬化剂优选是磷酸盐。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述硬化剂相对于所述粘合剂的份额为大于等于5至小于25重量百分比、优选大于等于8至小于20重量百分比、尤其优选大于等于10至小于15重量百分比。
11. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述无机硬化剂的用量分别以所述模制基础材料计在0.05重量百分比和2重量百分比之间、优选在0.1重量百分比与1重量百分比之间、尤其优选在0.1重量百分比与0.6重量百分比之间。
12. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中,借助具有多个喷嘴的打印头进行打印,其中所述喷嘴优选能够单独地选择性地受控制。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述打印头能够由计算机控制地至少在一个平面中移动,并且所述喷嘴逐层地施加液态的粘合剂。
14. 根据权利要求12或13所述的方法,其中,所述打印头是具有泡沫喷射装置或利用压电技术的按需喷墨的打印头。

15. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中, 至少一种所述磷酸盐至少在25℃是可水溶的, 并且优选是碱金属磷酸盐, 尤其优选是多磷酸钠或偏磷酸钠或这两者。

16. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中, 所述粘合剂包括磷酸盐, 具有优选大于0.01且小于0.5的 P_2O_5/SiO_2 的摩尔比 (以粘合剂中的 P_2O_5 相对于 SiO_2 计算)。

17. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中, 所述粘合剂包括硼酸盐并且优选 B_2O_3/SiO_2 的摩尔比 (以粘合剂中的 B_2O_3 和 SiO_2 计算) 为0.01至0.5。

18. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中, 至少一种所述硼酸盐至少在25℃是可水溶的, 并且优选是碱金属硼酸盐, 尤其优选是四硼酸钠十水合物。

19. 一种用于金属铸件、尤其铁铸件、钢铸件、铜铸件或铝铸件的模具或型芯, 所述模具或型芯根据权利要求1至18中至少一项所述来制造。

20. 一种粘合剂, 具有

- 水玻璃, 所述水玻璃的 Na_2O/M_2O 摩尔比大于0.4、优选大于0.5并且更优选大于0.66且尤其优选大于0.7, 并且所述水玻璃的 SiO_2/M_2O 摩尔模量大于1.4至小于2.8、优选大于1.6至小于2.6、优选大于1.8至小于2.5并且更优选大于1.9且小于2.4,

其中以在所述粘合剂中包含的无定形的碱金属硅酸盐、碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱金属磷酸盐和/或碱金属硼酸盐计, M_2O 分别代表以氧化物计算的钠、锂和钾的摩尔物质量的总和; 和

- 其中, 所述粘合剂在25℃的温度具有小于25mPas的动态粘度;

- 所述粘合剂中的可能的颗粒状的组成部分具有小于70 μm 的D90值; 并且所述粘合剂

- 包含至少一种磷酸盐或至少一种硼酸盐或者磷酸盐和硼酸盐。

21. 根据权利要求20所述的粘合剂, 其中, 所述粘合剂具有大于22至小于40重量百分比的、优选大于24至小于38重量百分比的、优选大于26至小于36重量百分比的、尤其优选大于28至小于35重量百分比的固体材料份额。

22. 根据权利要求20或21所述的粘合剂, 其中, 所述粘合剂中的可能的颗粒

- 具有小于40 μm 、优选小于30 μm 、尤其优选小于25 μm 且尤其优选小于20 μm 的D90值, 和/或

- 具有小于250 μm 的、优选小于120 μm 的、优选小于50 μm 的、更优选小于40 μm 的、尤其优选小于35 μm 的并且尤其优选小于30 μm 的D100值。

23. 根据权利要求20至22中至少一项所述的粘合剂, 其中, 至少一种所述磷酸盐至少在25℃是可水溶的, 并且优选是碱金属磷酸盐, 尤其优选是多磷酸钠或偏磷酸钠或这两者。

24. 根据权利要求20至23中至少一项所述的粘合剂, 其中, 所述粘合剂包含磷酸盐, 具有优选大于0.01且小于0.5的 P_2O_5/SiO_2 的摩尔比 (以粘合剂中的 P_2O_5 相对于 SiO_2 计算)。

25. 根据权利要求20至24中至少一项所述的粘合剂, 其中, 所述粘合剂包括硼酸盐, 优选 B_2O_3/SiO_2 的摩尔比 (以粘合剂中的 B_2O_3 和 SiO_2 计算) 为0.01至0.5。

26. 根据权利要求20至25中至少一项所述的粘合剂, 其中, 至少一种所述硼酸盐至少在25℃是可水溶的, 并且优选是碱金属硼酸盐, 尤其优选是四硼酸钠十水合物。

27. 根据权利要求20至26中至少一项所述的粘合剂, 其中, 所述粘合剂还包括表面活性的物质, 优选表面活性剂, 所述表面活性的物质尤其在0.01至4.0重量百分比之间、优选在0.1至3.0重量百分比之间。

28. 根据前述权利要求1至19中至少一项所述的方法, 其中, 所述粘合剂进一步通过权利要求20至27中任一项来限定。

利用含水玻璃的粘合剂逐层地构建模具和型芯的方法和含水玻璃的粘合剂

[0001] 本申请是申请日为2015年12月11日、发明名称为“利用含水玻璃的粘合剂逐层地构建模具和型芯的方法和含水玻璃的粘合剂”的中国专利申请号201580067225.1的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于逐层地构建模具和型芯的方法,模具和型芯包括耐火的模制基础材料和粘合剂,粘合剂包括至少一种碱金属硅酸盐水溶液并且还包括磷酸盐或硼酸盐或者两者。为了逐层地以3D打印制造模具和型芯,需要逐层地施加耐火的模制基础材料并且分别借助于粘合剂选择性地打印。此外,本发明涉及如此制造的模具或型芯。

背景技术

[0003] 铸造模具基本上由型芯和模具组成,型芯和模具为要制造的铸件的负模。在此,型芯和模具由耐火材料和合适的粘合剂构成,耐火材料例如是石英砂,粘合剂在从模制工具中取出之后给予铸造模具足够的机械强度。因此,为了制造铸造模具应用耐火的模制基础材料,其包覆有合适的粘合剂。耐火的模制基础材料优选以松散形式存在,使得模制基础材料能够填入到合适的空心模具中。通过粘合剂产生模制基础材料的颗粒/晶粒之间的固定联合,使得铸造模具获得所需要的机械稳定性。

[0004] 铸造模具必须满足不同的要求。在铸造过程本身中,铸造模具必须首先具有足够的强度和耐热性,从而液态金属能够被容纳到由一个或多个铸造(子)模具形成的空腔中。在凝固过程开始之后,通过凝固的金属层确保铸件的机械稳定性,凝固的金属层沿着铸造模具的壁形成。现在,在由金属所释放的热量的影响下,铸造模具的材料必须以如下方式被分解,即其失去其机械强度,因此消除耐火材料的各个颗粒/晶粒之间的联合。在理想的情况下,铸造模具又分解成细砂,细砂能够轻易地从铸件移除。

[0005] 以术语“快速成形”已知用于通过逐层构建来制造三维体的不同方法。该方法的优点是能制造复杂的、一件式构成的、具有底切和空腔的体部。借助传统的方法,该体部必须由多个、单独制成的部件拼接。另一个优点是,该方法能够在没有模制工具的情况下直接由CAD数据制造体部。

[0006] 通过三维打印方法对于粘合剂提出新的要求,在粘合剂或粘合剂组分应通过打印头的喷嘴施加时,粘合剂使铸造模具联接。随后,粘合剂不仅必须产生足够的强度、且在金属铸造之后必须产生良好的分解特性、以及必须具有足够的热学和仓储稳定性,而且现在也必须是“可打印的”,即打印头的喷嘴一方面不应当通过粘合剂堵塞,另一方面粘合剂也不应当能够直接从打印头中流出,而是形成单独液滴。

[0007] 此外更多地还要求在制造铸造模具期间以及在铸造和冷却期间尽可能不产生CO₂形式的或碳氢化合物形式的排放,以便保护环境和限制因碳氢化合物、主要通过芳香的碳氢化合物引起的环境的气味污染。为了满足这些要求,在近些年中研发或继续发展无机的

接合体系,无机的接合体系的应用使得在制造金属模具时能够避免或至少显著地最小化 CO_2 和碳氢化合物的排放。

[0008] EP 1802409 B1公开了一种无机的粘合剂体系,借助无机的粘合剂体系可以制造具有足够稳定性的铸造模具。当然,粘合剂体系尤其适合于在射芯机中的热学硬化,在射芯机中借助于压力将事先混合的模制材料混合物(由耐火材料和粘合剂构成的混合物)输送到加热的模制工具中。

[0009] WO 2012/175072 A1公开用于逐层地构建模块的方法,其中使用无机的粘合剂体系。逐层施加的颗粒状的材料在此包括颗粒状的结构材料和喷雾干燥的碱金属硅酸盐溶液。借助于包含水的溶液选择性地激活硬化,溶液经由打印头来添加。在此,公开了纯水和改性水,改性水含有流变添加剂。作为流变添加剂示例地列举如甘油,乙二醇或层状硅酸盐的增稠剂,其中尤其层状硅酸盐是优选的。WO 2012/175072 A1没有公开:使用碱金属硅酸盐水溶液。粘合剂或水玻璃溶液不经由打印头配量,而是已经包含在逐层施加的颗粒状的材料中。因此,根据WO 2012/175072 A1,仅经由其他路径并且没有直接地借助于碱金属硅酸盐水溶液实现借助于粘合剂选择性地润湿或凝结逐层施加的材料。通过在WO 2012/175072 A1中描述的工艺,粘合剂、喷雾干燥的碱金属硅酸盐溶液不仅处于所设的指定地点处而且也处于在不需要粘合剂的区域中。因此,以不必要的方式浪费了粘合剂。

[0010] DE 102011053205 A1公开了一种用于以沉积工艺制造构件的方法,其中除了多种其他可能性之外,还将水玻璃用作为印刷液体。因此,水玻璃能够借助于打印头配量并且施加到相应的最上层的预设的子区域上。当然,在DE 102011053205 A1中不存在关于如下的任何信息:即能够使用何种水玻璃组分。本领域技术人员也没有得到关于所使用的水玻璃的、能够用于推断化学组分的物理特性的任何启示。仅在所描述的现有技术中,完全普遍性地提及,无机的粘合剂(例如能流动的水玻璃)通常包含大量的水分-作为实例仅给出不大于60重量百分比的水。大的水量(例如不超过60重量百分比的水)被评价为是不利的,因为其难于操作。本领域技术人员通过DE 102011053205 A1无法获得关于何种水玻璃组分适合于3D打印的信息。

[0011] WO 2013/017134 A1公开一种碱金属硅酸盐水溶液,其在 20°C 具有45mPas或者更小的粘度,碱金属硅酸盐溶液具有以碱金属硅酸盐计为39重量百分比的固体材料份额。 SiO_2 和 M_2O 之间的比例(M_2O 是 Na_2O 和/或 K_2O)作为重量百分比给出。该重量比的最窄极限位于1.58与3.30之间。在该实例中,W02013/017134A1公开一种方法,借助方法显示出以下可行性,借助于球磨机降低水玻璃粘合剂的粘度。当然,这种方法是极其复杂的并且是成本密集的。

发明内容

[0012] 因此,发明人提出如下目的:研发一种水玻璃粘合剂或碱金属硅酸盐水溶液,其适合于铸造模具的三维打印,即水玻璃粘合剂能够直接地经由打印头选择性地配量,而没有堵塞或粘住打印头的模块或喷嘴。此外,粘合剂应当是尽可能细微的、点状的并以精确定配量的方式施加。此外,根据本发明的水玻璃的应用产生由其制造的铸造模具的正面特性。

[0013] 在此,用于逐层地构建体部的方法至少包括如下步骤:

[0014] a) 提供耐火的模制基础材料作为结构材料混合物的组成部分;

[0015] b) 将模制材料混合物的薄层扩展成层厚为0.05mm至3mm、优选0.1mm至2mm并且尤其优选0.1mm至1mm;

[0016] c) 利用粘合剂打印薄层的所选择的区域,粘合剂包括

[0017] -碱金属硅酸盐水溶液形式的水玻璃,和

[0018] -至少一种磷酸盐或至少一种硼酸盐或者磷酸盐和硼酸盐,其优选以溶解的形式存在于至少部分、尤其完全含水的溶液中;并且

[0019] d) 多次重复步骤b)和c)。

[0020] 在应用根据本发明的水玻璃粘合剂时,由此制造的铸造模具具有如下特性:

[0021] 1.良好的强度,尤其在热硬化之后的良好的强度

[0022] 2.足够的热学稳定性,尤其适合于金属铸造,以便防止铸造模具在铸造工艺期间变形。

[0023] 3.良好的仓储稳定性

[0024] 4.在金属铸造之后的良好的分解能力

[0025] 5.在铸造过程和冷却期间不排放CO₂和其他有机热解产物,而且在逐层施加的颗粒状的材料中或水玻璃粘合剂中不存在有机添加剂。

[0026] 令人惊讶地发现:根据本发明的粘合剂是极其良好“可打印的”,即打印头的喷嘴不会通过粘合剂快速地堵塞。同时,粘合剂能够极其细微地施加。打印头的喷嘴的堵塞会引起差的打印结果。这通过根据本发明的粘合剂来避免。

[0027] 在打印头的模块处快速堵塞喷头或快速形成膜能够归因于粘合剂的提高的反应性。粘合剂的反应性能够经由其化学组分来控制(同样还有粘合剂的热学稳定性)。鉴于在3D打印方法领域中的应用,一方面需要粘合剂的低反应性以便避免打印头的损坏并且能够针对性地控制粘合剂的硬化,但是另一方面也期望高的热学稳定性,以便避免所制造的铸造模具在铸造过程期间变形进而引起铸件尺寸稳定性变差。粘合剂的热学稳定性和反应性以相同的方式取决于粘合剂的化学组分,即反应性越高,热学稳定性就越高。本发明的主题是:公开适当的粘合剂组分,该粘合剂组分在粘合剂的反应性足够低的情况下确保铸造模具的足够高的热学稳定性。

具体实施方式

[0028] 根据本发明的粘合剂设置用于铸造模具的3维打印。粘合剂用作为印刷液体,借助印刷液体选择性地打印逐层施加的材料、例如耐火的模制基础材料(例如石英砂)并且必要时印刷一种或多种添加剂,其共同称作为结构材料混合物。结构材料混合物还不包含粘合剂。通常,在逐层地施加结构材料混合物之后,选择性地执行打印过程-该过程被重复直至整个打印过程结束为止并且能够获得铸造模具为止。

[0029] 粘合剂的硬化能够以常见的路径进行。因此一方面能够将一种或多种水玻璃硬化剂添加给逐层施加的结构材料混合物,水玻璃硬化剂以化学的方式引起所打印的含水玻璃的粘合剂的立即硬化。

[0030] 也可行的是,借助于酸性气体、例如CO₂硬化所施加的水玻璃-当然,该变型形式是不那么优选的。

[0031] 另一方面,也能够进行热硬化。例如可行的是,在打印过程结束之后(在即将施加

结构材料混合物的下一层之前、期间或之后)通过如下方式进行热硬化,即例如借助于红外光辐照由结构材料混合物和粘合剂构成的混合物。在该逐层硬化中,红外光例如能够以光斑的形式跟踪打印头。

[0032] 当然也可行的是:这类热硬化在多次施加层之后才分阶段地执行。也可行的是:在结束最后的打印过程之后才执行热硬化-交替执行步骤“施加结构材料混合物的层”和随后“打印过程”,直到需要用于完整地制造铸造模具的最后一层被打印出为止。对此,施加的且部分打印的层例如保留在所谓的“工作盒”中,工作盒随后例如能够转移到微波炉中,以便执行热硬化。

[0033] 热硬化是优选的,特别是通过微波干燥且优选在结束整个打印过程之后在微波炉中干燥。

[0034] 为了制造铸造模具能够将常见且已知的材料用作为耐火的模制基础材料。适当的例如是:石英砂,锆砂或铬砂、橄榄石,蛭石、铝土矿、耐火粘土以及人造模制基础材料,尤其石英砂以耐火的模制基础材料计大于50重量百分比。为了保持低成本,石英砂占耐火的模制基础材料的份额大于70重量百分比、优选大于80重量百分比并且尤其优选大于90重量百分比。在此不需要仅使用新砂。就节约资源而言并且为了避免垃圾填埋成本甚至有利的是:尽可能高份额地应用再生的旧砂,其例如通过回收从已使用的模具中获得。

[0035] 将耐火的模制基础材料理解为如下材料,材料具有高的熔点(熔化温度)。优选地,耐火的模制基础材料的熔点大于600℃、优选大于900℃、尤其优选大于1200℃并且还尤其优选大于1500℃。

[0036] 耐火的模制基础材料优选占结构材料混合物的份额大于80重量百分比、尤其大于90重量百分比、尤其优选大于95重量百分比。

[0037] 例如在W02008/101668A1中(=US2010/173767A1)描述适当的耐火的模制基础材料。同样适当的是可使用再生物,再生物通过清洗和随后干燥被分解的使用过的模具获得。通常,再生物能够占耐火的模制基础材料的至少大约70重量百分比,优选至少大约80重量百分比并且尤其优选大于90重量百分比。

[0038] 根据本发明的一个实施方式有利的是:使用通过纯机械处理获得的再生物。机械处理理解为:残留在旧砂中的粘合剂的至少一部分通过砂粒的研磨原理或冲击原理来移除。该再生物能够根据需要来使用。该再生物的份额例如能够占耐火的模制基础材料的大于5重量百分比、优选大于20重量百分比、更优选大于50重量百分比、尤其优选大于70重量百分比并且尤其优选大于80重量百分比。这种再生物例如用于引起所施加的粘合剂的(完全或部分)硬化。

[0039] 根据本发明的一个实施方式有利的是:使用盐作为模制基础材料。将盐理解为碱金属-和碱土金属卤化物。在此,碱金属卤化物是优选地,其中碱金属氯化物是更优选的。尤其优选的是,使用氯化钠。一种或多种盐的份额例如能够占耐火的模制基础材料的大于5重量百分比、优选大于20重量百分比、更优选大于50重量百分比、更优选大于80重量百分比。特别优选地,在该实施方式中,仅将盐用作为耐火的模制基础材料。当在金属铸造之后应借助于水移除铸造模具时,才使用盐。

[0040] 耐火的模制基础材料的平均粒直径通常位于50μm与600μm之间、优选在70μm与400μm之间、优选在80μm与300μm之间并且尤其优选在100μm与200μm之间。粒直径例如能够通过

根据DIN ISO 3310的筛选来确定。尤其优选的是,最大长度扩展与最小长度扩展(彼此成直角并且分别针对全部空间方向)之比为1:1至1:5或1:1至1:3的小颗粒形状/粒度,也就是说这种小颗粒形状/粒度是非纤维形的。

[0041] 耐火的模制基础材料具有松散的状态。

[0042] 根据本发明的粘合剂包含水玻璃,水玻璃例如通过在水中溶解玻璃状的硅酸锂、硅酸钠和/或硅酸钾来制备。优选的是至少包含硅酸钠的水玻璃。

[0043] 优选地,粘合剂中的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ 之比大于0.4、优选大于0.5并且更优选大于0.6且尤其优选大于0.7,其中 M_2O 代表作为粘合剂中的氧化物计算的锂、钠和钾的物质质量的总和。

[0044] 根据本发明,作为氧化物 M_2O 计算的碱金属的物质质量仅由包含在粘合剂中的无定形的碱金属硅酸盐、碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱金属磷酸盐和碱金属硼酸盐的摩尔量来计算。这意味着:添加给水玻璃溶液的如碱金属氯化物或碱金属碳酸盐的可能的添加物不计入到 M_2O 的计算中(M_2O 相应地符合根据上文的阐述)。

[0045] 水玻璃具有大于1.4、优选大于1.6、优选大于1.8、更优选大于1.9且尤其优选大于2.0的摩尔模量 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 。水玻璃优选具有小于2.8的、优选小于2.6的、优选小于2.5的、尤其优选小于2.4的摩尔模量 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 。在本文中,对于本领域技术人员而言令人惊讶的是:这种低摩尔的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -根据本发明的水玻璃溶液的比例引起铸造模具的足够高的热学稳定性,尤其金属铸件中的热学稳定性。

[0046] 粘合剂具有小于40重量百分比、优选小于38重量百分比、优选小于36重量百分比、尤其优选小于35重量百分比的固体材料份额。粘合剂的剩余的残留物优选由水构成。

[0047] 粘合剂具有大于22重量百分比、优选大于24重量百分比、优选大于26重量百分比、尤其优选大于28重量百分比、更尤其优选大于29重量百分比并且尤其优选大于29.5重量百分比的固体份额。

[0048] 通过小心地蒸发液体、进而干燥粘合剂-和随后在600°C在空气气氛中加热1小时的方式,确定固体材料份额。剩余的氧化材料被称重,以确定固体材料份额。

[0049] 与此无关的是,粘合剂中的 SiO_2 和 M_2O 的物质质量(以mol%计算)小于16mol%。优选小于15mol%、优选小于14mol%、尤其优选小于13.5mol%。此外,该物质质量大于7mol%、优选大于8mol%、优选大于9mol%、尤其优选大于10mol%并且尤其优选大于10.5mol%。

[0050] 粘合剂不应是过稀的液状,但是也不应当是过稠的液状。动态粘度借助于布式旋转粘度计(Brookfield-Rotationsviskosimeters)测量。在25°C的温度,根据本发明的粘合剂具有小于25mPas、优选小于20mPas、优选小于18mPas且尤其优选小于16mPas的粘度。在25°C的温度,粘合剂具有大于1mPas、优选大于2mPas、尤其大于3mPas且尤其优选大于4mPas的粘度。

[0051] 根据本发明的粘合剂应是清澈的溶液并且尽可能没有较粗的颗粒,较粗的颗粒的最大扩展的大小在几微米至几毫米之间并且例如可能源自杂质。市售的水玻璃溶液通常具有这种较粗的颗粒。

[0052] 颗粒或粒大小借助于符合DIN/ISO13320的动态光散射(例如Horiba LA 950)确定。

[0053] 所测定的D90值(分别以体积计)在此视作为用于较大颗粒的度量-这意味着:90%的颗粒小于所规定的值。根据本发明的水玻璃具有小于70 μm 、优选小于40 μm 、优选小于30 μm

m、尤其优选小于 $25\mu\text{m}$ 并且尤其优选小于 $20\mu\text{m}$ 的D90值(通过动态光散射或激光衍射仪确定)。

[0054] 与此无关的是,根据本发明的水玻璃具有小于 $250\mu\text{m}$ 、优选小于 $120\mu\text{m}$ 、优选小于 $50\mu\text{m}$ 、更优选小于 $40\mu\text{m}$ 、尤其优选小于 $35\mu\text{m}$ 并且尤其优选小于 $30\mu\text{m}$ 的D100值(分别以体积计)。

[0055] 包含上面描述的粘合剂的水玻璃例如能够通过适当的过滤来获得-例如筛孔直径为 $50\mu\text{m}$ 、优选 $25\mu\text{m}$ 、优选 $10\mu\text{m}$ 并且尤其优选 $5\mu\text{m}$ 的过滤器是适合的。优选的是粘合剂完全不包含大小为至少 $1\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0056] 在一个实施方式中,根据本发明的粘合剂能够具有锂离子份额。 $\text{Li}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ 的摩尔比能够在宽泛的范围上变化,例如在0.01至0.3之间变化。优选地,该比例位于0.03与0.17之间的范围内、优选在0.035与0.16之间并且尤其优选0.04与0.14之间的范围内。

[0057] 在一个实施方式中,根据本发明的粘合剂具有钾离子份额。 $\text{K}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ 的摩尔比能够在宽泛的范围上变化,例如在0.01至0.3之间变化。优选地,该比例位于0.01与0.17之间的范围内、优选0.02与0.16之间并且尤其优选0.03与0.14之间的范围内。

[0058] 令人惊讶地显示出:添加作为硅酸盐的其他的成网剂能够提高热学稳定性并降低反应性。因此,为粘合剂添加来自磷酸盐组中的成网剂,并且该成网剂在粘合剂中溶解,特别地,碱金属磷酸盐(例如偏磷酸钠或多磷酸钠)被证明是有利的。在碱金属磷酸盐中,碱金属正磷酸盐、如磷酸三钠(Na_3PO_4)不是优选的。优选的尤其是多磷酸钠和/或偏磷酸钠。

[0059] 其他的、可替代地或附加地添加给粘合剂的成网剂是硼酸盐、尤其是碱金属硼酸盐,例如四硼酸钠十水合物。其也溶解在粘合剂中。

[0060] 碱金属的量作为氧化物计算并且增加了整个含水溶液中的锂、钠和钾氧化物的总物质质量(即各个物质质量的总和),其中碱金属的量从碱金属硼酸盐和/或碱金属磷酸盐占粘合剂的总量(包括稀释剂)的份额中得出。因此,(根据该组成)通过添加碱金属硼酸盐和/或碱金属磷酸盐也影响摩尔模量 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 。

[0061] 粘合剂中的硼酸盐的含量,尤其碱金属硼酸盐的含量作为 B_2O_3 计算。 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比能够在宽泛的范围上变化,例如在0至0.5之间变化。优选地,该比例小于0.3、优选小于0.2、尤其优选小于0.1、尤其优选小于0.08并且更尤其优选小于0.06。优选地该比例大于等于0。在另一实施方式中,该比例优选大于0.01、尤其优选大于0.02。就本发明而言的硼酸盐是氧化态III的硼化合物,硼化合物仅直接接合在氧上,即氧原子是化合物中的硼的直接的形成配对。

[0062] 粘合剂中的磷酸盐的含量,尤其碱金属磷酸盐的含量作为 P_2O_5 计算。 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 摩尔比能够在宽泛的范围上变化,例如在0至0.5之间变化。优选地,该比例小于0.4、优选小于0.3、尤其优选小于0.25、尤其优选小于0.2并且更尤其优选小于0.15。优选地该比例大于0、优选大于0.01、尤其优选大于0.02。

[0063] 就本发明而言的磷酸盐是氧化态V的磷化合物,磷化合物仅直接接合在氧上,即氧原子是化合物中的磷的直接的形成配对。

[0064] 在另一实施方式中,粘合剂能够是含铝的,其中铝的份额此时作为 Al_2O_3 计算。通常 Al_2O_3 的份额此时以粘合剂的总量计小于2重量百分比。

[0065] 在一个优选的实施方式中,将表面活性的物质能够添加给根据本发明的粘合剂,以便影响粘合剂的表面应力。该表面活性的份额通常位于0.10和4.0重量百分比之间、优选

在0.1和3.0重量百分比之间。

[0066] 粘合剂中的适当的表面活性的物质例如在DE 102007051850A1中描述,其中优选的是载有硫酸盐和/或磷酸盐基团的阴离子表面活性剂。其他适当的表面活性物质例如是聚丙烯酸盐(例如聚丙烯酸钠-例如Dispex N40-Ciba)或用于含水体系的硅树脂表面活性剂(例如Byk 348,Altana)。也能够使用基于三硅氧烷或乙二醇(例如聚乙二醇)的表面活性的物质。

[0067] 根据应用和期望的强度水平,优选的是,分别以模制基础材料计使用在0.5重量百分比和7重量百分比之间的、优选在0.75重量百分比和6重量百分比之间的、尤其优选在1重量百分比和5.0重量百分比之间的并且尤其优选在1重量百分比和4.0重量百分比之间的基于水玻璃的粘合剂。该说明涉及水玻璃粘合剂的总量,其包括(尤其含水的)溶液或稀释剂和(可能的)固体材料份额(总共=100重量百分比)。

[0068] 在一个优选的实施方式中,结构材料混合物包含一定份额的颗粒状的无定形的二氧化硅,以便提高铸造模具的强度水平。在自动化的制造工艺中,提高铸造模具的强度、尤其提高热强度能够是有利的。合成制备的无定形的二氧化硅是尤其优选的。

[0069] 无定形的二氧化硅的平均颗粒大小(包括可能的结块)优选小于300 μm 、优选小于200 μm 、尤其优选小于100 μm 。颗粒状的无定形的 SiO_2 在经过具有125 μm 网眼宽度(120目)的筛网时的筛选残余物优选不大于10重量百分比,尤其优选不大于5重量百分比并且更尤其优选不大于2重量百分比。

[0070] 与此无关的是,具有63 μm 网眼宽的筛网上的筛选残余物小于10重量百分比、优选小于8重量百分比。在此,根据在DIN 66165(第2部分)中描述的机械筛分法确定筛选残余物,其中附加地将链环用作为筛选辅助装置。

[0071] 根据本发明优选使用的、颗粒状的无定形的二氧化硅具有小于15重量百分比的、尤其小于5重量百分比并且尤其优选小于1重量百分比的水含量。

[0072] 颗粒状的无定形的 SiO_2 作为粉末(包括粉尘)使用。

[0073] 将合成制备的还有天然存在的硅酸用作为无定形的 SiO_2 。后者例如从DE102007045649中已知,但是不是优选的,因为其通常不包含显著的晶体份额,进而其分级为致癌物。“合成”理解为非天然存在的无定形的 SiO_2 ,即其制备包含有意执行的化学反应,其例如由人类引起发生,例如通过从碱金属硅酸盐溶液交换离子的工艺、从碱金属硅酸盐溶液中沉淀、四氯化硅的火焰水解、在制备硅铁和硅时石英砂与焦炭在电弧炉中的还原制造硅酸溶胶。根据这两个最后提出的方法制备的无定形的 SiO_2 也称之为火成 SiO_2 。

[0074] 有时,将“合成的无定形的二氧化硅”仅理解为沉淀硅酸(CAS号:112926-00-8)和火焰水解制备的 SiO_2 (Pyrogenic Silica热解硅胶、烟雾硅胶(fumed silica),CAS号112945-52-5),而在硅铁和硅制备时形成的产物仅称之为无定形的二氧化硅(硅粉(Silica Fume),微硅粉(Microsilica),CAS号69012-64-12)。对于本发明的目的,也将在硅铁和硅制备时形成的产物理解为无定形的 SiO_2 。

[0075] 优选地,使用沉淀硅酸和热解的、即火焰水解的或在电弧炉中制备的二氧化硅。尤其优选地,使用通过热分解 ZrSiO_4 制备的无定形的二氧化硅(在DE 102012020509中描述)以及通过借助于含氧的气体氧化金属Si制备的 SiO_2 (在DE 102012020510中描述)。还优选的是石英玻璃粉末(主要是无定形的二氧化硅),石英玻璃粉末通过熔化和快速回冷却由结

晶的石英制备,使得颗粒球形地并且不断裂地存在(在DE 102012020511中描述)。

[0076] 颗粒状的无定形的二氧化硅的平均初级颗粒大小能够在 $0.05\mu\text{m}$ 与 $10\mu\text{m}$ 之间、尤其在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $5\mu\text{m}$ 之间、尤其优选在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $2\mu\text{m}$ 之间。初级颗粒大小例如能够借助于动态光散射(例如Horiba LA 950)确定以及通过光栅电子显微照相(Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen)(例如借助于FEI公司的Nova NanoSEM 230的REM照片)检查。此外,借助于REM照片能够看到直至 $0.01\mu\text{m}$ 数量级的初级颗粒形式的细节。二氧化硅试样为了REM测量分散在蒸馏水中,并且随后在水蒸发之前,涂覆在借助铜带粘贴的铝支架上。

[0077] 此外,颗粒状的无定形的二氧化硅的比表面积借助于符合DIN 66131的气体吸收测量(BET法)确定。无定形的 SiO_2 的比表面积位于 1 与 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间、尤其在 1 与 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之间、尤其优选在 1 与 $30\text{m}^2/\text{g}$ 之间。必要时,产物也能够被混合,以便例如有针对性地获得具有特定颗粒大小分布的混合物。

[0078] 根据制造类型和制造商,无定形的 SiO_2 的纯度能够强烈变化。证实为适当的是二氧化硅含量为至少85重量百分比、优选至少90重量百分比和尤其优选至少95重量百分比的类型。

[0079] 根据应用和期望的强度水平,分别以模制基础材料计,使用在0.1重量百分比与2重量百分比之间的、优选在0.1重量百分比与1.8重量百分比之间的、尤其优选在0.1重量百分比与1.5重量百分比之间的颗粒状的无定形 SiO_2 。

[0080] 基于水玻璃的粘合剂与颗粒状的无定性的二氧化硅之比能够在宽泛的界限之内变化。

[0081] 以粘合剂(包括稀释剂或溶剂)的总重量计,优选包含1至80重量百分比、优选2至60重量百分比的、尤其优选3至55重量百分比的并且尤其优选4至50重量百分比的无定形 SiO_2 。或者与此无关地,优选的是:基于水玻璃的粘合剂的固体材料份额(以氧化物、即由碱金属氧化物 M_2O 和二氧化硅的总质量计)与无定形的 SiO_2 的比例为10:1至1:1.2(重量份)。

[0082] 在添加粘合剂之前,将无定形的 SiO_2 添加给耐火材料或结构材料混合物。

[0083] 因此,在应用无定形 SiO_2 的情况下,根据本发明的方法的特征在于下述特征中的一个或多个。

[0084] (a) 无定形的二氧化硅仅添加给结构材料混合物。

[0085] (b) 无定形的二氧化硅具有根据BET确定的、在 1 与 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间的、优选大于等于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 且小于等于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、尤其优选小于等于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0086] (c) 无定形的二氧化硅选自如下组:沉淀硅酸;火焰水解的或在电弧炉中制备的热解二氧化硅;通过热分解 ZrSiO_4 制备的无定形的二氧化硅;通过借助于含氧的气体氧化金属硅制备的二氧化硅;具有球形颗粒的石英玻璃粉末,石英玻璃粉末通过熔化和快速回冷却由结晶的石英制备;和它们的混合物,并且优选的是通过热分解 ZrSiO_4 制备的无定形的二氧化硅。

[0087] (d) 无定形的二氧化硅的用量优选分别以耐火的模制基础材料计为0.1至2重量百分比、尤其优选0.1至1.5重量百分比。

[0088] (e) 无定形的二氧化硅具有小于5重量百分比的和尤其优选小于1重量百分比的水含量。

[0089] (f) 无定形的二氧化硅是颗粒状的无定形的二氧化硅,其优选具有通过动态光散

射确定的、在 $0.05\mu\text{m}$ 与 $10\mu\text{m}$ 之间的、尤其在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $5\mu\text{m}$ 之间的并且尤其优选在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $2\mu\text{m}$ 之间的初级颗粒直径。

[0090] 在另一实施方式中,在添加粘合剂之前,为结构材料混合物添加用于基于水玻璃的粘合剂的无机硬化剂。这种无机硬化剂例如是磷酸盐,例如Lithopix P26 (Fa.Zschimmer und Schwarz两合公司KG化学工厂的磷酸铝) 或者Fabutit 748 (Fa.化学工厂Budenheim KG的磷酸铝)。用于基于水玻璃的粘合剂的其他无机硬化剂例如是硅酸钙和其水合物、铝酸钙和其水合物、硫酸铝、碳酸镁和碳酸钙。

[0091] 硬化剂与粘合剂的比例能够根据期望的特性、例如结构材料混合物的加工时间和/或脱模时间来变化。有利地,分别以粘合剂计,硬化剂份额(硬化剂与粘合剂的重量比,并且在水玻璃的情况下硅酸盐溶液的总质量,或其他在溶剂中吸收的粘合剂的总质量)为大于等于5重量百分比,优选大于等于8重量百分比、尤其优选大于等于10重量百分比。以上界限值以粘合剂计小于等于25重量百分比、优选小于等于20重量百分比、尤其优选小于等于15重量百分比。

[0092] 与此无关,分别以模制基础材料计,使用在0.05重量百分比与2重量百分比之间的、优选在0.1重量百分比与1重量百分比之间的、尤其优选在0.1重量百分比与0.6重量百分比之间的无机硬化剂。

[0093] 一旦强度允许,就将未结合的结构材料混合物随后从铸造模具移除并且将铸造模具输送给其他的处理过程、例如用于金属铸造的预处理。例如通过出料实现从结合的结构材料混合物移除未结合的结构材料混合物,使得未结合的结构材料混合物能够流出。例如能够借助于压缩空气或通过毛刷为结合的结构材料混合物(铸造模具)除去未结合的模制材料混合物的剩余物。

[0094] 未结合的结构材料混合物能够再次用于新的打印过程。

[0095] 打印例如借助具有多个喷嘴的打印头进行,其中喷嘴优选能够被单独选择性地控制。根据另一设计方案,打印头至少在一个平面中由计算机控制地来移动并且喷嘴逐层地施加液态粘合剂。打印头例如能够是具有泡沫喷射装置或优选地利用压电技术的按需喷墨的打印头。