



(11) **EP 2 392 424 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.12.2011 Patentblatt 2011/49

(51) Int Cl.:
B22C 1/18 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11006910.1**

(22) Anmeldetag: **02.09.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
HR YU

(30) Priorität: **02.09.2004 DE 102004042535**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
05783967.2 / 1 802 409

(71) Anmelder: **AS Lungen GmbH
56170 Bendorf/Rhein (DE)**

(72) Erfinder:
• **Weicker, Günter
42695 Solingen (DE)**

- **Koch, Diether
40822 Mettmann (DE)**
- **Müller, Jens
42781 Haan (DE)**
- **Skerdl, Udo
56170 Bendorf (DE)**
- **Rehse, Henning
42929 Wermelskirchen (DE)**
- **Gienic, Anton
40721 Hilden (DE)**
- **Stötzel, Reinhard
46325 Borken (DE)**
- **Dünnwald, Thomas
50733 Köln (DE)**

(74) Vertreter: **Schupfner, Georg et al
Müller Schupfner & Partner
Patentanwälte
Schellerdamm 19
21079 Hamburg (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Giessformen für die Metallverarbeitung, Giessformen hergestellt nach dem Verfahren und deren Verwendung**

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

Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids zugesetzt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumdioxid, Titanoxid und Zinkoxid. Besonders bevorzugt wird als Metalloxid synthetisches amorphes Siliciumdioxid verwendet.

EP 2 392 424 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, welche mindestens einen rieselfähigen feuerfesten Formgrundstoff sowie ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel 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.

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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 beispielsweise 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.

[0005] 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.

[0006] Gegenwärtig werden für die Herstellung von Gießformen vielfach solche organischen Bindemittel eingesetzt, bei denen die Härtungsreaktion durch einen gasförmigen Katalysator beschleunigt wird oder die durch Reaktion mit einem gasförmigen Härter ausgehärtet werden. Diese Verfahren werden als "Cold-Box"-Verfahren bezeichnet.

[0007] 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.

[0008] 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-Novolakharzen. 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 Aushärtermechanismus 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, Xylole, 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.

[0009] 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 welcher 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.

[0010] Anorganische Bindemittel haben im Vergleich zu organischen Bindemitteln den Nachteil, dass die daraus hergestellten Gießformen relativ geringe Festigkeiten aufweisen. Dies tritt besonders deutlich unmittelbar nach der Entnahme der Gießform aus dem Werkzeug zutage. Gute Festigkeiten zu diesem Zeitpunkt sind aber 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 Gießformen 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 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 zugeetzt wird. Das Wasserglas weist ein Modul SiO₂/M₂O 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.

[0015] Die bisher bekannten Formstoffmischungen zur Herstellung von Gießformen weisen noch Raum für eine Verbesserung der Eigenschaften beispielsweise hinsichtlich der Festigkeit der hergestellten Gießformen sowie hinsichtlich deren Beständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit bei einer Lagerung über einen längeren Zeitraum auf. Weiter wird angestrebt, nach dem Guss bereits eine hohe Qualität der Oberfläche des Gussstücks zu erreichen, sodass die Nachbearbeitung der Oberfläche mit geringem Aufwand durchgeführt werden kann.

[0016] 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, welche die Herstellung von Gießformen ermöglicht, die eine hohe Festigkeit sowohl unmittelbar nach der Formgebung als auch bei längerer Lagerung aufweisen.

[0017] Ferner soll die Formstoffmischung die Herstellung von Gießformen ermöglichen, mit welchen Gussstücke hergestellt werden können, die eine hohe Qualität der Oberfläche aufweisen, sodass nur eine geringe Nachbearbeitung der Oberflächen erforderlich ist.

[0018] Diese Aufgabe wird mit einer Formstoffmischung durch Ausführungsformen gemäß nachfolgender Aufstellung gelöst, insbesondere mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Formstoffmischung sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

[0019] Aufstellung: Geeignete Ausführungsformen gegliedert in Aufzählungspunkte:

1. Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, mindestens umfassend:

- einen feuerfesten Formgrundstoff;
- ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel;

dadurch gekennzeichnet, dass der Formstoffmischung

- ein Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid, zugesetzt ist.

2. Formstoffmischung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass das teilchenförmige Metalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe von Fällungskieselsäure und pyrogener Kieselsäure.

3. Formstoffmischung nach Aufzählungspunkt 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserglas ein Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis 3,5 aufweist, wobei M Natriumionen und/oder Kaliumionen bedeutet.

4. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserglas einen Feststoffanteil an SiO_2 und M_2O im Bereich von 30 bis 60 Gew.-% aufweist.

5. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% in der Formstoffmischung enthalten ist.

6. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass das teilchenförmige Metalloxid in einem Anteil von 2 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel enthalten ist.

7. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass der Formgrundstoff zumindest einen Anteil von Mikrohohlkugeln enthält.

8. Formstoffmischung nach Aufzählungspunkt 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrohohlkugeln Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und/oder Glasmikrohohlkugeln sind.

9. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Glasgranulat, Glasperlen und/oder kugelförmigen keramischen Formkörpern enthält.

10. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Mullit, Chromerzsand und/oder Olivin enthält.

11. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass der Formstoffmischung ein oxidierbares Metall und ein Oxidationsmittel zugesetzt ist.

12. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung einen Anteil eines plättchenförmigen Schmiermittels enthält.

13. Formstoffmischung nach Aufzählungspunkt 12, dadurch gekennzeichnet, dass das plättchenförmige Schmier-

mittel ausgewählt ist aus Grafit und Molybdänsulfid.

14. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines bei Raumtemperatur festen organischen Additivs enthält.

15. Formstoffmischung nach einem der vorhergehenden Aufzählungspunkte, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung zumindest ein Silan enthält.

16. Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung, mit den Schritten:

Herstellen einer Formstoffmischung nach einem der Aufzählungspunkte 1 bis 15: Formen der Formstoffmischung;

Aushärten der Formstoffmischung, indem die Formstoffmischung erwärmt wird, wobei die ausgehärtete Gießform erhalten wird.

17. Verfahren nach Aufzählungspunkt 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Formstoffmischung auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 300°C erwärmt wird.

18. Verfahren nach einem der Aufzählungspunkte 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass zum Aushärten erhitzte Luft in die Formstoffmischung eingeblasen wird.

19. Verfahren nach einem der Aufzählungspunkte 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen der Formstoffmischung durch Einwirkung von Mikrowellen bewirkt wird.

20. Verfahren nach einem der Aufzählungspunkte 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Gießform ein Speiser ist.

21. Gießform, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Aufzählungspunkte 16 bis 20.

22. Verwendung der Gießform nach Aufzählungspunkt 21 für den Metallguss, insbesondere Leichtmetallguss.

[0020] Überraschend wurde gefunden, dass durch die Verwendung eines Bindemittels, welches ein Alkaliwasserglas sowie ein teilchenförmiges Metalloxid enthält, welches aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid ausgewählt ist, die Festigkeit von Gießformen sowohl unmittelbar nach der Formgebung und Aushärtung als auch bei einer Lagerung unter erhöhter Luftfeuchtigkeit deutlich verbessert werden kann. Die oben angegebenen teilchenförmigen Metalloxide können sowohl einzeln als auch in Kombination verwendet werden.

[0021] Die erfindungsgemäße Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung umfasst mindestens: einen feuerfesten Formgrundstoff; sowie ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel.

[0022] Als feuerfester Formgrundstoff können für die Herstellung von Gießformen übliche Materialien verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Quarz- oder Zirkonsand. Weiter sind auch faserförmige feuerfeste Formgrundstoffe geeignet, wie beispielsweise Schamottefasern. Weitere geeignete feuerfeste Formgrundstoffe sind beispielsweise Olivin, Chromerzsand, Vermiculit.

[0023] Weiter können als feuerfeste Formgrundstoffe auch künstliche Formstoffe verwendet werden, wie z.B. Aluminiumsilikathohlkugeln (sog. Microspheres), Glasperlen, Glasgranulat oder unter der Bezeichnung "Cerabeads" bzw. "Carboaccucast" bekannte kugelförmige keramische Formgrundstoffe. Diese kugelförmigen keramischen Formgrundstoffe enthalten als Mineralien beispielsweise Mullit, Korund, β -Cristobalit in unterschiedlichen Anteilen. Sie enthalten als wesentliche Anteile 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 Mikrokugeln 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.

[0024] Besonders bevorzugt werden als feuerfeste 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 Zusam-

mensetzung 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		

[0025] 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.

[0026] Der Durchmesser der Glaskugeln beträgt vorzugsweise weniger als 1000 µm, insbesondere weniger als 600 µm.

[0027] In Gießversuchen mit Aluminium wurde gefunden, dass bei Verwendung künstlicher Formgrundstoffe, vor allem bei Glasperlen, Glasgranulat bzw. Microspheres, nach dem Gießen weniger Formsand an der Metalloberfläche haften bleibt als bei Verwendung von reinem Quarzsand. Der Einsatz künstlicher Formgrundstoffe ermöglicht daher die Erzeugung glatterer Gussoberflächen, wobei eine aufwändige Nachbehandlung durch Strahlen nicht oder zumindest in erheblich geringerem Ausmaß erforderlich ist.

[0028] Es ist nicht notwendig, den gesamten Formgrundstoff aus den künstlichen 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.

[0029] 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 SiO₂/M₂O 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 SiO₂ und M₂O.

[0030] Erfindungsgemäß enthält die Formstoffmischung einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, das ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zinkoxid. Die Teilchengröße dieser Metalloxide beträgt vorzugsweise weniger als 300 µm, bevorzugt weniger als 200 µm, insbesondere bevorzugt weniger als 100 µm. Die Teilchengröße lässt sich 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.-%.

[0031] Besonders bevorzugt wird als teilchenförmiges Metalloxid Siliciumdioxid verwendet, wobei hier synthetisch hergestelltes amorphes Siliciumdioxid besonders bevorzugt ist.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] Das Bindemittel, d.h. das Wasserglas sowie das teilchenförmige Metalloxid, insbesondere synthetisches amorphes Siliciumdioxid, ist in der Formstoffmischung bevorzugt in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% enthalten. Werden massive 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.

[0036] Das teilchenförmige Metalloxid, insbesondere das synthetische amorphe Siliciumdioxid, ist, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 60 Gew.-% enthalten, vorzugsweise zwischen 3 und 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 4 und 40 Gew.-%.

[0037] 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 Formstoff sollte nach dem Gießen problemlos aus Hohlräumen der Gussform entfernt werden können.

[0038] 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 Mikrohohlkugeln. 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 erhalten 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.

[0039] 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.

[0040] Die Mikrohohlkugeln bestehen vorzugsweise aus einem Aluminiumsilikat. Diese Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln 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 OmegaSpheres® 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. Entsprechende Produkte sind bei der PQ Corporation (USA) unter der Bezeichnung "Extendospheres®" erhältlich.

[0041] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden Mikrohohlkugeln als feuerfester Formgrundstoff verwendet, welche aus Glas aufgebaut sind.

[0042] Gemäß einer besonders 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.-%.

[0043] Wie bereits erläutert, enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung in einer bevorzugten Ausführungsform zumindest einen Anteil an Glasgranulat und/oder Glasperlen als feuerfesten Formgrundstoff.

[0044] 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.

[0045] Bindemittel, welche Wasser enthalten, weisen im Vergleich zu Bindemitteln auf Basis organischer Lösungsmittel eine schlechtere Fließfähigkeit auf. Dies bedeutet, dass sich Formwerkzeuge mit engen Durchgängen und mehrere 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 an plättchenförmigen Schmiermitteln, insbesondere Graphit oder MoS₂. Überraschend hat sich gezeigt, dass bei einem Zusatz derartiger Schmiermittel, insbesondere von Graphit, 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 wurden. Die Menge des zugesetzten plättchenförmigen Schmiermittels, insbesondere Graphits, beträgt vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Formgrundstoff.

[0046] 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 organischen 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 Formstoff entsteht und so eine Reaktion zwischen flüssigem Metall und Formstoff 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 Formstoff verhindert. Als weitere vorteilhafte Wirkung kann durch die Zugabe der organischen Additive eine Steigerung der Festigkeit der Gießform nach dem Aushärten erreicht werden.

[0047] 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 Formstoff, zugegeben.

[0048] 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, Fettsäureester, wie beispielsweise Cetylpalmitat, Fettsäureamide, wie beispielsweise Ethylendiaminbisstearamid, sowie Metallseifen, wie beispielsweise Stearate oder Oleate zwei- oder dreiwertiger Metalle. Die organischen Additive können sowohl als reiner Stoff enthalten sein, als auch als Gemisch verschiedener organischer Verbindungen.

[0049] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines Silans. Geeignete Silane sind beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane und Ureidosilane. Beispiele für geeignete Silane sind γ -Aminopropyl-trimethoxysilan, γ -Hydroxypropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxycyclohexyl)trimethoxysilan und N- β (Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

[0050] Bezogen auf das teilchenförmige Metalloxid werden typischerweise ca. 5 - 50 % Silan eingesetzt, vorzugsweise ca. 7 - 45 %, besonders bevorzugt ca. 10 - 40 %.

[0051] Trotz der mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel erreichbaren hohen Festigkeiten zeigen die mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellten Gießformen, insbesondere Kerne und Formen, nach dem Abguss einen guten Zerfall, insbesondere beim Aluminiumguss. Die Verwendung der aus der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellten Formkörper ist jedoch 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 Formstoffmischung, indem die Formstoffmischung erwärmt wird, wobei die ausgehärtete Gießform erhalten wird.

[0052] 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, an sich in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Es ist jedoch vorteilhaft, die flüssige Komponente als erstes zuzugeben. Die Zugabe erfolgt unter heftigem Rühren, so dass das Bindemittel gleichmäßig im feuerfesten Formgrundstoff verteilt wird und diesen beschichtet.

[0053] 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. Das Erwärmen 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.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] Wie bereits weiter oben erläutert, kann durch den Zusatz von plättchenförmigen Schmiermitteln, insbesondere Grafit und/oder MoS₂, die Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung verbessert werden. Bei der Herstellung kann das plättchenförmige Schmiermittel, insbesondere Grafit 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.

[0057] 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.

[0058] 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 Formstoff zugegeben werden. Wasserunlösliche Additive können in Form einer Dispersion oder einer Paste verwendet werden. Die Dispersionen oder Pasten enthalten bevorzugt Wasser als Lösungsmittel. An sich können Lösungen oder Pasten der organischen Additive auch in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden. Wird für die Zugabe der organischen Additive jedoch ein Lösungsmittel verwendet, so wird vorzugsweise Wasser eingesetzt.

[0059] 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 Formstoffpartikel 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 Formstoff zugegebenen Komponenten zu reduzieren, werden das teilchenförmige Metalloxid und das bzw. die organischen Additive dem Formsand vorzugsweise nicht getrennt zugesetzt, sondern vorab gemischt.

[0060] Enthält die Formstoffmischung Silane, so erfolgt die Zugabe der Silane üblicherweise in der Form, dass sie vorab in das Bindemittel eingearbeitet werden. Die Silane können dem Formstoff aber auch als getrennte Komponente zugegeben werden. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, das teilchenförmige Metalloxid zu silanisieren, d.h. das Metalloxid mit dem Silan zu mischen, so dass seine Oberfläche mit einer dünnen Silanschicht 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.

[0061] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich an sich für die Herstellung aller für den Metallguss üblicher Gießformen, also beispielsweise von Kernen und Formen. 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.

[0062] 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. Weiterhin weisen diese Gießformen eine hohe Stabilität bei erhöhter Luftfeuchtigkeit auf, d.h. die Gießformen können auch über längere Zeit hinweg problemlos gelagert werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Gießform, welche nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde.

[0063] Die erfindungsgemäße Gießform eignet sich allgemein für den Metallguss, insbesondere Leichtmetallguss. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden beim Aluminiumguss erhalten.

[0064] Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Beispielen sowie unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

Fig. 1: einen Querschnitt durch ein zur Prüfung der Fließfähigkeit verwendetes Formwerkzeug;

Fig. 2: einen Querschnitt durch eine Gießform, welche zur Prüfung der erfindungsgemäßen Formstoffmischung verwendet wurde.

Beispiel 1

[0065] Einfluss von synthetisch hergestelltem amorphem Siliciumdioxid auf die Festigkeit von Formkörpern mit Quarzsand als Formgrundstoff

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

[0066] 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.

[0067] 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 von 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, wurde ggf. das amorphe Siliciumdioxid (erfindungsgemäße Beispiele) 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

EP 2 392 424 A1

beim Eintritt in das Werkzeug) durch das Formwerkzeug geleitet;

- Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen.

5 **[0068]** 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.

[0069] Die Biegefestigkeiten wurden nach folgendem Schema gemessen:

- 10 - 10 Sekunden nach der Entnahme (Heißfestigkeiten).;
- ca. 1 Stunde nach der Entnahme (Kaltfestigkeiten);
- Nach 3 Stunden Lagerung der erkalteten Kerne im Klimaschrank bei 25°C und 75 % relativer Luftfeuchte.

15

[0070] Die gemessenen Biegefestigkeiten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1

20

Zusammensetzung der Formstoffmischungen				
	Quarzsand H 32	Alkali-wasserglas	amorphes Siliciumdi-oxid	
1.1	100 GT	2, 5 GT ^{a)}	-	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.2	100 GT	2, 5 GT ^{b)}	-	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
25 1.3	100 GT	2, 5 GT ^{c)}	-	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.4	100 GT	2,5 GT ^{a)}	0,2 GT ^{c)}	erfindungsgemäß
1.5	100 GT	2, 5 GT ^{a)}	0, 6 GT ^{d)}	erfindungsgemäß
30 1.6	100 GT	2, 5 GT ^{a)}	1, 0 GT ^{d)}	erfindungsgemäß
1.7	100 GT	2,5 GT ^{a)}	1,5 GT ^{d)}	erfindungsgemäß
1.8	100 GT	2, 5 GT ^{b)}	0, 2 GT ^{d)}	erfindungsgemäß
1.9	100 GT	2, 5 GT ^{c)}	0,2 GT ^{d)}	erfindungsgemäß
35 1.10	100 GT	2, 5 GT ^{a)}	0,2 GT ^{e)}	erfindungsgemäß
1. 11	100 GT	2, 5 GT ^{a)}	0,2 GT ^{f)}	erfindungsgemäß
a) Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2,3 b) Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 3,35 c) Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2,03 d) Elkem Microsilica 971 (pyrogene Kieselsäure; Herstellung im Lichtbogenofen) e) Degussa Sipernat 360 (Fällungskieselsäure) f) Wacker HDK N 20 (pyrogene Kieselsäure, Herstellung durch Flammhydrolyse)				

40

45

Tabelle 2

50

Biegefestigkeiten				
	Heiß-festigkeiten [N/cm ²]	Kalt-festig-keiten [N/cm ²]	Nach Lage-rung im Kli- maschrank [N/cm ²]	
1.1	80	490	30	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
55 1.2	110	220	210	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
1.3	60	400	110	Vergleich, nicht erfindungsgemäß

(fortgesetzt)

Biegefestigkeiten				
	Heiß-festigkeiten [N/cm ²]	Kalt-festig-keiten [N/cm ²]	Nach Lage-rung im Kli- maschrank [N/cm ²]	
1.4	105	570	250	erfindungsgemäß
1.5	185	670	515	erfindungsgemäß
1.6	250	735	690	erfindungsgemäß
1.7	315	810	700	erfindungsgemäß
1.8	140	280	270	erfindungsgemäß
1.9	90	510	170	erfindungsgemäß
1.10	95	550	280	erfindungsgemäß
1.11	110	540	290	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

a) Einfluss der zugesetzten Menge an amorphem Siliciumdioxid

[0071] In den Beispielen 1.4 bis 1.7 wurde den Formstoffmischungen steigende Mengen an amorphem Siliciumdioxid zugesetzt, welches im Lichtbogenofen hergestellt worden war. Die Menge an Formgrundstoff sowie an Wasserglas wurde jeweils konstant gehalten. Im Vergleichsbeispiel 1.1 wurde eine Formstoffmischung hergestellt, welche die gleiche Zusammensetzung aufwies, wie die Formstoffmischungen der Beispiele 1.4 bis 1.7, wobei jedoch kein amorphes Siliciumdioxid zugesetzt worden war.

[0072] Die Ergebnisse aus Tabelle 2 zeigen, dass der Zusatz von amorphem, im Lichtbogen hergestellten Siliciumdioxid die Biegefestigkeit der Prüfriegel deutlich erhöht. Besonders stark erhöht sich dabei die Biegefestigkeit der Prüfriegel bei einer Messung nach Lagerung im Klimaschrank bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Dies bedeutet, dass die mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellten Prüfriegel auch nach längerer Lagerung ihre Festigkeit im Wesentlichen beibehalten. Steigende Mengen an zugegebenem amorphem Siliciumdioxid führen zu steigenden Biegefestigkeiten. Dabei ist bei den Biegefestigkeiten, gemessen nach Lagerung im Klimaschrank, zunächst ein starker Anstieg der Biegefestigkeiten zu beobachten, der sich mit zunehmender Menge an zugesetztem amorphem Siliciumdioxid abflacht.

b) Einfluss des Verhältnisses $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ des Alkaliwasserglases

[0073] In den Beispielen 1.4, 1.8 und 1.9 wurden jeweils gleiche Mengen an Formgrundstoff, Wasserglas und amorphem Siliciumdioxid (im Lichtbogen hergestellt) verarbeitet, wobei jedoch das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ des Alkaliwasserglases verändert wurde. In den Vergleichsbeispielen 1.1, 1.2 und 1.3 wurden jeweils gleiche Mengen an Formgrundstoff sowie Wasserglas verarbeitet, wobei jedoch ebenfalls das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ des Alkaliwasserglases variiert wurde. Wie die in Tabelle 2 aufgeführten Biegefestigkeiten zeigen, ist das amorphe Siliciumdioxid, hergestellt im Lichtbogenofen, unabhängig vom Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ des Alkaliwasserglases wirksam.

c) Einfluss der Art des synthetischen amorphen Siliciumdioxids

[0074] In den Beispielen 1.4, 1.10 und 1.11 wurden jeweils gleiche Mengen an Formgrundstoff, Wasserglas und amorphem Siliciumdioxid verarbeitet, wobei jedoch die Art des synthetischen amorphen Siliciumdioxids variiert wurde. Die in Tabelle 2 aufgeführten Biegefestigkeiten zeigen, dass gefällte und pyrogene, durch Flammhydrolyse hergestellte Kieselsäuren ebenso wirksam sind, wie im Lichtbogenofen hergestelltes amorphes Siliciumdioxid.

Beispiel 2

[0075] Einfluss des Verhältnisses Alkaliwasserglas : amorphes Siliciumdioxid auf die Festigkeiten von Formkörpern bei konstanter Gesamtbindermenge mit Quarzsand als Formgrundstoff.

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

[0076] Die Herstellung der Formstoffmischungen und ihre Prüfung erfolgte analog Bsp. 1. Die Zusammensetzungen der für die Herstellung der Prüfriegel verwendeten Formstoffmischungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die bei den Tests zur Biegefestigkeit gefundenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3

Zusammensetzung der Formstoffmischungen				
	Quarzsand H 32	Alkaliwasser-glas ^{b)}	amorphes Siliciumdi-oxid ^{c)}	
2.1a)	100 GT	2,5 GT	-	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
2.2	100 GT	2,3 GT	0,2 GT	erfindungsgemäß
2.3	100 GT	1,9 GT	0,6 GT	erfindungsgemäß
2.4	100 GT	1,5 GT	1,0 GT	erfindungsgemäß
a) entspricht Versuch 1.1 b) Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2,3 c) Elkem Microsilica 971				

Tabelle 4

Biegefestigkeiten				
	Heißfestig-keiten [N/cm ²]	Kaltfestig-keiten [N/cm ²]	Nach Lagerung im Klima-schrank [N/cm ²]	
2.1	80	490	30	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
2.2	90	505	220	erfindungsgemäß
2.3	160	505	390	erfindungsgemäß
2.4	185	470	380	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

[0077] Durch Variation des Verhältnisses Wasserglas : amorphes Siliciumdioxid unter Beibehaltung der Gesamtmenge an Wasserglas und amorphem Siliciumdioxid können die Heißfestigkeiten und die Resistenz gegen hohe Luftfeuchtigkeit verbessert werden, ohne gleichzeitig die Kaltfestigkeiten anzuheben.

Beispiel 3

[0078] Einfluss von Silanen auf die Festigkeiten der Formkörper

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischungen

[0079] Die Herstellung der Formstoffmischungen und ihre Prüfung erfolgte analog Bsp.1. Die Zusammensetzung der für die Herstellung der Prüfriegel verwendeten Formstoffmischungen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die bei den Tests zur Biegefestigkeit gefundenen Werte sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tabelle 5

Zusammensetzung der Formstoffmischungen					
	Quarzsand H 32	Alkali-wasserglas ^{c)}	amorphes Silicium-dioxid ^{d)}	Silan	
3.1 ^{a)}	100 GT	2,5 GT	---	---	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
3.2 ^{b)}	100 GT	2, 5 GT	0,2 GT	---	erfindungsgemäß
3.3	100 GT	2,5 GT	0,2 GT	0,02 GT ^{e)}	erfindungsgemäß
3.4	100 GT	2, 5 GT	0, 2 GT	0,08 GT ^{e)}	erfindungsgemäß
3.5	100 GT	2,5 GT	0, 2 GT	0,02 GT ^{f)}	erfindungsgemäß
^{a)} entspricht Versuch 1.1 ^{b)} entspricht Versuch 1.4 ^{c)} Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2,3 ^{d)} Elkem Microsilica 971 ^{e)} Dynasilan Glymo (Degussa AG), vor dem Versuch mit dem amorphen Siliciumdioxid vermischt ^{f)} Dynasilan Ameo T (Degussa AG), vor dem Versuch mit dem amorphen Siliciumdioxid vermischt					

Tabelle 6

Biegefestigkeiten				
	Heißfestig-keiten [N/cm ²]	Kaltfestig-keiten [N/cm ²]	Nach Lage-rung im Klima-schrank [N/cm ²]	
3.1	80	490	30	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
3.2	105	570	250	erfindungsgemäß
3.3	120	620	300	erfindungsgemäß
3.4	140	670	400	erfindungsgemäß
3.5	125	650	380	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

[0080] Die Beispiele 3.3-3.5 zeigen, dass sich die Zugabe von Silan positiv auf die Festigkeiten auswirkt, vor allem hinsichtlich der Beständigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit.

Beispiel 4

[0081] Einfluss des amorphen Siliciumdioxids auf die Festigkeiten von Formkörpern mit künstlichen Formgrundstoffen

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

[0082] Die Herstellung der Formstoffmischungen und ihre Prüfung erfolgte analog Bsp. 1. Die Zusammensetzungen der für die Herstellung der Prüfriegel verwendeten Formstoffmischungen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die bei den Tests zur Biegefestigkeit gefundenen Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 7

Zusammensetzung der Formstoffmischungen				
	Formgrundstoff	Alkaliwas-serglas ^{d)}	amorphes Si-liciumdioxi- d ^{e)}	
4.1	Aluminiumsili- katmikrohohl-kugeln ^{a)} 100 GT	14 GT	-	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
4.2	Aluminiumsili- katmikrohohl-kugeln ^{a)} 100 GT	14 GT	1, 5 GT	erfindungsgemäß
4.3	Aluminiumsili- katmikrohohl-kugeln ^{a)} 100 GT	14 GT	3, 0 GT	erfindungsgemäß
4.4	Keramikkugeln ^{b)} 100 GT	2,5 GT	-	Vergleich, nicht erfin- dungsgemäß
4.5	Keramikkugeln ^{b)} 100 GT	2 , 5 GT	0,2 GT	erfindungsgemäß
4.6	Glasperlen ^{c)} 100 GT	2, 5 GT	-	Vergleich, nicht erfin- dungsgemäß
4.7	Glasperlen ^{c)} 100 GT	2 , 5 GT	0,2 GT	erfindungsgemäß
^{a)} Omegaspheres WSG der Firma Omega Minerals Germany GmbH ^{b)} Carbo Accucast LD 50 der Firma Carbo Ceramics Inc. ^{c)} Glasperlen 100-200 µm der Firma Reidt GmbH & Co.KG ^{d)} Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2,3 ^{e)} Elkem Microsilica 971				

Tabelle 8

Biegefestigkeiten				
	Heiß-festig-keiten [N/cm ²]	Kalt-festig-keiten [N/cm ²]	Nach Lagerung im Klima-schrank [N/cm ²]	
4.1	120	230	zerfallen	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
4.2	160	290	130	erfindungsgemäß
4.3	200	340	180	erfindungsgemäß
4.4	70	370	20	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
4.5	100	470	100	erfindungsgemäß
4.6	170	650	30	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
4.7	260	770	100	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

[0083] Man erkennt, dass die positive Wirkung des amorphen Siliciumdioxids nicht auf Quarzsand als Formgrundstoff beschränkt ist, sondern dass es auch bei anderen Formgrundstoffen festigkeitssteigernd wirkt, z.B. bei Microspheres, Keramikkugeln und Glasperlen.

Beispiel 5

[0084] Einfluss des amorphen Siliciumdioxids auf die Festigkeiten von Formkörpern mit exothermer Masse.

[0085] Als exotherme Masse wurde folgende Zusammensetzung verwendet:

Aluminium (0,063 - 0,5 mm Körnung)	25 %
Kaliumnitrat	22 %
Mikrohohlkugeln (Omegaspheres® WSG der Firma Omega Minerals Germany GmbH)	44 %
Feuerfestzuschlag (Schamotte)	9 %

1. Herstellung und Prüfung der Formstoff-Bindemittel-Gemische

[0086] Die Herstellung der Formstoff-Bindemittelgemische und ihre Prüfung erfolgte analog Bsp. 1. Die Zusammensetzungen der für die Herstellung der Prüfriegel verwendeten Formstoffmischungen sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die bei den Tests zur Biegefestigkeit gefundenen Werte sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 9

	Exotherme Masse	Alkaliwas-serglas ^{a)}	amorphes Sili-ciumdioxid ^{b)}	
5.1	100 GT	14 GT	-	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
5.2	100 GT	14 GT	1, 5 GT	erfindungsgemäß
5.3	100 GT	14 GT	3, 0 GT	erfindungsgemäß
^{a)} Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2, 3 ^{b)} Elkem Microsilica 971				

Tabelle 10

Biegefestigkeiten				
	Heiß-festig-keiten [N/cm ²]	Kalt-festig-keiten [N/cm ²]	Nach Lagerung im Klima-schrank [N/cm ²]	
5.1	50	180	zerfallen	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
5.2	70	225	70	erfindungsgemäß
5.3	95	280	110	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

[0087] Das amorphe Siliciumdioxid wirkt auch bei exothermen Massen als Formgrundstoff festigkeitssteigernd.

Beispiel 6

[0088] Verbesserung der Fließfähigkeit der Formstoffmischung

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

[0089] Die in Tabelle 11 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. Nachdem die Mischung für eine Minute gerührt worden war, wurde das amorphe Siliciumdioxid unter weiterem Rühren zugegeben. Die Mischung wurde anschließend noch für eine weitere Minute gerührt. Schließlich wurde bei den Beispielen 6.2 bis 6.4 noch Grafit zugegeben und die Mischung abschließend für eine weitere Minute gerührt.

[0090] Die Fließfähigkeit der Formstoffmischungen wurde mit Hilfe des Füllungsgrades des in Fig. 1 dargestellten

Formwerkzeugs 1 ermittelt. Das Formwerkzeug 1 besteht aus zwei Hälften, welche miteinander verbunden werden können, sodass sich ein Hohlraum 2 ausbildet. Der Hohlraum 2 umfasst drei Kammern 2a, 2b und 2c mit kreisförmigem Querschnitt, die einen Durchmesser von 100 mm und eine Höhe von 30 mm aufweisen. Die Kammern 2a, 2b und 2c sind jeweils durch kreisförmige Öffnungen 3a, 3b verbunden, die einen Durchmesser von 15 mm aufweisen. Die kreisförmigen Öffnungen sind in Zwischenwänden 4a, 4b eingebracht, welche eine Stärke von 8 mm aufweisen. Die Öffnungen 3a, 3b sind jeweils 37,5 mm zur Mittelachse 6 versetzt in maximalem Abstand zueinander angeordnet. In die Kammer 2a führt ferner entlang der Mittelachse 6 ein Zugang 5, durch welche die Formstoffmischung eingefüllt werden kann. Der Zugang 5 weist einen kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser von 15 mm auf. In der Kammer 2c ist ferner eine Entlüftungsöffnung 7 vorgesehen, welche einen kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser von 9 mm aufweist und die mit einer so genannten Schlitzdüse versehen ist. Das Formwerkzeug 1 wird zum Befüllen in eine Kernschießmaschine eingesetzt.

[0091] Im Einzelnen wurde wie folgt vorgegangen:

- Mischen der in Tabelle 11 aufgeführten Komponenten;
- Überführung der Mischungen in den Vorratsbunker einer H 1-Cold-Box-Kernschießmaschine der Firma Röperwerke - Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE;
- Einbringen der Mischungen in das nicht erwärmte Formwerkzeug 1 mittels Druckluft (5 bar);
- Aushärtung der Mischungen durch Einleiten von CO₂;
- Entnahme der gehärteten Formkörper aus dem Werkzeug und Registrierung ihres Gewichts.

[0092] Die ermittelten Gewichte der Formkörper sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 11

Zusammensetzung der Formstoffmischungen					
	Quarzsand H 32	Alkaliwasserglas a)	amorphes Siliciumdioxid b)	Grafit	
6.1	100 GT	2,5 GT	0,2 GT	-	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
6.2	100 GT	2,5 GT	0,2 GT	0,2 GT	erfindungsgemäß
6.3	100 GT	2,5 GT	0,2 GT	0,2 GT	erfindungsgemäß
6.4	100 GT	2,5 GT	0,2 GT	1,0 GT	erfindungsgemäß
a) Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2,3					
b) Elkem Microsilica 971					

Tabelle 12

Gewicht der Formkörper		
	Gewicht [g]	
6.1	512	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
6.2	534	erfindungsgemäß
6.3	564	erfindungsgemäß
6.4	588	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

[0093] Durch die Zugabe von Grafit verbessert sich die Fließfähigkeit der Formstoffmischungen, d.h. das Werkzeug wird besser gefüllt.

Beispiel 7

Gießversuche

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischung

[0094] Zur Durchführung der Gießversuche wurden jeweils vier der in den Beispielen 1 bis 6 hergestellten Georg-Fischer-Prüfriegel 8 jeweils um 90° versetzt in das Unterteil 9 der in Fig. 2 wiedergegebenen Probenform eingeklebt. Anschließend wurde das trichterförmige Oberteil 10 der Probenform auf das Unterteil 9 geklebt. Unterteil 9 und Oberteil 10 der Probenform wurden nach einem konventionellen Polyurethan-Cold-Box-Verfahren hergestellt. Danach wurde die Probenform mit flüssigem Aluminium (740°C) gefüllt. Nach dem Erkalten des Metalls wurde die äußere Probenform entfernt und die Probeabgüsse in den Abschnitten der vier Prüfkörper hinsichtlich ihrer Oberflächengüte (Sandanhäufungen, Glätte) begutachtet. Die Bewertung erfolgte mit den Noten 1 (sehr gut) bis 10 (sehr schlecht). Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13

Zusammensetzung der Formstoffgemische und Gussergebnis			
	Zusammensetzung siehe Bsp.	Oberflächengüte	
7.1	1.1 (Tab. 1)	5	Vergleich, nicht erfindungsgemäß
7.2	1.4 (Tab. 1)	5	erfindungsgemäß
7.3	4.1 (Tab. 7)	2	erfindungsgemäß
7.4	4.2 (Tab. 7)	2	erfindungsgemäß
7.5	4.4 (Tab. 7)	4	erfindungsgemäß
7.6	4.5 (Tab. 7)	4	erfindungsgemäß
7.7	4.6 (Tab. 7)	1	erfindungsgemäß
7.8	4.7 (Tab. 7)	1	erfindungsgemäß

2. Ergebnis

[0095] Die Ergebnisse aus Tabelle 13 zeigen, dass die Verwendung von künstlichen Formgrundstoffen wie z.B. Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln, Keramikugeln oder Glasperlen die Oberflächengüte der Gussstücke z.T. erheblich verbessert.

Beispiel 8**[0096]** Auswirkung organischer Additive auf das Gussergebnis

1. Herstellung und Prüfung der Formstoffmischungen

[0097] Die Zusammensetzung der untersuchten Formstoffmischungen ist in Tabelle 14 aufgelistet.

[0098] Die Gießversuche und ihre Auswertung erfolgte analog Bsp.7. Das Ergebnis der Gießversuche kann ebenfalls der Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14

Zusammensetzung der Formstoffmischungen und Gussergebnis					
	Quarzsand H 32	Alkaliwasserglas ^{b)}	amorphes Siliciumdioxid ^{c)}	organisches Additiv	Gussergebnis
8.1 ^{a)}	100 GT	2, 5 GT	0, 2 GT	-	5
8.2	100 GT	2, 5 GT	0,2 GT	0,2 GT ^{d)}	3
8.3	100 GT	2, 5 GT	0,2 GT	0,2 GT ^{e)}	1

(fortgesetzt)

Zusammensetzung der Formstoffmischungen und Gussergebnis						
	Quarzsand H 32	Alkaliwasserglas ^{b)}	amorphes Siliciumdioxid ^{c)}	organisches Additiv	Gussergebnis	
5	8.4	100 GT	2, 5 GT	0,2 GT ^{f)}	3	
	8.5	100 GT	2, 5 GT	0,2 GT ^{g)}	2	
10	8.6	100 GT	2, 5 GT	1,0 GT ^{h)}	2	
	8.7	100 GT	2, 5 GT	1,0 GT ⁱ⁾	2	
	8.8	100 GT	2, 5 GT	0,2 GT ^{j)}	1	
	8.9	100 GT	2,5 GT	0, 2 GT ^{k)}	3	
15	8.10	100 GT	2,5 GT	0,2 GT ^{l)}	1	
	8.11	100 GT	2, 5 GT	0, 2 GT	0,2 G T ^{m)}	1
a) entspricht Versuch 1.4						
b) Alkaliwasserglas mit Modul SiO ₂ : M ₂ O von ca. 2,3						
20	c) Elkem Microsilica 971					
d) Novolak Bakelite 0235 DP (Bakelite AG)						
e) Polyethylenglykol PEG 6000 (BASF AG)						
f) Polyol PX (Perstorp AB)						
g) PE-Faser Stewathix 500 (Schwarzwälder Textilwerke GmbH)						
25	h) Vinylacetat-Ethylen-Copolymer Vinnex C 50 (Wacker Chemie GmbH)					
i) Polyamid 12 Vestosint 1111 (Degussa AG)						
j) Balsamharz WW (Bassermann & Co)						
k) Zinkglukonat (Merck KGaA)						
l) Zinkoleat (Peter Greven Fettchemie GmbH & Co. KG)						
30	m) Aluminiumstearat (Peter Greven Fettchemie GmbH & Co. KG)					

2. Ergebnis

[0099] Tabelle 14 zeigt, dass der Zusatz von organischen Additiven die Gussoberfläche verbessert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Formstoffmischung mindestens umfassend einen feuerfesten Formgrundstoff; ein auf Wasserglas basierendes Bindemittel und einen Anteil eines teilchenförmigen Metalloxids, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zinkoxid und deren Kombination,
- Formen der Formstoffmischung;
- Aushärten der Formstoffmischung, indem die Formstoffmischung durch das Einblasen von erhitzter Luft erwärmt wird,

wobei eine ausgehärtete Gießform erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formstoffmischung auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 300°C erwärmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der eingeblasenen Luft zumindest 100°C, insbesondere 100°C bis 180°C, und besonders bevorzugt 120°C bis 150°C beträgt.

4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** Strömungsgeschwindigkeit der erhitzten Luft so eingestellt, dass eine Aushärtung der Gießform in einem Zeitraum von weniger

als 5 Minuten erfolgt, vorzugsweise weniger als 2 Minuten.

5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gießform ein Speiser ist.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilchenförmige Metalloxid amorphes Siliciumdioxid ist und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe von Fällungskieselsäure und pyrogener Kieselsäure.
7. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasserglas ein Modul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ im Bereich von 1,6 bis 4,0, insbesondere 2,0 bis 3,5 aufweist, wobei M Natriumionen und/oder Kaliumionen bedeutet.
8. Verfahren nach zumindest 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.
9. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-% in der Formstoffmischung enthalten ist.
10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilchenförmige Metalloxid in einem Anteil von 2 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel enthalten ist.
11. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formgrundstoff zumindest einen Anteil von Mikrohohlkugeln enthält und die die Mikrohohlkugeln insbesondere Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und/oder Glasmikrohohlkugeln sind.
12. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Glasgranulat, Glasperlen und/oder kugelförmigen keramischen Formkörpern enthält.
13. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formgrundstoff zumindest einen Anteil an Mullit, Chromerzsand und/oder Olivin enthält.
14. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formstoffmischung ein oxidierbares Metall und ein Oxidationsmittel zugesetzt ist.
15. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formstoffmischung einen Anteil eines plättchenförmigen Schmiermittels enthält und das plättchenförmige Schmiermittel, insbesondere ausgewählt ist aus Graphit und Molybdänsulfid.
16. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formstoffmischung einen Anteil zumindest eines bei Raumtemperatur festen organischen Additivs enthält.
17. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formstoffmischung zumindest ein Silan enthält.
18. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilchengröße der Metalloxide weniger als 300 μm , vorzugsweise weniger als 200 μm und insbesondere weniger als 100 μm , beträgt.
19. Gießform, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18.
20. Verwendung der Gießform nach Anspruch 19 für den Metallguss, insbesondere Leichtmetallguss.

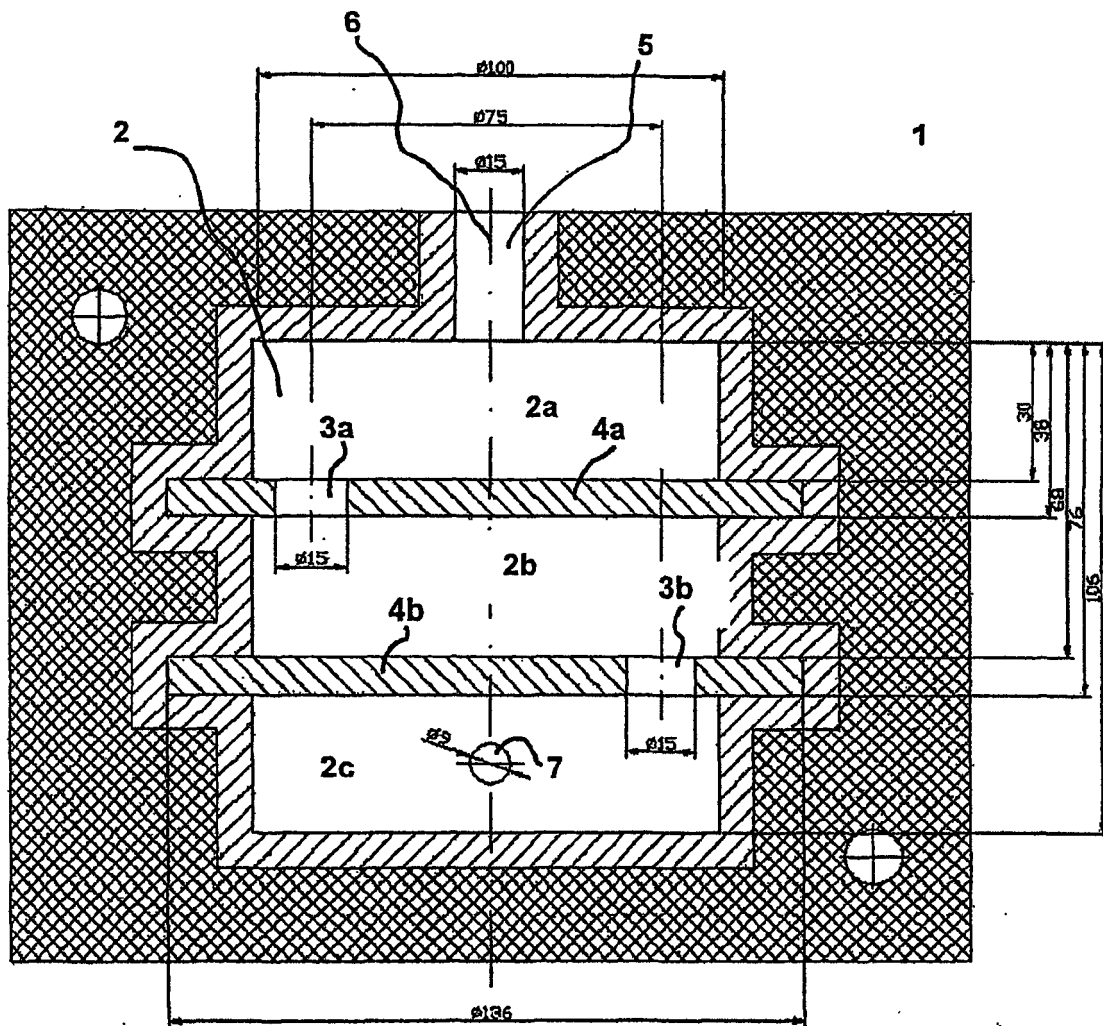


Fig. 1

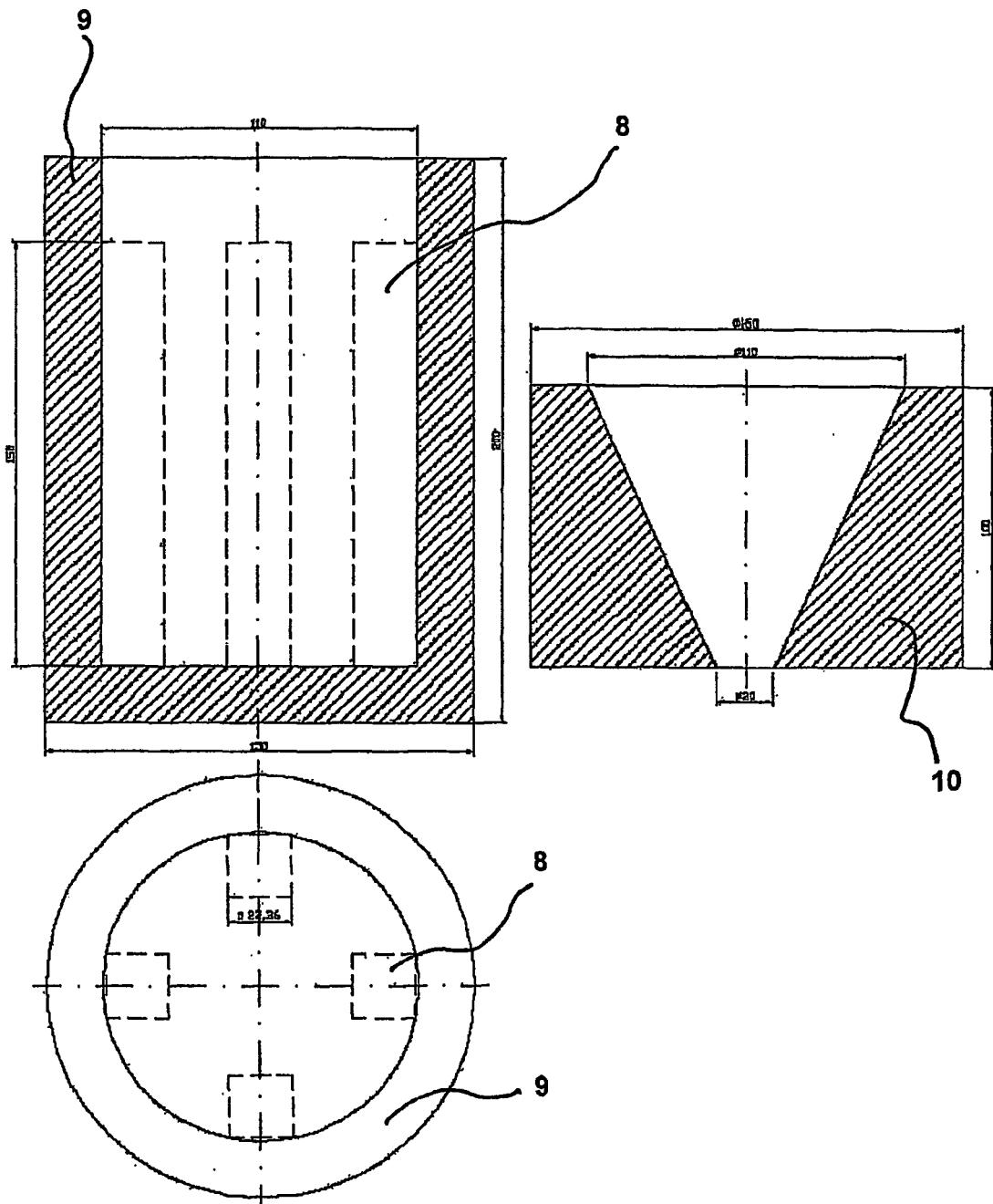


Fig. 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 00 6910

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 52 146720 A (TOYO KOGYO CO) 6. Dezember 1977 (1977-12-06) * Zusammenfassung * & "Water glass binder for mould - mixed with solid waste paint powder contg. resin and inorganic matter, for break-out of mould after pouring", DERWENT, 1978, XP002366406, -----	1-20	INV. B22C1/18
X	JP 52 138434 A (TOYO KOGYO CO) 18. November 1977 (1977-11-18) * Zusammenfassung * & "Self hardenable mould material - contg. silica sand, water glass and titanium oxide based waste paint ash", DERWENT, 1978, XP002366407, -----	1-20	
X	JP 51 035621 A (NIPPON STEEL CORP) 26. März 1976 (1976-03-26) * Zusammenfassung * & "Self-hardenable mould prodn. - using water glass as caking agent and blast furnace slag", DERWENT, 1978, XP002366408, -----	1-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B22C
Y	JP 51 049121 A (HITACHI LTD) 28. April 1976 (1976-04-28) * Zusammenfassung * & "Binding agent for sand moulds - comprises sodium silicate and metal powder forming exothermic reaction mixt", DERWENT, 1978, XP002366409, ----- -/--	1-20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Oktober 2011	Prüfer Lombois, Thierry
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 00 6910

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	JP 6 063683 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 8. März 1994 (1994-03-08) * Zusammenfassung *	1-20	
A	JP 7 303935 A (ASAHI TEC CORP) 21. November 1995 (1995-11-21) * Zusammenfassung *	1-20	
A	WO 00/71281 A (AS LUENGEN GMBH & CO. KG; SCHOTTEK, CLEMENS) 30. November 2000 (2000-11-30) * Ansprüche 1-6 *	1-20	
A	STRUMPS E: "JAHRESÜBERSICHT FORMSTOFFE (30. FOLGE). UBERZUGSSTOFFE; VOLLFORMGIESSVERFAHREN TEIL 2. FORMVERFAHREN MIT NICHT TONGEBUNDENEN FORMSTOFFEN;", GIESSEREI, GIESSEREI VERLAG, DUSSELDORF, DE, Bd. 80, Nr. 18, 20. September 1993 (1993-09-20), Seiten 634-636, XP000411967, ISSN: 0016-9765 * Absatz [WASSERGLASVERFAHREN] *	1-20	
A	LEMON P: "MODERN SAND BINDERS -A REVIEW", FOUNDRY TRADE JOURNAL, INSTITUTE OF CAST METALS ENGINEERS, WEST BROMWICH, GB, Bd. 163, Nr. 3403, 8. Dezember 1989 (1989-12-08), Seiten 922-924,926, XP000103750, ISSN: 0015-9042 * Absatz [CO2.SODIUM.SILICATE.PROCESSES] *	1-20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Oktober 2011	Prüfer Lombois, Thierry
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 00 6910

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	EP 1 095 719 A (VAW ALUMINIUM AG; HYDRO ALUMINIUM DEUTSCHLAND GMBH) 2. Mai 2001 (2001-05-02) * Absatz [0009]; Ansprüche 1-8 * -----	1-20	
A	WO 95/26321 A (ASHLAND INC) 5. Oktober 1995 (1995-10-05) * Ansprüche 6-10 * & US 5 474 606 A (TWARDOWSKA ET AL) 12. Dezember 1995 (1995-12-12) -----	1-20	
A,D	DE 199 25 167 A1 (AS LUENGEN GMBH & CO. KG) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) * Ansprüche 1-9 * -----	1-20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Oktober 2011	Prüfer Lombois, Thierry
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 00 6910

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 52146720 A	06-12-1977	JP 1002895 C JP 54040367 B	27-06-1980 03-12-1979
JP 52138434 A	18-11-1977	JP 1000549 C JP 54037043 B	30-05-1980 13-11-1979
JP 51035621 A	26-03-1976	JP 986629 C JP 54018654 B	21-02-1980 09-07-1979
JP 51049121 A	28-04-1976	KEINE	
JP 6063683 A	08-03-1994	KEINE	
JP 7303935 A	21-11-1995	KEINE	
WO 0071281 A	30-11-2000	DE 19923779 A1 EP 1198310 A1	23-11-2000 24-04-2002
EP 1095719 A	02-05-2001	AT 314168 T BR 0015090 A CZ 20021415 A3 DE 19951622 A1 DE 29925010 U1 DE 29925011 U1 WO 0130517 A2 ES 2255932 T3 HU 0203178 A2 MX PA02004239 A NO 20021961 A SK 5722002 A3 TR 200201117 T2 US 7022178 B1	15-01-2006 11-06-2002 15-01-2003 23-05-2001 04-09-2008 02-10-2008 03-05-2001 16-07-2006 28-05-2003 06-10-2003 25-04-2002 04-03-2003 23-12-2002 04-04-2006
WO 9526321 A	05-10-1995	AT 275108 T AU 681777 B2 AU 1999895 A CA 2186036 A1 DE 69533438 D1 DE 69533438 T2 EP 0751917 A1 JP 3448063 B2 JP H11504859 A US 5474606 A	15-09-2004 04-09-1997 17-10-1995 05-10-1995 07-10-2004 15-09-2005 08-01-1997 16-09-2003 11-05-1999 12-12-1995
DE 19925167 A1	14-12-2000	AT 231112 T WO 0073236 A2	15-02-2003 07-12-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 00 6910

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19925167 A1		EP 1198435 A2	24-04-2002
		ES 2192178 T3	01-10-2003
		JP 2003500221 A	07-01-2003
		US 6972059 B1	06-12-2005

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3409579 A [0007]
- GB 782205 A [0009]
- DE 19925167 [0009]
- US 5582232 A [0009]
- US 5474606 A [0009]
- WO 9806522 A [0010]
- EP 1122002 A [0012]
- WO 9414555 A [0013]
- EP 1095719 A2 [0014]