

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **86105033.4**

⑤① Int. Cl.: **B 22 C 1/18, B 22 C 9/00,**
B 22 C 9/04

⑱ Anmeldetag: **11.04.86**

③① Priorität: **30.05.85 DE 3519367**

⑦① Anmelder: **Giulini Chemie GmbH,**
Giulinistrasse 2 Postfach 150 480,
D-6700 Ludwigshafen/Rhein (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.12.86**
Patentblatt 86/49

⑦② Erfinder: **Fässle, Fritz, Weinheimer-Strasse 36,**
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: **Clubbs, Neville Henry, Ziethenstrasse 106,**
D-6800 Mannheim 51 (DE)
Erfinder: **Stadler, Siegmund, Salierstrasse 26,**
D-6724 Dudenhofen (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL SE**

⑦④ Vertreter: **Benatzky, Erika, Dr.,**
Giulinistrasse 2 Postfach 150480,
D-6700 Ludwigshafen/Rh. (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Formen, Modellen und Werkzeugen auf Hartgips- und/oder Zementbasis.**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Formen, Modellen und Werkzeugen auf Hartgips- und/oder Zementbasis, bei dem auf das abzuformende, mit einem Trennmittel versehene Modell mindestens eine Grundsicht aus einem Bindemittel aufgetragen wird, auf die im Naß-in-Naß-Verfahren eine glasfaserverstärkte Formmasse, bestehend aus 95 bis 0 Gew.% alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat, 0 bis 95 Gew.% Zement, 0,5 bis 8 Gew.% Glasfasern und 0,5 bis 4 Gew.% Stellmittel, bezogen auf das Trockengewicht, sowie Wasser aufgedrückt wird, und bei dem das gebildete Laminat nach Abbindung entformt wird.

EP 0 203 333 A2

Verfahren zur Herstellung von Formen, Modellen
und Werkzeugen auf Hartgips- und/oder Zementbasis

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Ver-
fahren zur Herstellung von Formen, Modellen und
Werkzeugen aus glasfaserverstärktem Hartgips und/
oder glasfaserverstärktem Zement, insbesondere For-
5 men, Modelle und Werkzeuge für die Auto-, Flugzeug-
und Schiffsbauindustrie sowie den Sanitärbereich.

Glasfaserverstärkter Gips und glasfaserverstärkter
Zement sind bekannt. Gemäß dem Sprachgebrauch der
Praxis sind glasfaserverstärkte Stoffe Verbund-
10 werkstoffe, als welche solche Werkstoffe bezeichnet
werden, die durch Einlagerung eines in Form von
Partikeln, Whiskern, Fasern, Lamellen oder Geflechten
vorliegenden Grundwerkstoffes in einen zweiten Stoff -
die Matrix - entstehen. In diesem Sinne wird Zement
15 beispielsweise im Bausektor verwendet. Nicht bekannt
ist ihre Verwendung in Laminaten bei der Herstellung
von Formen, Modellen und Werkzeugen.

Ein wesentlicher und auch wirtschaftlich bedeutender
Sektor beim Bau von Fahrzeugen, Schiffen und beson-
20 ders Flugzeugen ist bekanntlich der Formenbau. Für
die Herstellung von immer mehr und größeren Fahrzeug-
teilen werden heute Formen und Werkzeuge mit spezi-
ellen Eigenschaften benötigt. Neben Metallen, z.B.
elektroplattiertem Nickel, werden hierzu Gewebe aus
25 glas- oder kohlefaserverstärkten Epoxidharzen im
besonderen Maße eingesetzt. Ur- und Kopiermodelle
werden häufig aus mit Geweben verstärkten Epoxid-

- 2 -

harzen oder mit Geweben verstärkten ungesättigten Polyesterharzen hergestellt. Sie besitzen - wie die Formen - eine hohe Oberflächengüte und lassen sich wesentlich kostengünstiger herstellen als
5 Metallmodelle.

Es ist weiterhin bekannt, daß zur Herstellung kleiner Serien im Naßpreß-, Spritzguß- und Vakuumziehverfahren ebenfalls Kunststoffformen aus mit Glasfasergeweben verstärkten Epoxidharzen oder ungesättigten
10 Polyesterharzen angewandt werden können, wobei leichte Formen mit Versteifungsrippen versehen werden. Bei Anwendung hoher Drücke werden die Formen mit stabileren Werkstoffen hinterfüttet z.B. mit Mischungen aus Epoxidharz und Quarzsand. Formen
15 aus Kunststoff sind im Vergleich zu Stahlformen preiswert und eine sinnvolle Ergänzung zur wirtschaftlichen Erstellung von Prototypen.

Gipsformen sind auf diesem Gebiet wohl deshalb bis jetzt nicht eingesetzt worden, weil ihre Festigkeit infolge ihrer hohen Porosität zu niedrig und die
20 Expansion zu hoch ist. Das hat zur Folge, daß ihre Maßgenauigkeit und ihre Entformbarkeit unzureichend sind.

In der europäischen Patentanmeldung 0 124 801 und der deutschen Patentschrift 77 796 wird die Herstellung von Formen auf Basis von beta-Calciumsulfat-Halbhydrat und/oder Zement beschrieben.
25 Kennzeichnend für diese und andere bekannte Verfahren ist jedoch, daß ausschließlich poröse Formen

entstehen, die Feuchtigkeit absorbieren und gasdurchlässig sind. Die mechanischen Eigenschaften derartiger Formen genügen nicht den im Fahrzeug- und Flugzeugbau gestellten Anforderungen, und zwar
 5 auch dann nicht, wenn in die gußfähigen Formmassen Partikel eingelagert sind; z.B. Whisker, Glasfasern u.a., so daß poröse Verbundwerkstoffe auf Gipsbasis bzw. Zementbasis entstehen.

Gipsgebundene bzw. zementgebundene Formmassen
 10 konnten deshalb bis heute nicht in der gleichen Weise wie die kunstharzgebundenen Formmassen im Werkzeug-, Formen- und Modellbau eingesetzt werden.

Nach der GB - PS 1 119 585 werden Formkörper auf Zementbasis in der Weise hergestellt, daß zunächst
 15 eine flüssige Harzschicht, bestehend aus Epoxidharz und Härter, in einer Form auf mindestens 30°C abgekühlt wird, und anschließend auf die viskose Harzschicht eine zementhaltige Schicht gegossen wird. Wesentlich bei diesem Verfahren ist, daß
 20 beide Schichten zur gleichen Zeit erstarren und sich dabei miteinander fest verbinden. So hergestellte Formkörper tragen auf der zementhaltigen Grundschrift eine Oberflächenschicht aus Kunstharz. Zur Herstellung von Formen für große Bauteile oder
 25 Modelle ist jedoch auch dieses Verfahren nicht geeignet.

Es stellte sich somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Modellen, Formen und Werkzeugen zu finden, das gegenüber den zum Stand der Technik

- 4 -

gehörenden Verfahren vor allem den Vorteil der kürzeren Herstellungsdauer und geringeren Kosten aufweist.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch
5 gelöst, daß auf das abzuformende, mit einem Trenn-
mittel versehene Modell mindestens eine Grundschicht
aus einem Bindemittel aufgetragen wird, auf die
im Naß-in-Naß-Verfahren eine glasfaserverstärkte
Formmasse, bestehend aus 9~~5~~ bis 0 Gew.% alpha-
10 Calciumsulfat-Halbhydrat, 0 bis 9~~5~~ Gew.% Zement,
0,5 bis 8 Gew.% Glasfasern und 0,5 bis 4 Gew.%
Stellmittel sowie Wasser, aufgebracht wird, und das
gebildete Laminat nach Abbindung entformt wird.
Die vorstehenden Gewichtsprocente beziehen sich auf
15 die trockene Formmasse.

Der Wassergehalt der Formmasse wird zweckmäßiger-
weise so gewählt, daß eine knetbare, zur Hinter-
fütterung von Formen aus Gips oder Kunststoffen
geeignete Masse entsteht. In den vorstehenden
20 Mischungen wird der Wassergehalt zwischen 20 und
28 Gew.%, insbesondere 22 und 26 Gew.%, bezogen
auf die trockene Mischung, liegen, jedoch ist der
Erfindungsgegenstand nicht auf die angegebenen
Wassermengen beschränkt. In der Regel liegt der
25 Wasser/Gipsfaktor bzw. Wasser/Zementfaktor nahe
dem stöchiometrisch notwendigen Wasserbedarf, so
daß dichte Formen entstehen, deren mechanische
Eigenschaften durch den Glasfasergehalt noch
zusätzlich verbessert werden.

Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen und Luftblasen wird auf das mit Trennmittel beschichtete Modell mindestens eine Grundschicht aus einem Bindemittel aufgetragen, vorzugsweise werden jedoch zwei auf-
5 getragen. Die Grundschichten werden am besten mit einem Pinsel auf die Trennschicht, beispielsweise Schicht aus Hartwachs, aufgebracht, wobei die erste Schicht etwa 0,1 bis 5 mm dick sein kann und die zweite, die zur Verstärkung dient, 1 bis 6 mm.
10 Wesentlich hierbei ist, daß die Grundschichten "naß in naß" aufgetragen werden, d.h. der Abbindevorgang der bereits aufgetragenen Schicht bei der Aufpinselung der nächsten Schicht noch nicht beendet ist. Nur so wird eine gute Haftfestigkeit
15 zwischen den Schichten des Laminats gewährleistet. Ist der Abbindevorgang bereits beendet, muß mit einem Haftvermittler gearbeitet werden.

Das Bindemittel der Grundschichten kann ein Epoxid-Oberflächenharz sein. Es kann als Bindemittel jedoch
20 auch die noch nicht mit Glasfasern versetzte trockene alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat und/oder Zement enthaltende Formmasse eingesetzt werden, die dann mit etwas mehr Wasser versetzt wird als die Formmasse und damit streichbar wird. Die zugesetzte Wassermenge
25 kann z.B. zwischen 26 und 31 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht des Bindemittels, liegen. Die zweite Grundschicht dient im wesentlichen zur Verstärkung der ersten Grundschicht, welche zur Abformung schwieriger Konturen geeignet ist und die Herstellung
30 von Formen mit glatten Oberflächen möglich macht.

Der Glasfasergehalt der Formmasse liegt vorzugsweise zwischen 2 und 4 Gew.%. Durch die glasfaserverstärkte Formmasse werden die Formteile derart hinterfütert, daß sie auch stärksten Belastungen, insbesondere höheren Drücken, standhalten. Die Glasfaserlänge sollte 4 bis 12 mm, insbesondere 5 bis 8 mm, betragen, der Durchmesser etwa 10 bis 15 μ m. Auch die glasfaserhaltige Formmasse kann "naß in naß" auf die letzte Grundschicht aufgetragen werden. Unter Verwendung eines Haftvermittlers kann die Formmasse auch auf die abgebundene Grundschicht aufgetragen werden, allerdings ebenfalls im Naß-in-Naß-Verfahren.

Die mittlere Korngröße der Calciumsulfat-Halbhydratkristalle und der Zementpartikel liegt vorzugsweise zwischen 15 und 30 μ m.

Unter Stellmittel werden hier Gemische verstanden, die Beschleuniger, Verzögerer und Plastifizierer, gegebenenfalls auch pH-Regler und Expansionsregler enthalten.

Als Epoxid-Oberflächenharze wurden die auf dem Markt erhältlichen eingesetzt, z.B. solche der Firma Lechler, Stuttgart, oder der Fa. Ciba-Geigy. Geeignet sind beispielsweise Epo S 1, SW 404, SV 410 und SV 414.

Geeignete Haftvermittler können Gipskleber, bestehend aus etwa 95 Gew.% alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat, 0,5 - 2 Gew.% Stellmittel und 1 bis 4,5 Gew.% Polyvinylacetat (EPV) sein. Zu diesem Gemisch

- 4 -

kommen noch 20 bis 28 Gew.% Wasser, bezogen auf die trockene Klebemischung.

Besteht die letzte Grundsicht aus einem Epoxid-Oberflächenharz, das bereits abgebunden ist, so
 5 muß nach Aufräuhung dieser Schicht ein Haftvermittler aufgetragen werden, auf den dann im Naß-in-Naß-Verfahren die erfindungsgemäße Formmasse aufgebracht wird. Als Haftvermittler kann hier ein Epoxid-Oberflächenharz aufgetragen werden, das mit dem der Grundsicht identisch sein kann.

Beispiel 1

15 kg feinkristallines alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat
mit einer mittleren Korngröße von ca. 25 µm wurden zur
Einstellung der notwendigen Verarbeitungszeit von min-
5 destens 30 Minuten mit

150 g Verzögerer (Calciumsalz einer N-Polyoxymethylen-
Aminosäure)

750 g Kaliumsulfat (Expansionssteuerung) sowie

15 g Methylcellulose (Plastifizierer) und zur
10 pH-Wertregulierung mit

12 g Weißkalk in einem Schneckenmischer 30 Minuten
homogen gemischt.

5 kg dieser Mischung wurden dem Mischer entnommen. Der
verbleibende Rest von etwa 11 kg wurde mit 0,3 kg Glas-
15 faserschnitzeln von 6 mm Länge und maximal 13 mm Breite
vermischt, wozu etwa 10 Minuten benötigt wurden. Das ab-
zuformende Modell, das zur besseren Entformung mit einer
Hartwachsemlusion behandelt worden ist, wurde anschlies-
send mit 2 Grundschichten versehen. Dazu wurden die 5 kg
20 der abgestellten Hartgipsmischung mit 1,35 l Wasser in-
tensiv vermischt. Von der streichfähigen Masse wurde auf
das Modell zunächst eine dünne Schicht aufgepinselt.
Nachdem die Schicht oberflächlich matt zu werden begann,
wurde mit der gleichen Masse eine zweite ca. 5 mm dicke
25 Schicht aufgetragen. Unmittelbar danach erfolgte das
Anmischen der Glasfaserschnitzel enthaltenden Gipsmischung
mit 2,5 l Wasser. Die entstandene Paste wurde naß in naß,
d.h. vor dem Abbinden der bereits aufgetragenen Grund-
schichten in einer Dicke von ca. 15 mm aufgebracht.
30 Der Arbeitsvorgang am Modell war nach ca. 25 Minuten be-
endet. Die Entformung konnte bereits nach 120 Minuten
durchgeführt werden. Folgende Endfestigkeiten wurden
gemessen:

Biegezugfestigkeit	19,5 N/mm ²
Druckfestigkeit	56 N/mm ²

Die Abbindeexpansion lag bei 0,025 %.

Beispiel 2

5 10,5 kg feinkristallines alpha-Halbhydrat mit einer mittleren Korngröße von ca. 25 µm und 4,5 kg Zement (Dyckerhoff weiß) wurden zur Einstellung der notwendigen Verarbeitungszeit von mindestens 30 Minuten mit

10 90 g Verzögerer (Calciumsalz einer N-Polyoxymethylen-Aminosäure)

500 g Kaliumsulfat (Expansionssteuerung) sowie mit

15 g Plastifizierer in Form von Methylcellulose

in einem Schneckenmischer 30 Minuten homogen gemischt.

15 Von dieser Mischung wurden wie im Beispiel 1 5 kg entnommen und die restlichen 10 kg mit 0,3 kg Glasfaser-schnitzeln versetzt und ebenfalls homogen gemischt. Die Weiterverarbeitung erfolgte analog der Arbeitsweise wie im Beispiel 1. Auch hier war der gesamte Arbeitsvorgang nach etwa 25 Minuten beendet. Die Entformung konnte nach
20 120 Minuten durchgeführt werden. Folgende Endfestigkeiten wurden gemessen:

Biegezugfestigkeit	19 N/mm ²
Druckfestigkeit	62,5 N/mm ²

Die Abbindeexpansion lag bei 0,005 %.

25 Beispiel 3

10,5 kg Zement (Dyckerhoff weiß) und 4,5 kg feinkristallines alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat mit einer mittleren Korngröße von ca. 25 µm wurden zur Einstellung der notwendigen Verarbeitungszeit von mindestens 30 Minuten mit

- 50 g Verzögerer (Calciumsalz einer N-Polyoxymethylen-Aminosäure)
500 g Kaliumsulfat (Expansionssteuerung) sowie mit
15 g Plastifizierer in Form von Methylcellulose
5 in einem Schneckenmischer 30 Minuten homogen gemischt.

Von dieser Mischung wurden wie im Beispiel 1 zunächst
5 kg entnommen und die restlichen 10,5 kg mit 0,3 kg Glas-
faserschnitzeln von 6 mm Länge und maximal 0,5 mm Breite
10 Minuten gemischt. Die Weiterverarbeitung dieses Mate-
rials erfolgte wie in Beispiel 1. Der gesamte Arbeits-
vorgang war nach 25 Minuten beendet. Die Entformung
konnte nach 12 Stunden durchgeführt werden. Folgende
Endfestigkeiten wurden gemessen:

	Biegezugfestigkeit	18 N/mm ²
15	Druckfestigkeit	75 N/mm ²

Die Abbindeexpansion lag bei 0.

Beispiel 4

- 10 kg feinkristallines alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat
mit einer mittleren Korngröße von ca. 25 µm wurden zur
20 Einstellung der notwendigen Verarbeitungszeit von min-
destens 30 Minuten mit
150 g Verzögerer (Calciumsalz einer N-Polyoxymethylen-
Aminosäure)
750 g Kaliumsulfat (Expansionssteuerung) sowie mit
25 15 g Plastifizierer in Form von Methylcellulose und
zur pH-Wertsregulierung auf pH 7 - 8 mit
12 g Weißkalk sowie unter Zusatz von
0,3 kg Glasfaserschnitzeln von 6 mm Länge und maximal
0,5 mm Breite
30 in einem Schneckenmischer 30 Minuten homogen gemischt.

Auf das abzuformende Modell wurde nach sorgfältigem Auftragen des Trennmittels eine 1 mm dicke Epoxid-Oberflächenharzschicht aufgetragen. Auf die angelier- te, noch klebrige Epoxidharz-Oberfläche wurde eine
5 2., ebenfalls 1 mm dicke Schicht des selben Harzes aufgebracht. Nach dem Auftragen der zweiten Harz- schicht wurde die eingangs vorbereitete Pulvermischung von 11 kg mit 2,5 l Wasser angeteigt. Diese knetbare Masse wurde auf die zweite Harzschicht naß in naß auf-
10 getragen bis eine Dicke von 10 - 15 mm erreicht war. Der gesamte Arbeitsvorgang war nach etwa 35 Minuten beendet. Die Gipsüberformung konnte nach Erwärmung auf 40°C nach 4 Stunden abgehoben werden. Folgende Endfestigkeiten wurden gemessen:

15 Biegezugfestigkeit 18,0 N/mm²
 Druckfestigkeit 57,2 N/mm²

Die Abbindeexpansion lag bei 0,03%.

Beispiel 5

Herstellen der Pulvermischung wie im Beispiel 2 mit
20 3% Glasfaserzusatz. Epoxidharzbeschichtungen wie im Beispiel 4, danach Aufbringen der angeteigten Gips- masse wie im Beispiel 4. Der gesamte Arbeitsvorgang war nach 35 Min. beendet. Die Entformung konnte nach ca. 120 Min. durchgeführt werden. Folgende Endfestig-
25 keiten wurden gemessen:

 Biegezugfestigkeit 17,6 N/mm²
 Druckfestigkeit 54,1 N/mm²

Die Abbindeexpansion lag bei 0,015%.

Beispiel 6

30 Herstellen der Pulvermischung wie im Beispiel 3. Auf- bringen der Epoxidharzbeschichtungen wie im Beispiel 4. Anteigung der Gipsmischung wie im Beispiel 3 und

Beschichtung. Der gesamte Arbeitsvorgang war nach 35 Min. beendet. Die Entformung konnte nach ca. 12 Stunden durchgeführt werden. Folgende Endfestigkeiten wurden gemessen:

5	Biegezugfestigkeit	17 N/mm ²
.	Druckfestigkeit	64 N/mm ²

Die Abbindeexpansion lag bei 0,01%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formen, Modellen und Werkzeugen auf Hartgips- und/oder Zementbasis, dadurch gekennzeichnet, daß auf das abzuformende, mit einem Trennmittel versehene Modell mindestens eine Grundschicht aus einem Bindemittel aufgetragen wird, auf die im Naß-in-Naß-Verfahren eine glasfaserverstärkte Formmasse, bestehend aus 95 bis 0 Gew.% alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat, 0 bis 95 Gew.% Zement, 0,5 bis 8 Gew.% Glasfasern und 0,5 bis 4 Gew.% Stellmittel, bezogen auf das Trockengewicht, sowie Wasser, aufgebracht wird, und daß das gebildete Laminat nach Abbindung entformt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Modell 2 Grundschichten aus dem gleichen Bindemittel im Naß-in-Naß-Verfahren aufgetragen werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundschicht ein Bindemittel, bestehend aus 99,5 bis 0 Gew.% alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat, 0 bis 99,5 Gew.% Zement und 0,5 bis 4 Gew.% Stellmittel, bezogen auf das Trockengewicht, sowie Wasser aufgestrichen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bindemittel aufgestrichen wird, dessen Wassergehalt 26 bis 31 Gew.%, bezogen auf das trockene Bindemittel, beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die glasfaserverstärkte Formmasse unmittelbar vor Abbindeende der Grundschrift auf die Grundschrift aufgebracht wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die glasfaserverstärkte Formmasse nach Abbindeende der Grundschrift auf die mit einem Haftvermittler versehene Grundschrift im Naß-in-Naß-Verfahren aufgebracht wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formmasse aufgebracht wird, deren Wassergehalt zwischen 20 und 28 Gew.%, insbesondere zwischen 22 und 26 Gew.%, bezogen auf die trockene Mischung, liegt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formmasse aufgebracht wird, deren Gehalt an alpha-Calciumsulfat-Halbhydrat 90 bis 10 Gew.% und an Zement 0 bis 80 Gew.% beträgt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1,2, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bindemittel, bestehend aus Epoxid-Oberflächenharz und Härter, aufgestrichen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die glasfaserverstärkte Formmasse auf die mit einem Haftvermittler versehene Grundschrift im Naß-in-Naß-Verfahren aufgebracht wird.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein alpha-Calciumsulfat-Halhydrat und/oder ein Zement mit einer mittleren Korngröße von 15 bis 30 μm eingesetzt wird.
12. Formen, Modelle und Werkzeuge, hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 11.
13. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 11 hergestellten Formen, Modellen und Werkzeugen in der Auto-, Flugzeug- und Schiffsbauindustrie sowie im Sanitärbereich.