

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2014 (24.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/202042 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B22C 1/02 (2006.01) *B22C 1/18* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE2014/000306
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
17. Juni 2014 (17.06.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2013 106 276.8 17. Juni 2013 (17.06.2013) DE
- (71) **Anmelder:** ASK CHEMICALS GMBH [DE/—];
Reisholzstrasse 16-18, 40721 Hilden (DE).
- (72) **Erfinder:** DETERS, Heinz; Scheidtstrasse 5, 40239
Düsseldorf (DE). LINCKE, Hannes; Adamsstrasse 40,
51063 Köln (DE). RESCH, Ronja; Löher Strasse 19,
42553 Velbert (DE).
- (74) **Anwalt:** SCHUPFNER, Georg U.; Müller Schupfner &
Partner, Schellerdamm 19, 21079 Hamburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2014/202042 A1

(54) **Title:** LITHIUM-CONTAINING MOLDING MATERIAL MIXTURE BASED ON AN INORGANIC BINDER FOR PRODUCING MOLDS AND CORES FOR METAL CASTING

(54) **Bezeichnung :** LITHIUMHALTIGE FORMSTOFFMISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES ANORGANISCHEN BINDEMITTELS ZUR HERSTELLUNG VON FORMEN UND KERNEN FÜR DEN METALLGUSS

(57) **Abstract:** The invention relates to lithium-containing molding material mixtures comprising a refractory main molding material, an inorganic binder, and amorphous silicon dioxide as an additive in the production of molds and cores for metal casting. The invention further relates to a method for producing molds and cores using the molding material mixtures and to molds and cores produced according to the method.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind lithiumhaltige Formstoffmischungen umfassend einen feuerfesten Formgrundstoff, ein anorganisches Bindemittel und amorphes Siliciumdioxid als Additiv zur Herstellung von Formen und Kernen für den Metallguss. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formen und Kernen unter Verwendung der Formstoffmischungen und Formen und Kerne hergestellt nach dem Verfahren.

Lithiumhaltige Formstoffmischungen auf der Basis eines anorganischen Bindemittels zur Herstellung von Formen und Kernen für den Metallguss

Die Erfindung betrifft Formstoffmischungen auf der Basis von anorganischen Bindemitteln zur Herstellung von Formen und Kernen für den Metallguss, umfassend zumindest einen feuerfesten Formgrundstoff, eine oder mehrere Lithium-Verbindungen, zumindest Wasserglas als anorganisches Bindemittel und amorphes Siliciumdioxid als Additiv. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Komponentensystem zur Herstellung der Formstoffmischungen, ein lithiumhaltiges anorganisches Bindemittel sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formen und Kernen unter Verwendung der Formstoffmischungen und Formen und Kerne hergestellt nach dem Verfahren.

Stand der Technik

Gießformen setzen sich im Wesentlichen aus Formen oder Formen und Kernen zusammen, welche die Negativformen des herzustellenden Gussstücks darstellen. Diese Kerne und Formen bestehen dabei aus einem feuerfesten Material, beispielsweise Quarzsand, und einem geeigneten Bindemittel, das der Gießform nach der Entnahme aus dem Formwerkzeug eine ausreichende mechanische Festigkeit verleiht. Der feuerfeste Formgrundstoff liegt bevorzugt in einer rieselfähigen Form vor, so dass er in eine geeignete Hohlform eingefüllt und dort verdichtet werden kann. Durch das Bindemittel wird ein fester Zusammenhalt zwischen den Partikeln des Formgrundstoffs erzeugt, so dass die Gießform die erforderliche mechanische Stabilität erhält.

Gießformen müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Beim Gießvorgang selbst müssen sie zunächst eine ausreichende Festigkeit und Temperaturbeständigkeit aufweisen, um das flüssige Metall in den aus einem oder mehreren Gieß(teil)formen gebildeten Hohlraum aufnehmen zu können. Nach Beginn des Erstarrungsvorgangs wird die mechanische Stabilität des Gussstücks durch eine erstarrte Metallschicht gewährleistet, die sich entlang der Wände der Gießform ausbildet.

35

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. Im Idealfall zerfällt die Gießform wieder zu einem feinen Sand, der sich mühelos vom Gussstück entfernen lässt.

Da Gießformen während des Gießvorgangs sehr hohen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, können an der Kontaktfläche zwischen flüssigem Metall und Gießform Fehler entstehen, beispielsweise indem die Gießform reißt oder indem flüssiges Metall in das Gefüge der Gießform eindringt. Meist werden daher diejenigen Flächen der Gießform, die mit dem flüssigen Metall in Berührung gelangen, mit einer schützenden Beschichtung versehen, die auch als Schlichte bezeichnet wird.

Durch diese Beschichtungen kann also die Oberfläche der Gießform modifiziert und auf die Eigenschaften des zu verarbeitenden Metalls abgestimmt werden. So kann durch die Schlichte das Aussehen des Gussstücks verbessert werden, indem eine glatte Oberfläche erzeugt wird, da durch die Schlichte Unregelmäßigkeiten ausgeglichen werden, die durch die Größe der Körner des Formstoffs verursacht werden. Beim Eisen- und Stahlguss bilden sich gelegentlich an der Oberfläche des Gussstücks Fehler aus, wie eine narbige, raue oder vererzte Oberfläche, Abplatzungen, Grübchen, Löcher oder Pinholes oder es bilden sich weiße oder schwarze Beläge aus.

Treten die oben beschriebenen Fehler auf, ist eine aufwändige Nachbearbeitung der Oberfläche des Gussstücks erforderlich, um die gewünschten Oberflächeneigenschaften zu erreichen. Dies erfordert zusätzliche Arbeitsschritte und damit ein Absinken der Produktivität bzw. ein Ansteigen der Kosten. Treten die Fehler an Flächen des Gussstücks auf, die schlecht oder überhaupt nicht zugänglich sind, kann dies auch zu einem Verlust des Gussstücks führen.

Weiter kann die Schlichte das Gussstück metallurgisch beeinflussen, indem beispielsweise über die Schlichte selektiv an der Oberfläche des Gussstücks Zusätze in das Gussstück übertragen werden, welche die Oberflächeneigenschaften des Gussstücks verbessern.

Ferner bilden die Schichten eine Schicht, welche die Gießform beim Gießen vom flüssigen Metall chemisch isoliert. Dadurch wird jegliche Haftung zwischen Gussstück und Gießform verhindert, sodass sich das Gussstück ohne Schwierigkeiten aus der Gießform entfernen lässt. Die Schlichte kann aber auch
5 dazu genutzt werden, die Wärmeübertragung zwischen flüssigem Metall und Gießform gezielt zu steuern, um beispielsweise durch die Abkühlungsrate die Ausbildung eines bestimmten Metallgefüges zu bewirken.

Eine Schlichte besteht meist aus einem anorganischen feuerfesten Stoff und
10 einem Bindemittel, die in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser oder Alkohol, gelöst oder aufgeschlämmt sind. Nach Möglichkeit möchte man auf die Anwendung von alkoholhaltigen Schichten verzichten und stattdessen wässrige Systeme verwenden, da im Zuge des Trocknungsprozesses die organischen Lösungsmittel Emissionen verursachen.

15 Zur Herstellung von Formen 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 solche Verfahren, welche im Wesentlichen ohne Erhitzen des zur Kernherstellung
20 verwendeten Formwerkzeugs durchgeführt werden, i.d.R. bei Raumtemperatur oder bei einer durch eine etwaige Reaktion verursachten Temperatur. Die Aushärtung erfolgt beispielsweise dadurch, dass ein Gas durch die zu härtende Formstoffmischung geleitet wird und dabei eine chemische Reaktion auslöst. Bei heißen Verfahren wird die Formstoffmischung nach der Formgebung z.B. durch
25 das erwärmte Formwerkzeug auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt, um das im Bindemittel enthaltene Lösemittel auszutreiben und/oder um eine chemische Reaktion zu initiieren, durch welche das Bindemittel ausgehärtet wird.

Auf Grund ihrer technischen Eigenschaften haben organische Bindemittel in
30 wirtschaftlicher Hinsicht z.Zt. die größere Bedeutung am Markt. Unabhängig von ihrer Zusammensetzung besitzen sie jedoch den Nachteil, dass sie sich beim Abguss zersetzen und dabei z.T. erhebliche Mengen an Schadstoffen wie z.B. Benzol, Toluol und Xylol emittieren. Außerdem führt der Abguss organischer Bindemittel in aller Regel zu Geruchs- und Qualmbelästigungen. Bei einigen
35 Systemen treten unerwünschte Emissionen sogar schon bei der Herstellung und/oder der Lagerung der Gießformen auf. Auch wenn die Emissionen durch die Bindemittelentwicklungen im Laufe der Jahre reduziert werden konnten, völlig vermeiden lassen sie sich bei organischen Bindemitteln nicht.

Aus diesem Grund hat sich in den letzten Jahren die Forschungs- und Entwicklungstätigkeit wieder den anorganischen Bindemitteln zugewandt, um diese und die Produkteigenschaften der so hergestellten Formen und Kerne weiter zu verbessern.

5

Anorganische Bindemittel sind schon seit langem bekannt, insbesondere solche auf der Basis von Wassergläsern. Ihre weiteste Verbreitung fanden sie in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts, mit dem Aufkommen der modernen organischen Bindemittel verloren sie jedoch rasch an Bedeutung. Zur Aushärtung der Wassergläser stehen drei verschiedene Verfahren zur Verfügung:

10

- Durchleiten eines Gases, z.B. CO₂, Luft oder eine Kombination aus beiden
- Zugabe von flüssigen oder festen Härtern, z.B. Ester, und
- thermische Aushärtung, z.B. im Hot Box-Verfahren oder durch Mikrowellen-Behandlung.

15

Mit der thermischen Aushärtung von Wasserglas befasst sich z.B. die US 5,474,606, in welcher ein aus Alkaliwasserglas und Aluminiumsilikat bestehendes Bindemittelsystem beschrieben wird.

20

Die Verwendung von anorganischen Bindersystemen ist jedoch häufig mit anderen Nachteilen verbunden, die im Einzelnen in den nachfolgenden Ausführungen beschrieben werden.

25

Ein Nachteil anorganischer Bindemittel ist, dass die aus ihnen hergestellten Gießformen relativ geringe Festigkeiten aufweisen. Dies tritt besonders deutlich unmittelbar nach der Entnahme der Gießform aus dem Werkzeug zutage. Die Festigkeiten zu diesem Zeitpunkt, die auch als Heißfestigkeiten bezeichnet werden, sind aber besonders wichtig für die Produktion komplizierter und/oder dünnwandiger Formteile und deren sichere Handhabung. Aber auch die Kaltfestigkeit, das ist die Festigkeit nach vollständiger Aushärtung der Gießform, ist ein wichtiges Kriterium, damit das gewünschte Gusstück mit der erforderlichen Maßgenauigkeit hergestellt werden kann.

30

35

Des Weiteren wirkt sich die vergleichsweise hohe Viskosität anorganischer im Vergleich zu organischen Bindemitteln nachteilig auf ihre Anwendung in der automatisierten Serienproduktion von Gussteilen aus.

Da mit einer höheren Viskosität eine verminderte Fließfähigkeit der Formstoffmischung einhergeht, können filigrane Hohlformen, wie sie z.B. für die Herstellung von komplizierten und/oder dünnwandigen Formteilen benötigt werden, nicht ausreichend verdichtet werden.

5

Ein weiterer wesentlicher Nachteil anorganischer Bindemittel ist ihre vergleichsweise geringe Lagerstabilität bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Der Feuchtegehalt der Luft wird dabei prozentual für eine bestimmte Temperatur durch die relative Luftfeuchtigkeit bzw. in g/m^3 durch die absolute Luftfeuchtigkeit angegeben. Die Lagerstabilität von Gießformen, die durch Heißaushärtung und unter Verwendung anorganischer Bindemittel hergestellt wurden, nimmt insbesondere bei einer absoluten Luftfeuchtigkeit von 10 g/m^3 deutlich ab, was sich durch eine verstärkte Abnahme der Festigkeiten der, insbesondere durch Heißaushärtung hergestellten, Gießformen während der Lagerung bemerkbar macht. Dieser Effekt ist insbesondere im Falle der Heißaushärtung auf eine Rückreaktion der Polykondensation mit dem Wasser der Luft zurückzuführen, die zu einem Erweichen der Binderbrücken führt.

Der Festigkeitsabfall bei derartigen Lagerbedingungen ist bisweilen mit dem Auftreten von sogenannten Lagerrissen verbunden. Durch die Abnahme der Festigkeit wird das Gefüge der Gießform geschwächt, was stellenweise in Bereichen hoher mechanischer Spannung zu einem leichten Aufreißen der Gießform führen kann.

Neben der Lagerstabilität bei erhöhter Luftfeuchtigkeit besitzen Kerne, die unter Verwendung eines anorganischen Bindemittels heiß ausgehärtet wurden, eine im Vergleich zu organischen Bindemitteln geringe Beständigkeit gegenüber Formstoffüberzügen auf Wasserbasis wie z.B. Schichten. Das heißt, dass ihre Festigkeiten durch die Beschichtung z.B. mit einer wässrigen Schichte stark abfallen und sich dieses Verfahren in der Praxis nur schwierig umsetzen lässt.

Die EP 1802409 B1 offenbart, dass sich höhere Festigkeiten und eine verbesserte Lagerstabilität durch die Verwendung eines feuerfesten Formgrundstoffs, eines auf Wasserglas basierten Bindemittels sowie ein Anteil eines teilchenförmigen amorphen Siliziumdioxids realisieren lassen. Als Aushärtungsmethode wird dabei insbesondere die Heißaushärtung näher beschrieben. Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Lagerstabilität ist die Verwendung von Organosilizium-Verbindungen, wie es z.B. in US 6017978 dargelegt ist.

Wie Owusu berichtet, stellt die Lagerstabilität anorganischer Bindemittel insbesondere bei der Heißaushärtung ein Problem dar, während Gießformen, die durch CO_2 ausgehärtet wurden, deutlich resistenter gegenüber erhöhter Luftfeuchtigkeit sind (Owusu, AFS Transactions, Vol. 88 , 1980 , S. 601-608).
5 Owusu offenbart, dass die Lagerstabilität durch den Zusatz anorganischer Additive wie z.B. Li_2CO_3 oder ZnCO_3 erhöht werden kann. Dabei geht Owusu davon aus, dass die Schwerlöslichkeit dieser Additive und die hohen Hydratationszahlen der enthaltenen Kationen einen positiven Einfluss auf die Stabilität des Silikat-Gels und damit auf die Lagerstabilität des Wasserglasbindemittels haben. Die
10 Lagerstabilität durch Veränderung der Zusammensetzung des flüssigen anorganischen Bindemittels zu verbessern, wird in dieser Veröffentlichung jedoch nicht untersucht.

Die Verbesserung der Feuchtebeständigkeit von Wasserglas-Bindemitteln wird in
15 der DE 2652421 A1 und der US 4347890 beschrieben. Die DE 2652421 A1 geht dabei insbesondere auf verschiedene Verfahren zur Herstellung lithiumhaltiger Bindemittel auf Basis von wässrigen Alkalisilikat-Lösungen ein. Die in der DE 2652421 A1 beschriebenen Bindemittel werden durch ein Gewichtsverhältnis Na_2O und/oder $\text{K}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ im Bereich von 0,80 - 0,99 : 0,01 - 0,20 : 2,5 - 4,5
20 gekennzeichnet, was einem Stoffmengenverhältnis $\text{Li}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$ von 0,02 - 0,44 und einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ von 1,8 - 8,5 entspricht. Dabei wird mit $[\text{M}_2\text{O}]$ die Summe der Stoffmengen der Alkalioxide bezeichnet. Die dort beschriebenen Bindemittel besitzen eine verbesserte Wasserfestigkeit, d.h. sie neigen weniger zur Aufnahme von Wasser aus der Atmosphäre, wie durch
25 gravimetrische Untersuchungen gezeigt werden konnte. Obwohl die Fertigung von Gießereiformen als mögliche Anwendung angegeben wird, werden keine Angaben zu den Festigkeiten der hergestellten Formen, geschweige denn zu ihrer Lagerstabilität gemacht.

30 Die US 4347890 beschreibt eine Methode zur Herstellung eines anorganischen Bindemittels, bestehend aus einer wässrigen Natrium-Silikat-Lösung und einer Lösung einer Lithium-Verbindung, wobei hier insbesondere Lithiumhydroxid und Lithiumsilikat bevorzugt werden. Die Lithium-Verbindung wird hinzugegeben, um die Feuchtestabilität des Bindemittels zu erhöhen. Das Alkalisilikat-Bindemittel
35 nach der US 4347890 weist dabei ein Stoffmengenverhältnis $\text{Li}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$ ($\text{M}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) von 0,05 - 0,44 auf.

Probleme des Stands der Technik und Aufgabenstellung

Die bisher bekannten anorganischen Bindemittelsysteme für Gießereizwecke weisen noch Raum für Verbesserungen auf. Vor allem ist es wünschenswert, ein
5 anorganisches Bindemittelsystem zu entwickeln, welches:

a) die Herstellung von Gießformen ermöglicht, die auch bei erhöhter Luftfeuchtigkeit lagerstabil sind. Eine ausreichende Lagerstabilität ist insbesondere wünschenswert, um Gießformen nach ihrer Herstellung für
10 längere Zeit lagern zu können und so das Prozessfenster des Fertigungsprozesses zu verlängern.

b) ein entsprechendes Festigkeitsniveau erreicht, welches im automatisierten Fertigungsprozess nötig ist, insbesondere eine ausreichende Heißfestigkeit bzw. Kaltfestigkeit.

c) mit einem Formgrundstoff eine gute fließfähige Formstoffmischung ergibt, so dass auch Gießformen mit komplexer Geometrie ermöglicht werden können. Da die Fließfähigkeit der Formstoffmischung unmittelbar von der Viskosität des Bindemittels abhängt, muss diese weitestgehend verringert
15 werden.

d) die Herstellung von Gießformen mit einer verbesserten Beständigkeit der hergestellten Kerne gegenüber Formstoffüberzügen mit einem Wassergehalt an der Trägerflüssigkeit von mindestens 50 Gew%. Dabei ist die Trägerflüssigkeit der Bestandteil des Formstoffüberzugs, der bei 160°C und Normaldruck (1013 mbar) verdampfbar ist. Da derartige Formstoffüberzüge auf Wasserbasis aus ökologischer Sicht und aus
20 Gründen der Arbeitssicherheit zu bevorzugen sind, ist es erstrebenswert sie auch für Gießformen zu verwenden, die mit anorganischen Bindemitteln hergestellt wurden.

e) mit geringen Kosten für die Gießereien verbunden ist, da das Bindemittel lediglich für den einmaligen Gebrauch bestimmt ist. Insbesondere der Lithiumanteil am Bindemittel muss gering gewählt werden, da sich Lithium-
25 Verbindungen wegen der erhöhten Nachfrage in jüngerer Zeit deutlich verteuert haben.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Formstoffmischung bzw. ein
35 Bindemittel zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung zur Verfügung zu stellen, welche die oben beschriebenen Anforderungen (a) bis (e) erfüllen.

Zusammenfassung der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch Formstoffmischungen, Bindemittel bzw. das Verfahren zur Herstellung von Gießformen und Kernen mit den Merkmalen der jeweiligen unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche oder werden nachstehend beschrieben.

Überraschend wurde gefunden, dass durch die Verwendung einer lithiumhaltigen Formstoffmischung, die auf einem anorganischen Bindemittel basiert, welches ein definiertes Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$) und ein definiertes molares Verhältnis $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ jeweils gemäß nachfolgender Definition besitzt, die oben beschriebenen Aufgaben deutlich besser gelöst werden.

Insbesondere zeichnet sich die erfindungsgemäße Formstoffmischung dadurch aus, dass die aus ihr hergestellten Gießformen eine erhöhte Lagerstabilität bei einem gleichzeitig hohen Festigkeitsniveau aufweisen. Gleichzeitig sind die mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellten Gießformen stabiler gegenüber Formstoffüberzügen auf Wasserbasis, d.h. Formstoffüberzüge mit einem Wassergehalt an der Trägerflüssigkeit von mindestens 50 Gew%. Diese positiven Eigenschaften gehen mit einer geringeren Viskosität des Bindemittels und damit einer verbesserten Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung einher. Überraschend ist, dass diese Vorteile nur erreicht werden können, wenn das molare Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ und das molare Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ innerhalb bestimmter, wohl definierter Grenzen liegt und gleichzeitig amorphes partikuläres Siliziumdioxid der Formstoffmischung zugesetzt wird.

Im Vergleich zum Stand der Technik ermöglichen die erfindungsgemäßen Formstoffmischungen den Gießereien, Gießformen mit einer ausreichenden Lagerstabilität und einer erhöhten Stabilität gegenüber Formstoffüberzügen auf Wasserbasis herzustellen, ohne Nachteile bei deren Festigkeiten bzw. bei der Fließfähigkeit der Formstoffmischung in Kauf zu nehmen.

Die erfindungsgemäße Formstoffmischung weist auf:

- einen feuerfesten Formgrundstoff; und
- partikuläres amorphes SiO_2 und
- Wasserglas als anorganisches Bindemittel
- eine oder mehrere Lithiumverbindungen,

wobei das molare Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ in der Formstoffmischung 0,030 bis 0,17, vorzugsweise 0,035 bis 0,16 und besonders bevorzugt 0,040 bis 0,14, und das molare Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ 1,9 bis 2,47, vorzugsweise 1,95 bis 2,40 und besonders bevorzugt 2 bis 2,30 beträgt.

Nach der vorliegenden Erfindung haben $[\text{SiO}_2]$, $[\text{M}_2\text{O}]$ und $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ stets die folgende Bedeutung:

$[\text{M}_2\text{O}]$ die Stoffmenge in Mol an Alkalimetall M, berechnet als M_2O , wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate, Alkalimetalloxide und Alkalimetallhydroxide, einschließlich deren Hydrate, wobei Li als Teil von M ohne einen Wirksamkeitsfaktor eingeht.

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ die Stoffmenge in Mol an Li, berechnet als Li_2O , wobei für $[\text{Li}_2\text{O}]$ abschließend nur folgende Verbindungen eingehen: amorphe Lithiumsilikate, Lithiumoxide und Lithiumhydroxid, einschließlich deren Hydrate, nach nachfolgendem Schema unter Berücksichtigung von Wirksamkeitsfaktoren.

$[\text{SiO}_2]$ die Stoffmenge in Mol an Si, berechnet als SiO_2 , wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate.

Die erfindungsgemäße Formstoffmischung zur Herstellung von Gießformen für die Metallverarbeitung ist vorzugsweise nach einer Ausführungsform durch Zusammenbringen zumindest folgender drei separat voneinander vorliegender Komponenten herstellbar:

- Komponente (F) umfasst einem feuerfesten Formgrundstoff und kein Wasserglas;
- Komponente (B) umfasst ein Wasserglas als anorganisches Bindemittel und kein zugesetztes partikuläres amorphes SiO_2 ;
- Komponente (A) umfasst partikuläres amorphes SiO_2 als Additiv-Komponente sowie ggfs. eine oder mehrere Lithiumverbindungen als Feststoff und kein Wasserglas.

Die Komponente (A) wird Additiv genannt. Nach dieser Ausführungsform der Erfindung weist die Komponente (B) einschließlich der Komponente (A) ein molares Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 0,030 bis 0,17, vorzugsweise 0,035 bis 0,16 und besonders bevorzugt 0,040 bis 0,14 sowie ein molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 1,9 bis 2,47, vorzugsweise 1,95 bis 2,40 und besonders bevorzugt von 2 bis 2,30 auf.

Überraschend wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäße Wirksamkeit der Lithium-Verbindungen von der Art und Weise abhängt, in der die verwendeten Lithium-Verbindungen eingesetzt werden, die obigen Verbindungen insofern eine unterschiedliche Wirksamkeit aufweisen. Diesem Sachverhalt wird durch Definition eines Aktivgehalts $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ Rechnung getragen, der den Lithiumgehalt über die Definition der wirksamen Verbindungen hinaus wie folgt über nachgenannte Wirksamkeitsfaktoren definiert (Schema):

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] = 1 * \text{ amorphe Lithiumsilikate, die über die Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben werden, berechnet als Mole Li}_2\text{O, +}$
 $1 * \text{ Lithiumoxid, das über die Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mole Li}_2\text{O, +}$
 $1 * \text{ Lithiumhydroxid, das über die Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mol Li}_2\text{O, +}$
 $0,33 * \text{ amorphe Lithiumsilikate, die nicht über das Bindemittel (B) hinzugegeben werden, berechnet als Mole Li}_2\text{O, +}$
 $0,33 * \text{ Lithiumoxid, das nicht über das Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mol Li}_2\text{O, +}$
 $0,33 * \text{ Lithiumhydroxid, das nicht über das Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mole Li}_2\text{O}$
 $(* = \text{ multipliziert),}$
 einschließlich deren Hydraten. 0,33 bzw. 1 ist jeweils der (molare) Wirksamkeitsfaktor.

Obige Definitionen für $[\text{M}_2\text{O}]$, $[\text{SiO}_2]$ und $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ gelten für alle Ausführungsformen und Kategorien der vorliegenden Erfindung, einschließlich z.B. der Definition für $[\text{K}_2\text{O}]/[\text{M}_2\text{O}]$.

Überraschend wurde festgestellt, dass bezogen auf den berechneten molaren $[\text{Li}_2\text{O}]$ - Gehalt dreimal so viel (molar) amorphe Lithiumsilikate, Lithiumoxid bzw. Lithiumhydroxid eingesetzt werden müssen, wenn diese Verbindungen über die Komponente Additiv hinzugegeben werden, verglichen mit der molaren Stoffmenge an amorphem Lithiumsilikat, Lithiumoxid oder Lithiumhydroxid, die über die Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben werden, worin sich diese in der Regel / vorzugsweise lösen.

Besonders bevorzugt wird/werden die Lithiumverbindung(en) vollständig in der Komponente anorganisches Bindemittel (B) gelöst. Eine solche Komponente (B) enthält Wasserglas als anorganisches Bindemittel und weist

- ein molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 1,9 bis 2,47, vorzugsweise 1,95 bis 2,40 und besonders bevorzugt von 2 bis 2,30 auf und
- ein molares Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 0,030 bis 0,17, vorzugsweise 0,035 bis 0,16 und besonders bevorzugt 0,040 bis 0,14, auf.

Die Komponente Additiv besteht aus einem oder mehreren Feststoffen, insbesondere in Form eines rieselfähigen Pulvers. Vorzugsweise liegen alle zu dem $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ -Gehalt beitragenden Lithiumverbindungen in der Komponente B vor.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Als feuerfester Formgrundstoff (nachfolgend kurz Formgrundstoff(e)) können die für die Herstellung von Gießformen üblichen Materialien verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Quarz-, Zirkon- oder Chromerzsand, Olivin, Vermiculit, Bauxit und Schamotte. Dabei ist es nicht notwendig, ausschließlich Neusande einzusetzen. Im Sinne einer Ressourcenschonung und zur Vermeidung von Deponiekosten ist es sogar vorteilhaft, einen möglichst hohen Anteil an regeneriertem Altsand zu verwenden.

Ein geeigneter Sand wird z.B. in der WO 2008/101668 A1 (= US 2010/173767 A1) beschrieben. Gleichfalls geeignet sind Regenerate, die durch Waschen und anschließende Trocknung erhalten werden. Einsetzbar sind auch durch rein mechanische Behandlung gewonnene Regenerate. In der Regel können die Regenerate mindestens ca. 70 Gew.% des Neusandes ersetzen, bevorzugt mindestens ca. 80 Gew.% und besonders bevorzugt mindestens ca. 90 Gew.%.

Der mittlere Durchmesser der Formgrundstoffe liegt in der Regel zwischen 100 µm und 600 µm, bevorzugt zwischen 120 µm und 550 µm und besonders bevorzugt zwischen 150 µm und 500 µm. Die Partikelgröße lässt sich z.B. durch Siebung nach DIN 66165 (Teil 2) bestimmen.

Weiter können als Formgrundstoffe auch künstliche Formstoffe verwendet werden, insbesondere als Zusatz zu obigen Formgrundstoffen aber auch als ausschließlicher Formgrundstoff, wie z.B. Glasperlen, Glasgranulat, die unter der Bezeichnung „Cerabeads“ bzw. „Carboaccucast“ bekannten kugelförmigen keramischen Formgrundstoffe oder Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln (sog. Microspheres). Solche Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln werden beispielsweise von der Omega Minerals Germany GmbH, Norderstedt, unter der Bezeichnung „Omega-Spheres“ in den Handel gebracht. Entsprechende Produkte sind auch bei der PQ Corporation (USA) unter der Bezeichnung „Extendospheres“ erhältlich.

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 der 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.

Es ist dabei 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 bei mindestens etwa 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt bei mindestens etwa 10 Gew.%, vorzugsweise bei mindestens etwa 15 Gew.%, besonders bevorzugt bei mindestens etwa 20 Gew.%, jeweils bezogen auf die gesamte Menge des feuerfesten Formgrundstoffes.

Als weiteren Bestandteil umfasst die erfindungsgemäße Formstoffmischung ein anorganisches Bindemittel auf der Basis von Alkalisilikat-Lösungen. Wässrige Lösungen von Alkalisilikaten, insbesondere Lithium-, Natrium- und Kaliumsilikaten, die auch als Wasserglas bezeichnet werden, finden auch in anderen Bereichen wie z.B. im Bauwesen Anwendung als Bindemittel.

Die Herstellung von Wasserglas erfolgt z.B. großindustriell durch Schmelzen von Quarzsand und Alkalicarbonaten bei Temperaturen von 1350°C bis 1500°C. Das Wasserglas fällt hierbei zunächst in Form eines stückigen Festglases an, das unter Anwendung von Temperatur und Druck in Wasser gelöst wird. Ein weiteres
5 Verfahren zur Herstellung von Wassergläsern stellt die direkte Auflösung von Quarzsand mit Natronlauge dar.

Die erhaltene Alkalisilikat-Lösung kann anschließend durch Hinzugabe von Alkalihydroxiden und/oder Alkalioxiden sowie deren Hydrate auf das gewünschte
10 molare Verhältnis $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ eingestellt werden. Des Weiteren kann die Zusammensetzung der Alkalisilikat-Lösung durch Auflösen von Alkalisilikaten mit einer anderen Zusammensetzung eingestellt werden. Neben Alkalisilikat-Lösungen bieten sich hierbei auch in fester Form vorliegende, wasserhaltige Alkalisilikate wie z.B. die Produktgruppen Kasolv, Britesil oder Pyramid der PQ
15 Corporation an.

Die Bindemittel können auch auf Wassergläsern basieren, die mehr als eins der genannten Alkali-Ionen enthalten. Weiterhin können die Wassergläser auch mehrwertige Ionen enthalten, wie z.B. Bor oder Aluminium (entsprechende
20 Wassergläser sind z.B. in der EP 2305603 A1 (= US 2012/196736 A1) beschrieben).

Das lithiumhaltige Bindemittel bzw. die lithiumhaltige Formstoffmischung wird durch Hinzugabe einer Lithiumverbindung, nämlich amorphes Lithiumsilikat, Li_2O
25 und/oder LiOH zu einem anorganischen Bindemittel hergestellt. Amorphes Lithiumsilikat, Li_2O und LiOH schließen hierbei auch deren Hydrate mit ein. Die Lithiumverbindung kann dabei sowohl pulverförmig als auch in einer wässrigen Lösung oder Suspension hinzugegeben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt das lithiumhaltige Bindemittel eine homogene Lösung der
30 oben beschriebenen Lithiumverbindungen in dem erfindungsgemäßen Bindemittel dar.

Des Weiteren kann die Zugabe der Lithiumverbindung auch ausschließlich über die Komponente (A), Additiv, zur Formstoffmischung erfolgen, jedoch ist es
35 bevorzugt, die Lithiumverbindung zumindest teilweise, vorzugsweise ausschließlich, über die Komponente (B), anorganisches Bindemittel, hinzuzugeben.

Überraschend wurde gefunden, dass mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung Gießformen mit einer deutlich verbesserten Lagerstabilität sowie einer erhöhten Stabilität gegenüber Formstoffüberzügen auf Wasserbasis und nach wie vor hohen Sofort- und Kaltfestigkeiten, wie sie für die automatisierte Serienfertigung nötig sind, hergestellt werden können. Des Weiteren zeichnet sich die erfindungsgemäße Komponente (B) anorganisches Bindemittel gegenüber dem Stand der Technik durch eine niedrige Viskosität und damit hohen Fließfähigkeit der damit hergestellten Formstoffmischung aus.

Der erfindungsgemäße Effekt konnte jedoch nur beobachtet werden, wenn sowohl das molare Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ als auch das molare Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ innerhalb bestimmter Grenzen liegen und die oben genannten Lithiumverbindungen eingesetzt werden. Der positive Effekt des Lithiums auf die Feuchtestabilität von aus den erfindungsgemäßen Formstoffmischungen hergestellten Gießformen selbst bei geringen Konzentrationen ist nicht geklärt. Ohne an die Theorie gebunden zu sein, gehen die Erfinder davon aus, dass der kleine Ionen-Radius von Li^+ bei gleichbleibender Ladung einen stabilisierenden Effekt auf das Silikatgerüst hat.

Wie es für anorganische Bindemittel auf Basis von Alkalisilikaten üblich ist, wird die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Komponente anorganisches Bindemittel durch den Anteil an SiO_2 , K_2O , Na_2O , Li_2O und H_2O angegeben.

Das Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ der Formstoffmischung, der Komponenten anorganisches Bindemittel und Additiv oder des anorganischen Bindemittels alleine ist größer gleich 0,030, vorzugsweise größer gleich 0,035 und besonders bevorzugt größer gleich 0,040. Die oberen Grenzen liegen bei kleiner gleich 0,17, vorzugsweise kleiner gleich 0,16 und besonders bevorzugt kleiner gleich 0,14. Vorgenannte obere und untere Grenzwerte können beliebig kombiniert werden.

Gleichzeitig ist das molare Verhältnis $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ der Formstoffmischung, der Komponenten anorganisches Bindemittel und Additiv oder des anorganischen Bindemittels alleine größer gleich 1,9, bevorzugt größer gleich 1,95 und besonders bevorzugt größer gleich 2.

Die Obergrenze für das molare Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ liegt bei kleiner gleich 2,47, bevorzugt kleiner gleich 2,40 und besonders bevorzugt kleiner gleich 2,30. Vorgenannte obere und untere Grenzwerte können beliebig kombiniert werden.

5 Die anorganischen Bindemittel weisen bevorzugt einen Feststoffanteil größer gleich 20 Gew.%, bevorzugt größer gleich 25 Gew.%, besonders bevorzugt größer gleich 30 Gew.% und insbesondere bevorzugt größer gleich 33 Gew.% auf. Die oberen Grenzen für den Feststoffgehalt der bevorzugten Wassergläser liegen bei kleiner gleich 55 Gew.%, bevorzugt kleiner gleich 50 Gew.%, besonders bevorzugt
10 kleiner gleich 45 Gew.% und insbesondere bevorzugt kleiner gleich 42 Gew.%. Der Feststoffanteil ist dabei als der Gewichtsanteil von M_2O und SiO_2 definiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße anorganische Bindemittel sowohl amorphe Lithium- als auch Natrium- und
15 Kaliumsilikate. Kaliumhaltige Wassergläser weisen gegenüber reinen Natrium- bzw. gemischten Lithium-Natrium-Wassergläsern eine geringere Viskosität auf. Die nach der Erfindung besonders bevorzugten, gemischten Lithium-Natrium-Kalium-Wassergläser verbinden somit den Vorteil einer erhöhten Feuchtestabilität bei einem gleichzeitig hohen Festigkeitsniveau und einer weiteren Absenkung der
20 Viskosität. Niedrige Viskositätswerte sind insbesondere für die automatisierte Serienproduktion unerlässlich, um eine gute Fließfähigkeit der Formstoffmischung zu gewährleisten und so auch komplexe Kerengeometrien zu ermöglichen. Der Kaliumgehalt des erfindungsgemäßen anorganischen Bindemittels darf jedoch nicht zu hoch sein, da sich ein zu hoher Kaliumgehalt negativ auf die
25 Lagerstabilität der hergestellten Gießformen auswirkt.

Bevorzugt beträgt das molare $[\text{K}_2\text{O}]/[\text{M}_2\text{O}]$ - Verhältnis im anorganischen Bindemittel, insbesondere in der Komponente B, größer 0,03, besonders bevorzugt größer 0,06 und insbesondere bevorzugt größer 0,1. Für die
30 Obergrenze des Stoffmengenverhältnisses $[\text{K}_2\text{O}]/[\text{M}_2\text{O}]$ ergibt sich ein Wert von kleiner gleich 0,25, bevorzugt kleiner gleich 0,2 und besonders bevorzugt kleiner gleich 0,15. Vorgenannte obere und untere Grenzwerte können beliebig kombiniert werden. In die Berechnung von $[\text{K}_2\text{O}]$ fließen abschließend folgende Verbindungen ein: amorphe Kaliumsilikate, Kaliumoxide und Kaliumhydroxide,
35 einschließlich deren Hydrate.

- 5 Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden größer 0,5 Gew.%, vorzugsweise größer 0,75 Gew.% und besonders bevorzugt größer 1 Gew.% des erfindungsgemäßen Bindemittels eingesetzt. Die Obergrenzen liegen hierbei bei kleiner 5 Gew.%, vorzugsweise kleiner 4 Gew.% und besonders bevorzugt kleiner 3,5 Gew.%. Diese Angaben beziehen sich jeweils auf den Formgrundstoff. Die Gew.-%-Angabe bezieht sich dabei auf die anorganischen Bindemittel mit einem Feststoffanteil wie oben angegeben, d.h. die Gew.-%-Angabe schließt das Verdünnungsmittel ein.
- 10 Bezogen auf die Menge an Alkalisilikaten, berechnet als M_2O und SiO_2 , die mit dem erfindungsgemäßen anorganischen Bindemittel zum Formgrundstoff hinzugegeben werden, ohne Berücksichtigung des Verdünnungsmittels, beträgt die Menge des eingesetzten Bindemittels 0,2 bis 2,5 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.% relativ zum Formgrundstoff, wobei M_2O die oben angegebene Bedeutung
- 15 hat.
- In einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Bindemittel zusätzlich Alkaliborate enthalten. Alkaliborate als Bestandteile von Wasserglasbindemitteln werden z.B. in GB 1566417 offenbart, wo sie zur
- 20 Komplexierung von Kohlenhydraten dienen. Typische Zugabemengen der Alkaliborate liegen bei 0,5 Gew.% bis 5 Gew.%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.% und 4 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 1 Gew.% und 3 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels.
- 25 Der erfindungsgemäßen Formstoffmischung ist ein Anteil eines partikulären amorphen SiO_2 in Form der Additiv-Komponente zugesetzt, um das Festigkeitsniveau der mit solchen Formstoffmischungen hergestellten Gießformen zu erhöhen. Eine Steigerung der Festigkeiten der Gießformen, insbesondere die Steigerung der Heißfestigkeiten, kann im automatisierten Fertigungsprozess
- 30 vorteilhaft sein. Das teilchenförmige amorphe Siliziumdioxid hat eine Teilchengröße von vorzugsweise weniger als 300 μm , bevorzugt weniger als 200 μm , insbesondere bevorzugt weniger als 100 μm . Die Teilchengröße lässt sich durch Siebanalyse bestimmen. Der Siebrückstand des partikulären amorphen SiO_2 bei einem Durchgang durch ein Sieb mit 125 μm Maschenweite (120 mesh)
- 35 beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.%, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.%.

Die Bestimmung des Siebrückstands erfolgt dabei nach dem in der DIN 66165 (Teil 2) beschriebenen Maschinensiebverfahren, wobei zusätzlich ein Kettenring als Siebhilfe verwendet wird.

- 5 Das nach der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eingesetzte amorphe SiO_2 hat einen Wassergehalt von kleiner 15 Gew.%, insbesondere kleiner 5 Gew.% und besonders bevorzugt von kleiner 1 Gew.%. Insbesondere wird das amorphe SiO_2 als schüttfähiges Pulver eingesetzt.
- 10 Als amorphes SiO_2 können sowohl synthetisch hergestellte als auch natürlich vorkommende Kieselsäuren eingesetzt werden. Letztere, bekannt z.B. aus DE 102007045649, sind aber nicht bevorzugt, da sie i.d.R. nicht unerhebliche kristalline Anteile enthalten und deshalb als karzinogen eingestuft sind.
- 15 Unter *synthetisch* wird nicht natürlich vorkommendes amorphes SiO_2 verstanden, sondern die Herstellung umfasst eine (von Menschen veranlasste) chemische Reaktion, z.B. die Herstellung von Kieselsolen durch Ionenaustauschprozesse aus Alkalisilikatlösungen, die Ausfällung aus Alkalisilikatlösungen, die Flammhydrolyse von Siliciumtetrachlorid oder die Reduktion von Quarzsand mit Koks im
- 20 Lichtbogenofen bei der Herstellung von Ferrosilicium und Silicium. Das nach den beiden letztgenannten Verfahren hergestellte amorphe SiO_2 wird auch als pyrogenes SiO_2 bezeichnet.
- Gelegentlich wird unter synthetischem amorphem SiO_2 nur Fällungskieselsäure
- 25 (CAS-Nr. 112926-00-8) und flammhydrolytisch hergestelltes SiO_2 (Pyrogenic Silica, Fumed Silica, CAS-Nr. 112945-52-5) verstanden, während das bei der Ferrosilicium- bzw. Siliciumherstellung entstandene Produkt lediglich als amorphes SiO_2 (Silica Fume, Microsilica, CAS-Nr. 69012-64-12) bezeichnet wird. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird auch das bei der Ferrosilicium-
- 30 bzw. Siliciumherstellung entstandene Produkt als synthetisches amorphes SiO_2 verstanden.
- Bevorzugt eingesetzt werden Fällungskieselsäuren und pyrogenes, d.h. flammhydrolytisch oder im Lichtbogen hergestelltes SiO_2 . Insbesondere bevorzugt
- 35 eingesetzt werden durch thermische Zersetzung von ZrSiO_4 hergestelltes amorphes SiO_2 (siehe DE 102012020509) sowie durch Oxidation von metallischem Si mittels eines sauerstoffhaltigen Gases hergestelltes SiO_2 (siehe DE 102012020510).

Bevorzugt ist auch Quarzglaspulver (hauptsächlich amorphes SiO₂), das durch Schmelzen und rasches Wiederabkühlen aus kristallinem Quarz hergestellt wurde, so dass die Partikel kugelförmig und nicht splittrig vorliegen (siehe DE 102012020511). Die durchschnittliche Primärpartikelgröße des synthetischen amorphen Siliziumdioxids kann zwischen 0,05 µm und 10 µm, insbesondere zwischen 0,1 µm und 5 µm und besonders bevorzugt zwischen 0,1 µm und 2 µm betragen.

Die Primärpartikelgröße kann z.B. mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung (z.B. Horiba LA 950) bestimmt sowie durch Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen mit z.B. Nova NanoSEM 230 der Firma FEI) überprüft werden. Um Agglomerationen von Partikeln zu vermeiden, werden die Proben vor den Partikelgrößenmessungen in einem Ultraschallbad in Wasser dispergiert. Des Weiteren konnten mit Hilfe der REM-Aufnahmen Details der Primärpartikelform bis in die Größenordnung von 0,01 µm sichtbar gemacht werden. Die SiO₂-Proben wurden für die REM-Messungen in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend auf einem mit Kupferband beklebtem Aluminiumhalter aufgebracht, bevor das Wasser verdampft wurde.

Vorzugsweise beträgt die mittlere Primärpartikelgröße zwischen 0,05 µm und 10 µm, gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (z.B. Horiba LA 950) sowie ggf. überprüft durch Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen.

Des Weiteren wurde die spezifische Oberfläche des synthetisch amorphen Siliziumdioxids mithilfe von Gasadsorptionsmessungen (BET-Verfahren) nach DIN 66131 bestimmt. Die spezifische Oberfläche des synthetisch amorphen SiO₂ liegt vorzugsweise zwischen 1 und 35 m²/g, bevorzugt zwischen 1 und 17 m²/g und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 15 m²/g. Ggfs. können die Produkte auch gemischt werden, z.B. um gezielt Mischungen mit bestimmten Partikelgrößenverteilungen zu erhalten.

Je nach Herstellungsart und Produzent kann die Reinheit des amorphen SiO₂ stark variieren. Als geeignet haben sich Typen mit einem Gehalt von mindestens 85 Gew.% SiO₂ erwiesen, bevorzugt von mindestens 90 Gew.% und besonders bevorzugt von mindestens 95 Gew.%.

Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden zwischen 0,1 Gew.% und 2 Gew.% des teilchenförmigen amorphen SiO₂ eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.% und 1,8 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.% und 1,5 Gew.%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff.

5

Das Verhältnis von Wasserglas zu teilchenförmigen Metalloxid und insbesondere amorphem SiO₂ kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Dies bietet den Vorteil, die Anfangsfestigkeiten der Kerne, d.h. die Festigkeit unmittelbar nach der Entnahme aus dem Werkzeug, stark zu verbessern, ohne die Endfestigkeiten wesentlich zu beeinflussen. Dies ist vor allem im Leichtmetallguss von großem Interesse. Auf der einen Seite sind hohe Anfangsfestigkeiten erwünscht, um die Kerne nach ihrer Herstellung problemlos transportieren oder zu ganzen Kernpaketen zusammensetzen zu können, auf der anderen Seite sollten die Endfestigkeiten nicht zu hoch sein, um Schwierigkeiten beim Kernzerfall nach dem Abguss zu vermeiden, d.h. der Formgrundstoff sollte nach dem Gießen problemlos aus Hohlräumen der Gussform entfernt werden können.

10

15

20

Bezogen auf das Gewicht des Bindemittels (einschließlich Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel) ist das partikuläre amorphe SiO₂ in der Formstoffmischung vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt von 3 bis 55 Gew.% und insbesondere bevorzugt zwischen 4 bis 50 Gew.% enthalten.

25

30

Die Zugabe des amorphen SiO₂ kann gemäß EP 1802409 B1 sowohl vor als auch nach der Bindemittelgabe direkt zum Feuerfeststoff erfolgen, es kann aber auch, wie in EP 1884300 A1 (= US 2008/029240 A1) beschrieben, zuerst eine Vormischung des SiO₂ mit zumindest einem Teil des Bindemittels oder Natronlauge hergestellt und diese dann dem Feuerfeststoff zugemischt werden. Das/der ggf. noch vorhandene, nicht für die Vormischung verwendete Bindemittel bzw. Bindemittelanteil kann dem Feuerfeststoff vor oder nach der Zugabe der Vormischung oder zusammen mit dieser zugegeben werden.

35

In einer weiteren Ausführungsform kann der Additiv-Komponente Bariumsulfat zugesetzt sein, um die Oberfläche des Gussstücks weiter zu verbessern, insbesondere im Leichtmetallguss, wie dem Aluminiumguss. Das Bariumsulfat kann synthetisch hergestelltes als auch natürliches Bariumsulfat sein, d.h. in Form von Mineralien hinzugefügt sein, die Bariumsulfat enthalten, wie Schwerspat bzw. Baryt.

Dieses wie auch weitere Merkmale des geeigneten Bariumsulfats sowie der mit ihm hergestellten Formstoffmischung werden in der DE 102012104934 näher beschrieben und deren Offenbarungsgehalt wird insofern durch Bezugnahme auch zur Offenbarung des vorliegenden Schutzrechts gemacht.

5

In einer weiteren Ausführungsform kann die Additiv-Komponente der erfindungsgemäßen Formstoffmischung weiterhin zumindest Aluminiumoxide und/oder Aluminium/Silizium Mischoxide in partikulärer Form bzw. Metalloxide des Aluminiums und Zirkoniums in partikulärer Form umfassen, wie sie in der DE 102012113073 bzw. der DE 102012113074 näher beschrieben werden – insofern werden die dort offenbarten Zusätze auch als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Schutzrechts angesehen. Durch derartige Zusätze können nach dem Metallguss Gussstücke, insbesondere aus Eisen oder Stahl mit sehr hoher Oberflächenqualität erhalten werden, so dass nach der Entfernung der Gießform nur eine geringe oder sogar gar keine Nachbearbeitung der Oberfläche des Gussstücks erforderlich ist.

10
15

In einer weiteren Ausführungsform kann die Additiv-Komponente der erfindungsgemäßen Formstoffmischung eine phosphorhaltige Verbindung umfassen. Ein solcher Zusatz ist bei sehr dünnwandigen Abschnitten einer Gießform und insbesondere bei Kernen bevorzugt, da auf diese Weise die thermische Stabilität der Kerne bzw. des dünnwandigen Abschnitts der Gießform gesteigert werden kann. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das flüssige Metall beim Guss auf eine schräge Fläche trifft und dort wegen des hohen metallostatistischen Drucks eine starke Erosionswirkung ausübt bzw. zu Verformungen insbesondere dünnwandiger Abschnitte der Gießform führen kann. Geeignete Phosphorverbindungen beeinflussen dabei nicht oder nicht maßgeblich die Verarbeitungszeit der erfindungsgemäßen Formstoffmischungen. Geeignete Vertreter sowie ihre Zugabemengen sind in der WO 2008/046653 A1 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung des vorliegenden Schutzrechts geltend gemacht.

20

25

30

Der bevorzugte Anteil der phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf den Formgrundstoff, beträgt zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-% und bevorzugt zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%.

35

- In einer weiteren Ausführungsform können der erfindungsgemäßen Formstoffmischung mit der Additiv-Komponente organische Verbindungen (gemäß EP 1802409B1 und WO2008/046651) zugesetzt sein. Ein geringer Zusatz von organischen Verbindungen kann für spezielle Anwendungen vorteilhaft sein –
5 beispielsweise, um die thermische Ausdehnung der ausgehärteten Formstoffmischung zu regulieren. Allerdings ist ein solcher nicht bevorzugt, da dies wiederum mit Emissionen von CO₂ und anderen Pyrolyseprodukten verbunden ist.
- 10 Bindemittel, welche Wasser enthalten, weisen im Vergleich zu Bindemitteln auf Basis organischer Lösungsmittel i.A. eine schlechtere Fließfähigkeit auf. Dies bedeutet, dass sich Formwerkzeuge mit engen Durchgängen und mehreren Umlenkungen schlechter füllen lassen. Als Folge davon können die Kerne
15 Abschnitte mit ungenügender Verdichtung besitzen, was wiederum beim Abguss zu Gussfehlern führen kann. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform enthält die Additiv-Komponente der erfindungsgemäßen Formstoffmischung einen Anteil an plättchenförmigen Schmiermitteln, insbesondere Grafit oder MoS₂.
Überraschend hat sich gezeigt, dass bei einem Zusatz derartiger Schmiermittel, insbesondere von Grafit, auch komplexe Formen mit dünnwandigen Abschnitten
20 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 Grafits, beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf den
25 Formgrundstoff.
- An Stelle des oder zusätzlich zum plättchenförmigen Schmiermittel können auch oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Tenside, in der Komponente anorganisches Bindemittel eingesetzt werden, welche die Fließfähigkeit der
30 erfindungsgemäßen Formstoffmischung ebenfalls noch weiter verbessern. Geeignete Vertreter dieser Verbindungen sind z.B. in der WO 2009/056320 A1 (=US 2010/0326620 A1) beschrieben. Genannt seien hier insbesondere Tenside mit Schwefelsäure- oder Sulfonsäuregruppen. Weitere geeignete Vertreter sowie die jeweiligen Zugabemengen sind in der WO 2009/056320 A1 ausführlich
35 beschrieben und diese wird insofern auch zur Offenbarung des vorliegenden Schutzrechts geltend gemacht.

Neben den genannten Bestandteilen kann die erfindungsgemäße Formstoffmischung noch weitere Zusätze umfassen. Beispielsweise können Trennmittel zugesetzt werden, welche die Ablösung der Kerne aus dem Formwerkzeug erleichtern. Geeignete Trennmittel sind z.B. Calciumstearat, Fettsäureester, Wachse, Naturharze oder spezielle Alkydharze. Sofern diese Trennmittel im Bindemittel löslich sind und aus diesem auch nach längerer Lagerung, vor allem bei niedrigen Temperaturen, nicht separieren, können sie bereits in der Bindemittelkomponente enthalten sein, sie können aber auch ein Teil des Additivs darstellen.

Weiter können auch Silane zur erfindungsgemäßen Formstoffmischung gegeben werden, beispielsweise um die Lagerstabilität der Kerne und/oder deren Beständigkeit gegenüber Formstoffüberzügen auf Wasserbasis weiter zu erhöhen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formstoffmischung deshalb einen Anteil zumindest eines Silans. Als Silane können beispielsweise Aminosilane, Epoxysilane, Mercaptosilane, Hydroxysilane und Ureidosilane eingesetzt werden. Beispiele für derartige Silane sind γ -Aminopropyl-trimethoxysilan, γ -Hydroxypropyl-trimethoxysilan, 3-Ureidopropyl-trimethoxysilan, γ -Mercaptopropyl-trimethoxysilan, γ -glycidoxypropyl-trimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-trimethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyl-trimethoxysilan sowie deren Triethoxyanalogue Verbindungen. Die genannten Silane, insbesondere die Aminosilane, können dabei auch vorhydrolysiert sein. Bezogen auf das Bindemittel werden typischerweise ca. 0,1 Gew.% bis 2 Gew.% Silan eingesetzt, vorzugsweise ca. 0,1 Gew.% bis 1 Gew.%.

Enthält die Formstoffmischung Silane, so erfolgt deren Zugabe üblicherweise in der Form, dass sie vorab in das Bindemittel eingearbeitet werden. Sie können aber auch dem Formstoff zugegeben werden.

Bei der Herstellung der Formstoffmischung wird der feuerfeste Formgrundstoff in einem Mischer vorgelegt und dann zunächst die flüssige Komponente zugegeben und mit dem feuerfesten Formgrundstoff solange vermischt, bis sich auf den Körnern des feuerfesten Formgrundstoffs eine gleichmäßige Schicht des Bindemittels ausgebildet hat.

Die Mischdauer wird so gewählt, dass eine innige Durchmischung von feuerfestem Formgrundstoff und flüssiger Komponente erfolgt. Die Mischdauer ist abhängig von der Menge der herzustellenden Formstoffmischung sowie von dem verwendeten Mischaggregat. Bevorzugt wird die Mischdauer zwischen 1 und 5 Minuten gewählt. Unter bevorzugt weiterem Bewegen der Mischung wird/werden dann die feste Komponente(n) in Form des amorphen Siliziumdioxids und ggfs. weiterer pulverförmiger Feststoffe zugegeben und dann die Mischung weiter vermischt. Auch hier ist die Mischdauer von der Menge der herzustellenden Formstoffmischung sowie von dem verwendeten Mischaggregat abhängig. Bevorzugt wird die Mischdauer zwischen 1 und 5 Minuten gewählt. Unter einer flüssigen Komponente wird sowohl eine Mischung verschiedener flüssiger Komponenten als auch die Gesamtheit aller flüssigen Einzelkomponenten verstanden, wobei letztere gemeinsam oder auch nacheinander zur Formstoffmischung gegeben werden können. In der Praxis hat es sich bewährt, zunächst die (anderen) festen Komponenten zum feuerfesten Formgrundstoff zuzugeben, zu mischen und erst dann die flüssige Komponente(n) der Mischung zuzuführen, um dann erneut zu mischen.

Die Formstoffmischung wird anschließend in die gewünschte Form gebracht. Dabei werden für die Formgebung übliche Verfahren angewendet. Beispielsweise kann die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in das Formwerkzeug geschossen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Formstoffmischung freifließend aus dem Mischer in das Formwerkzeug rieseln zu lassen und sie dort durch Rütteln, Stampfen oder Pressen zu verdichten.

Die erfindungsgemäße Formstoffmischung kann grundsätzlich durch alle für Wassergläser bekannten Aushärteverfahren wie die Heißaushärtung oder durch das CO₂-Verfahren ausgehärtet werden. Eine Weiterentwicklung des CO₂-Verfahrens, das eine Kombination von CO₂- und Luft-Begasung beinhaltet, wird in der DE 102012103705.1 beschrieben und stellt ebenfalls eine geeignete Methode zur Aushärtung der erfindungsgemäßen Formstoffmischung dar.

Zwecks Beschleunigung der Aushärtung können das CO₂ bzw. die Luft bzw. beide Gase bei diesem Verfahren zudem auch erwärmt werden, z.B. auf Temperaturen von bis zu 100°C.

Ein weiteres Verfahren zur Aushärtung der erfindungsgemäßen Formstoffmischung stellt die Härtung mittels flüssiger (z.B. organische Ester, Triacetin etc.) oder fester Katalysatoren (z.B. geeignete Aluminiumphosphate) dar.

- 5 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Gießformen stellt das sogenannte Rapid Prototyping dar. Diese Technologie unterscheidet sich insbesondere dadurch, dass die Formstoffmischung nicht mittels Druck in die gewünschte Form verdichtet wird, sondern zuerst die festen Komponenten wie der Formgrundstoff und mögliche Additive schichtweise aufgetragen werden. Im nächsten Schritt wird
10 die flüssige Komponente der Formstoffmischung gezielt auf das Sand-/Additiv-Gemisch aufgedruckt. Die Gießform wird im Anschluss daran durch die Aushärtung der „bedruckten“ Stellen hergestellt. Für anorganische Bindemittel erfolgt die Aushärtung im Bereich der Rapid Prototyping-Technologie u.a. durch
15 Mikrowellenaushärtung, durch Härtung mittels eines flüssigen oder festen Katalysators oder durch Trocknung in einem Ofen bzw. an Luft. Weitere Einzelheiten zur Rapid Prototyping-Technologie finden sich u.a. in der EP 0431924 B1 und US 6610429 B2.

Bevorzugt ist die Heißhärtung, bei der der Formstoffmischung einer Temperatur
20 von 100 bis 300°C, vorzugsweise 120 bis 250°C ausgesetzt wird. Bei der Heißaushärtung wird der Formstoffmischung Wasser entzogen. Dadurch werden vermutlich auch Kondensationsreaktionen zwischen Silanolgruppen initiiert, so dass eine Vernetzung des Wasserglases eintritt.

25 Das Erwärmen kann beispielsweise in einem Formwerkzeug erfolgen, das vorzugsweise eine Temperatur von 100 bis 300°C, besonders bevorzugt von 120°C bis 250°C aufweist. Bevorzugt wird dabei ein Gas (z.B. Luft) durch die Formstoffmischung geleitet, wobei dieses Gas vorzugsweise eine Temperatur von 100 bis 180°C, besonders bevorzugt von 120 bis 150°C aufweist. Weitere
30 Einzelheiten zur Aushärtung der Gießform sind in der EP 1802409 B1 ausführlich beschrieben und diese wird insofern auch als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Schutzrechts angesehen.

Die Entfernung des Wassers aus der Formstoffmischung kann auch in der Weise
35 erfolgen, dass das Erwärmen der Formstoffmischung durch Einstrahlen von Mikrowellen bewirkt wird.

Beispielsweise kann die Einstrahlung der Mikrowellen vorgenommen werden, nachdem die Gießform aus dem Formwerkzeug entnommen wurde. In diesem Fall muss die Gießform jedoch bereits eine ausreichende Festigkeit aufweisen. Wie bereits erläutert, kann dies beispielsweise dadurch bewirkt werden, dass

5 zumindest eine äußere Schale der Gießform bereits im Formwerkzeug ausgehärtet wird. Im Sinne der oben beschriebenen Rapid Prototyping-Technologie kann die Entfernung des Wassers aus der Formstoffmischung ebenfalls in der Weise erfolgen, dass das Erwärmen der Formstoffmischung durch Einstrahlen von Mikrowellen bewirkt wird. Es ist z.B. möglich, den Formgrundstoff

10 mit der/den festen, pulverförmigen Komponente(n) zu vermischen, diese Mischung schichtweise auf einer Fläche aufzutragen und die einzelnen Schichten mithilfe einer flüssigen Binderkomponente, insbesondere mithilfe eines Wasserglases, zu bedrucken, wobei dem schichtweisen Auftragen der Feststoffmischung jeweils ein Druckvorgang mithilfe des flüssigen Binders folgt. Am Ende dieses Prozesses,

15 d.h. nach Beendigung des letzten Druckvorgangs, kann die gesamte Mischung in einem Mikrowellenofen erwärmt werden

Die erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich an sich für die Herstellung aller für den Metallguss üblicher Gießformen, also beispielsweise von Kernen und Formen.

20

Trotz der mit den erfindungsgemäßen Formstoffmischungen erreichbaren hohen Festigkeiten zeigen die aus diesen Formstoffmischungen hergestellten Kerne nach dem Abguss einen guten Zerfall, so dass sich die Formstoffmischung nach dem Guss auch aus engen und verwinkelten Abschnitten des Gussstücks wieder entfernen lässt. Die aus den erfindungsgemäßen Formstoffmischungen hergestellten Formkörper eignen sich generell zum Gießen von Metallen, wie beispielsweise Leichtmetalle, Buntmetalle oder Eisenmetalle.

25

Als weiterer Vorteil weist die Gießform eine sehr hohe Stabilität bei mechanischer Belastung auf, so dass auch dünnwandige Abschnitte der Gießform verwirklicht werden können, ohne dass diese durch den metallostatistischen Druck beim Gießvorgang deformiert werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Gießform, welche nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde.

30

35

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, ohne auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele:1. Herstellung des Wasserglas-Bindemittels aus einer Lithiumhydroxid-Lösung

5 Die Tabellen 1, 2, 3 und 4 geben einen Überblick der Zusammensetzung der unterschiedlichen erfindungsgemäßen bzw. nicht erfindungsgemäßen Wasserglas-Bindemittel, die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung abgeprüft wurden. Die Herstellung der Wasserglasbindemittel erfolgt durch Mischen der in Tabelle 1 bzw. 2 angegebenen Chemikalien, so dass eine homogene Lösung
10 vorliegt. Ihre Verwendung erfolgte erst einen Tag nach ihrer Herstellung, um ihre Homogenität sicherzustellen. Die Konzentration der Alkalioxide und von $[\text{SiO}_2]$ in dem verwendeten Wasserglas-Bindemittel sowie ihr molares Verhältnis und das Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ sind in Tabelle 4 und 5 zusammengefasst. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Formstoffmischungen, bei der die
15 Lithiumverbindung über die Additiv-Komponente hinzugegeben wurde. Die Zugabe der festen Lithiumverbindung erfolgte dabei zusammen mit dem amorphen SiO_2 (vgl. 2.1).

2. Untersuchungen zur Lagerstabilität

20 2.1 Herstellung der Formstoffmischungen

100 Gewichtsteile (GT) Quarzsand (Quarzsand H32 der Quarzwerke GmbH) wurden in die Schüssel eines Mixers der Fa. Hobart (Modell HSM 10) eingefüllt. Unter Rühren wurden anschließend 2 GT des Bindemittels hinzugegeben und jeweils 1 Minute intensiv mit dem Sand vermischt. Im Anschluss an das
25 Bindemittel wurden 0,5 GT amorphes SiO_2 zugesetzt und dieses ebenfalls 1 Minute untergemischt. Bei dem amorphen SiO_2 handelte es sich um amorphes Siliziumoxid POS B-W 90 LD der Firma Possehl Erzkontor GmbH.

2.2 Herstellung der Prüfkörper

30 Für die Prüfung der Formstoffmischungen wurden quaderförmige Prüfriegel mit den Abmessungen 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm hergestellt (sog. Georg-Fischer-Riegel). Ein Teil einer nach 3.1. hergestellten Formstoffmischung wurde in den Vorratsbunker einer H 2,5 Hot Box Kernschießmaschine der Röperwerk-Gießereimaschinen GmbH, Viersen, DE, überführt, deren Formwerkzeug auf
35 180°C erwärmt war.

Tabelle 1
Zusammensetzung der eingesetzten Bindemittel

#	Natrium- Wasserglasbindemittel ^{a)} [GT]	NaOH ^{b)} [GT]	LiOH·H ₂ O ^{c)} [GT]	VE Wasser (zusätzlich) [GT]
1.1	81,63	3,12	0,40	14,85
1.2	81,75	2,74	0,81	14,70
1.3	81,88	2,36	1,21	14,55
1.4	82,07	1,79	1,82	14,32
1.5	82,26	1,21	2,44	14,09
1.6	82,42	0,74	2,94	13,90
1.7	75,02	6,29	1,44	17,25
1.8	77,34	4,96	1,36	16,34
1.9	79,82	3,54	1,28	15,36
1.10	81,88	2,36	1,21	14,55
1.11	83,35	1,52	1,16	13,97
1.12	84,79	0,69	1,12	13,40
1.13	85,98	0	1,08	12,94

a) Natronwasserglas 48/50 der BASF SE; molares Verhältnis [SiO₂] / [M₂O] ca. 2,82; Feststoffgehalt ca. 45,5%

b) Natriumhydroxid-Plätzchen (Sigma-Aldrich)

c) Lithiumhydroxid-Monohydrat (fest; Lieferant: Lomberg GmbH)

VE = voll entsalzt, GT = Gewichtsteile (100 GT = gesamtes Bindemittel, inkl. Verdünnungsmittel Wasser)

Tabelle 2
Zusammensetzung der eingesetzten Bindemittel

#	Natrium- Wasserglasbindemittel ^{a)} [GT]	Kalium- Wasserglasbindemittel ^{b)} [GT]	NaOH ^{c)} [GT]	LiOH·H ₂ O ^{d)} [GT]	VE Wasser (zusätzlich) [GT]
2.1	64,4	16,1	3,1	0	16,4
2.2	64,4	16,1	2,0	1,2	16,3
2.3	64,4	16,1	0,9	2,3	16,3

a) Natronwasserglas 47/48 der BASF SE; molares Verhältnis [SiO₂] / [M₂O] ca. 2,68; Feststoffgehalt ca. 43,5%

b) Kaliwasserglas 35 der BASF SE; molares Verhältnis [SiO₂] / [M₂O] ca. 3,45; Feststoffgehalt ca. 34,8%

c) Natriumhydroxid-Pfätzchen (Sigma-Aldrich)

d) Lithiumhydroxid-Monohydrat (fest; Lieferant: Lomborg GmbH)

Tabelle 3
Zusammensetzung der eingesetzten Bindemittel- und Additiv-Komponenten^{a)}

#	Natrium- Wasserglasbindemittel ^{b)} [GT]	NaOH ^{c)} [GT]	VE Wasser (zusätzlich) [GT]	NaOH ^{d)} [GT]	Lithiumverbindung
3.1	70,8	3,1	26,1	0	0
3.2	70,8	3,1	26,1	5	0
3.3	70,8	3,1	26,1	0	5 GT LiOH·H ₂ O ^{e)}

- a) Die Beispiele 3.1 bis 3.3 enthalten jeweils 25 Gew. Teile partikuläres amorphes Siliziumdioxid, POS B-W 90 LD Hersteller Firma Possehl Erzkontor GmbH
- b) Natronwasserglas 48/50 der BASF SE; molares Verhältnis [SiO₂] / [M₂O] ca. 2,82; Feststoffgehalt ca. 45,5%
- c) Anteil Natriumhydroxid-Plätzchen (Sigma-Aldrich), die im Bindemittel gelöst wurden
- d) Anteil Natriumhydroxid-Plätzchen (Sigma-Aldrich), die über die Additiv-Komponente zur Formstoffmischung gegeben wurden.
- e) Lithiumhydroxid-Monohydrat (fest; Lieferant: Lomberg GmbH)

Tabelle 4
Zusammensetzung der eingesetzten Bindemittel

#	Stoffmengenkonzentration in mol/kg bezogen auf das Bindemittel				molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ (M = Li, Na, K)	Stoffmengen- verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$	
	$[\text{SiO}_2]$	$[\text{Na}_2\text{O}]$	$[\text{K}_2\text{O}]$	$[\text{Li}_2\text{O}]^{\text{a)}$			
1.1	4,52	2,01	0	0,05	2,20	0,023	nicht erfindungsgemäß
1.2	4,53	1,97	0	0,10	2,20	0,047	erfindungsgemäß
1.3	4,54	1,92	0	0,14	2,20	0,070	erfindungsgemäß
1.4	4,55	1,85	0	0,22	2,20	0,105	erfindungsgemäß
1.5	4,56	1,78	0	0,29	2,20	0,140	erfindungsgemäß
1.6	4,57	1,73	0	0,35	2,20	0,169	erfindungsgemäß
1.7	4,16	2,27	0	0,17	1,70	0,070	nicht erfindungsgemäß
1.8	4,29	2,15	0	0,16	1,85	0,070	nicht erfindungsgemäß
1.9	4,42	2,03	0	0,15	2,03	0,070	erfindungsgemäß
1.10	4,54	1,92	0	0,14	2,20	0,070	erfindungsgemäß
1.11	4,62	1,84	0	0,14	2,33	0,070	erfindungsgemäß
1.12	4,70	1,77	0	0,13	2,47	0,070	erfindungsgemäß
1.13	4,77	1,71	0	0,13	2,60	0,070	nicht erfindungsgemäß
2.1	4,06	1,65	0,19	0	2,21	0	nicht erfindungsgemäß
2.2	4,06	1,51	0,19	0,14	2,21	0,076	erfindungsgemäß
2.3	4,06	1,38	0,19	0,27	2,21	0,147	erfindungsgemäß

a) für die Beispiele 1.1 bis 2.3 ist $[\text{Li}_2\text{O}]$ gleich $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$, da das zusammen mit der Komponente anorganisches Bindemittel hinzugegebene $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zu Hundertprozent zu $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ beiträgt.

Tabelle 5

Zusammensetzung der eingesetzten Komponenten Bindemittel und Additiv

#	Stoffmengenkonzentration in mol/kg				molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ (M = Li, Na) ^{a)}	Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ ^{b)}	
	$[\text{SiO}_2]^{\text{a)}$	$[\text{Na}_2\text{O}]^{\text{b)}$	$[\text{Li}_2\text{O}]^{\text{b)}$	$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]^{\text{b)}$			
3.1	3,93	1,78	0	0	2,21	0	nicht erfindungsgemäß
3.2	3,93	1,78	2,41	0	2,21	0	nicht erfindungsgemäß
3.3	3,93	1,78	1,78	0,20	2,21	0,08	erfindungsgemäß

a) Stoffmengen-Konzentration, berechnet für die Komponente anorganisches Bindemittel.

b) Stoffmengen-Konzentration, berechnet für die Komponenten anorganisches Bindemittel und Additiv zusammen.

Der Rest der jeweiligen Formstoffmischung wurde bis zum Wiederauffüllen der Kernschießmaschine zum Schutz vor dem Austrocknen und zur Vermeidung einer vorzeitigen Reaktion mit dem in der Luft vorhandenen CO₂ in einem sorgfältig verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Die Formstoffmischungen wurden mittels Druckluft (5 bar) aus dem Vorratsbunker in das Formwerkzeug eingebracht. Die Verweilzeit im heißen Werkzeug zur Aushärtung der Mischungen betrug 35 Sekunden. Um den Härtungsvorgang zu beschleunigen, wurde während der letzten 20 Sekunden Heißluft (2 bar, 100°C beim Eintritt in das Werkzeug) durch das Formwerkzeug geleitet. Das Formwerkzeug wurde geöffnet und die Prüfriegel entnommen.

2.3 Festigkeitsuntersuchungen der hergestellten Prüfkörper

Zur Bestimmung der Biegefestigkeiten wurden die Prüfriegel in ein Georg-Fischer-Festigkeitsprüfgerät, ausgerüstet mit einer 3-Punkt-Biegevorrichtung eingelegt und die Kraft gemessen, welche zum Bruch der Prüfriegel führte. Die Biegefestigkeiten wurden sowohl unmittelbar, d.h. maximal 10 Sekunden nach der Entnahme (Heißfestigkeiten) als auch ca. 24 Stunden nach der Herstellung (Kaltfestigkeiten) bestimmt. Die Lagerstabilität wurde untersucht, indem die Kerne im Anschluss daran für weitere 24 Stunden in einem Klimaschrank (Firma Rubarth Apparate GmbH) bei 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60%, was einer absoluten Luftfeuchtigkeit von 18,2 g/m³ entspricht, gelagert wurden und erneut ihre Biegefestigkeit gemessen wurde. Die Genauigkeit, mit der die vorgegebenen Werte für Temperatur und Luftfeuchtigkeit von dem Klimaschrank erzeugt wurden, wurde mit einem kalibrierten testo 635 Feuchte-/Temperatur-/Drucktaupunkt-Messgerät der Firma testo regelmäßig überprüft.

Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Bei den hier angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen an mindestens 4 Kernen.

2.4 Ergebnisse

35

Während sich die Bindemittel der Beispiele 1.1 bis 1.6 lediglich hinsichtlich ihres Stoffmengenverhältnisses $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ unterscheiden, weisen die Bindemittel der Beispiele 1.7 bis 1.12 ein unterschiedliches molares Verhältnis bei einem konstanten Wert für das Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ auf. Der Vergleich der Beispiele 1.1 bis 1.6 verdeutlicht somit den Einfluss des Stoffmengenverhältnisses $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ auf die Festigkeitswerte, während die Beispiele 1.7 bis 1.12 den Einfluss des molaren Verhältnisses $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ widerspiegeln.

Tabelle 610 **Biegefestigkeiten der hergestellten Prüfriegel**

#	Heißfestigkeiten [N/cm ²]	Kaltfestigkeiten ^{a)} [N/cm ²]	nach Lagerung im Klimaschrank ^{b)} [N/cm ²]	nach Lagerung im Klimaschrank ^{c)} [%]	
1.1	100	398	123	30,9	nicht erfindungsgemäß
1.2	100	398	248	62,3	erfindungsgemäß
1.3	100	393	280	71,2	erfindungsgemäß
1.4	100	375	303	80,8	erfindungsgemäß
1.5	100	363	323	89,0	erfindungsgemäß
1.6	100	355	335	94,4	erfindungsgemäß
1.7	95	445	100	22,5	nicht erfindungsgemäß
1.8	95	440	155	35,2	nicht erfindungsgemäß
1.9	105	430	240	55,8	erfindungsgemäß
1.10	100	385	243	63,1	erfindungsgemäß
1.11	110	365	283	77,5	erfindungsgemäß
1.12	120	355	265	74,6	erfindungsgemäß
1.13	125	305	287	94,1	nicht erfindungsgemäß
2.1	150	425	147	34,6	nicht erfindungsgemäß
2.2	130	378	268	70,9	erfindungsgemäß
2.3	140	313	310	99,0	erfindungsgemäß
3.1	140	378	88	23,3	nicht erfindungsgemäß
3.2	65	340	15	4,4	nicht erfindungsgemäß
3.3	130	380	305	80,3	erfindungsgemäß

a) Die Bestimmung der Festigkeiten erfolgte nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur

b) Die Bestimmung der Festigkeiten erfolgte nach Lagerung für 24 Stunden in einem Klimaschrank bei 30°C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit, im Anschluss an die Lagerung bei Raumtemperatur.

15 c) Verbleibende Festigkeit nach Lagerung im Klimaschrank in Bezug auf die Kaltfestigkeit.

Einfluss des Stoffmengenverhältnisses $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ des Bindemittels:

Die in Tabelle 6 zusammengefassten Biegefestigkeiten belegen eindeutig den positiven Effekt, der durch die Zugabe von Lithium auf die Lagerstabilität des Bindemittels erzielt werden kann.

20

Während die Festigkeiten von Kernen, die mit dem Bindemittel des Beispiels 1.1 hergestellt wurden, nach Lagerung für einen Tag bei erhöhter Luftfeuchtigkeit bis zu 71% absinken, fällt der Festigkeitsabfall der mit den übrigen lithiumreicheren Bindemitteln hergestellten Kerne deutlich geringer aus. Dieser Effekt tritt bereits bei Bindemitteln mit einem relativ niedrigen $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ -Verhältnis von 0,047 auf. Der Vergleich der Beispiele 1.2 bis 1.6 zeigt eindeutig, dass mit steigendem Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ die Lagerstabilität des Bindemittels zunimmt, wobei eine Restfestigkeit von 94% nach Lagerung im Klimaschrank, bezogen auf die Kaltfestigkeit, erreicht werden kann.

Bezüglich der Heißfestigkeiten zeigen die Beispiele 1.1 bis 1.6 keinen Unterschied, während bei den Kaltfestigkeiten mit steigendem Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ eine signifikante Verschlechterung der Werte um bis zu 40 N/cm^2 zu verzeichnen ist.

Die Beispiele 1.1 bis 1.6 verdeutlichen, dass die mit diesen Bindemitteln hergestellten Sandkerne über eine hohe Lagerstabilität bei einer gleichzeitig hohen Kaltfestigkeit verfügen. Eine weitere Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Lagerstabilität, während die Kaltfestigkeiten abnehmen.

Diese Beobachtungen können sowohl für gemischte Li-Na-Wassergläser als auch für gemischte Li-Na-K-Wassergläser gemacht werden, wie die Beispiele 2.1 bis 2.3 belegen.

Das Beispiel 3.3 verdeutlicht den erfindungsgemäßen Effekt für Formstoffmischungen, bei denen die Lithiumverbindung als Additiv hinzugegeben wurde. Gegenüber den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 3.1 und 3.2, die kein Lithium enthalten, ist die Lagerstabilität der mit diesen Bindemitteln hergestellten Kerne deutlich erhöht, während die Kaltfestigkeiten nach wie vor auf einem guten Niveau sind.

Einfluss des molaren Verhältnisses $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ des Bindemittels:

Wie anhand der Beispiele 1.7 bis 1.13 zu erkennen ist, nehmen mit steigendem molarem Verhältnis die Heißfestigkeiten zu, während die Kaltfestigkeiten abnehmen.

Des Weiteren kann auch beobachtet werden, dass das steigende molare Verhältnis der Bindemittel einen deutlich positiven Effekt auf die Lagerstabilität der hergestellten Sandkerne hat. Während für die Beispiele 1.11 bis 1.13 die Festigkeit der Kerne nach Lagerung im Klimaschrank mit steigendem molaren Verhältnis zunehmen, kann wegen dem gegenläufigen Trend der abnehmenden Kaltfestigkeiten jedoch keine absolute Verbesserung festgestellt werden. Für das molare Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ existiert somit ein Optimum, das die Bindemittel der Zusammensetzung 1.9 bis 1.12 aufweisen. Ein niedrigeres molares Verhältnis führt zu einer deutlich verringerten Lagerstabilität, während eine weitere Erhöhung des molaren Verhältnisses einen negativen Einfluss auf die Kaltfestigkeiten hat.

3. Untersuchungen zur Viskosität der Bindemittels

3.1 Viskositätsmessungen

Die Messung der Viskosität erfolgte an einem Brookfield-Viskosimeter, das mit einem Kleinproben-Adapter ausgestattet war. Es wurden jeweils circa 15 g des zu untersuchenden Bindemittels in das Viskosimeter überführt und ihre Viskosität mit der Spindel 21 bei einer Temperatur von 25°C und einer Drehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7

Viskosität der eingesetzten Bindemittel

#	Viskosität [mPa·s]	
1.1	63	nicht erfindungsgemäß
1.2	64	erfindungsgemäß
1.3	66	erfindungsgemäß
1.4	66	erfindungsgemäß
1.5	71	erfindungsgemäß
1.6	79	erfindungsgemäß
1.7	78	nicht erfindungsgemäß
1.8	70	nicht erfindungsgemäß
1.9	66	erfindungsgemäß
1.10	66	erfindungsgemäß
1.11	63	erfindungsgemäß
1.12	68	erfindungsgemäß
1.13	73	nicht erfindungsgemäß
2.1	24	nicht erfindungsgemäß
2.2	25	erfindungsgemäß
2.3	27	erfindungsgemäß

3.2 Ergebnisse

Während sich die Bindemittel der Beispiele 1.1 bis 1.6 lediglich hinsichtlich ihres Stoffmengenverhältnisses $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ unterscheiden, weisen die Bindemittel der Beispiele 1.7 bis 1.12 ein unterschiedliches molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ bei einem konstanten Wert für das Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ auf. Der Vergleich der Beispiele 1.1 bis 1.6 verdeutlicht somit den Einfluss des Stoffmengenverhältnisses $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ auf die Viskosität, während die Beispiele 1.7 bis 1.12 den Einfluss des molaren Verhältnisses widerspiegeln.

10 Einfluss des Stoffmengenverhältnisses $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ des Bindemittels:

Die in Tabelle 7 zusammengefassten Werte für die Viskosität machen deutlich, dass mit steigendem Stoffmengenverhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ die Viskosität des Bindemittels zunimmt.

15 Einfluss des molaren Verhältnisses $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ des Bindemittels:

Hinsichtlich des molaren Verhältnisses des Bindemittels durchläuft die Viskosität ein Minimum im Bereich der erfindungsgemäßen Bindemittel der Beispiele 1.9 bis 1.11.

20 Einfluss des K_2O -Anteils des Bindemittels:

Die Viskosität der Beispiele 2.1 bis 2.3 liegt deutlich unterhalb der Viskosität der anderen Beispiele, was auf den niedrigeren Feststoffgehalt dieser Bindemittel zurückzuführen ist. Das im Bindemittel gelöste K_2O übt nichtsdestotrotz einen positiven Einfluss auf die Viskosität aus, der jedoch aus dem Vergleich der Viskosität der Beispiele 2.1 bis 2.3 mit den Beispielen 1.1, 1.3 bzw. 1.5 wegen des geringeren Feststoffgehalts der Beispiele 2.1 bis 2.3 nicht ersichtlich ist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die erfindungsgemäßen Bindemittel der Beispiele 1.2 bis 1.6, 1.9 bis 1.12 und 2.2 bis 2.3 eine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik darstellen, da die mit ihnen hergestellten Sandkerne eine gute Lagerstabilität bei gleichzeitig hohen Kaltfestigkeiten aufweisen. Zudem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Bindemittel durch niedrige Viskositätswerte und dank ihres vergleichsweise geringen Lithiumgehalts durch geringe Herstellungskosten aus.

4. Untersuchungen zur Schlichtestabilität

4.1. Herstellung und Festigkeitsuntersuchungen an den geschichteten Prüfkörpern

5 Für die Untersuchung der Schlichtestabilität wurden die Wasserglasbinder 2.1. und 1.3., deren Herstellung in 1. beschrieben wurde, verwendet. Die Herstellung der Formstoffmischung bzw. der verwendeten Prüfriegel ist unter 2.1. und 2.2. beschrieben. Die Zugabemengen sind identisch mit den in 2.2. gemachten
10 Angaben und es wurde ebenfalls partikuläres amorphes Siliciumdioxid POS B-W 90 LD (Lieferant: Possehl Erzkontor GmbH) verwendet. Als weiteres Additiv wurden zusammen mit dem amorphen SiO_2 0,1 GT Glanzpudergraphit (Hersteller: Luh) zur Formstoffmischung hinzugegeben.

15 Nach der Herstellung wurden die Kerne zur vollständigen Aushärtung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend für 1 bis 4 Sekunden in eine Schlichte getaucht.

20 Bei der Schlichte handelte es sich um eine wässrige, leicht alkalische Schlichte ($\text{pH} = 6,5-8,5$) mit einem Wassergehalt von ca. 51% und einer Viskosität von ca. 0,3-0,6 Pa·s bei 25°C (Produkt MIRATEC W 8 der ASK Chemicals GmbH). Die geschichteten, d.h. mit einem dünnen Film der Schlichte überzogenen, Kerne wurden sogleich in einem Trockenschrank (Model FED 115, Firma Binder) bei 100°C getrocknet. Über ein Luftzufuhrrohr wurde ein Luftwechsel von 10 m³/h erreicht.

25 Die Biegefestigkeiten der geschichteten Prüfriegel wurden nach 2, 6, 12 und 24 Minuten, jeweils nach Beginn des Trocknungsvorgangs bestimmt. Tabelle 8 fasst die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen zusammen. Bei den hier angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils 10 Kernen. Zum Vergleich
30 wurde die Biegefestigkeit ungeschichteter Prüfriegel bestimmt.

Tabelle 8Biegefestigkeiten [N/cm^2] der hergestellten Prüfriegel

Verweilzeit [min] im Trockenschrank bei 100°C / nach der Entnahme aus dem Schlichtebad	Wasserglasbinder 2.1 nicht erfindungsgemäß	Wasserglasbinder 1.3 erfindungsgemäß
0 / ungeschichtet	415	385
2 / geschichtet	280	260
6 / geschichtet	90	230
12 / geschichtet	150	235
24 / geschichtet	255	250

5 4.2 Ergebnisse

Die Biegefestigkeiten belegen eindeutig, dass die Kerne, die mit der erfindungsgemäßen Formstoffmischung hergestellt worden sind, deutlich stabiler gegenüber der wässrigen Schlichte sind. Sowohl die Kerne, die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellt worden sind als auch die Kerne, die mit dem nicht erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellt worden sind, durchlaufen ein Festigkeitsminimum bei ca. 6 Minuten, nachdem sie aus dem Schlichtebad herausgenommen wurden, bevor ihre Festigkeit wieder deutlich ansteigt. Bei diesem Zeitpunkt, bei dem das Festigkeitsminimum auftritt, wird die erhöhte Stabilität der Kerne, die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel 1.3 hergestellt wurden, deutlich. Während die mit dem nicht erfindungsgemäßen Bindemittel 2.1 hergestellten Kerne auf eine Festigkeit von $90 \text{ N}/\text{cm}^2$ absinken, weisen die mit dem Bindemittel 1.3 hergestellten Kerne eine Festigkeit von $235 \text{ N}/\text{cm}^2$ auf.

Insbesondere für die automatisierte Serienfertigung ist ein derartiger Festigkeitsabfall wie bei dem Beispiel mit dem Bindemittel 2.1 überaus nachteilig, da die hergestellten Gießformen bei derartig niedrigen Festigkeitswerten nicht stabil genug gegenüber mechanischer Belastung sind.

Patentansprüche

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

- 5
- einen feuerfesten Formgrundstoff; und
 - partikuläres amorphes SiO_2 und
 - Wasserglas als anorganisches Bindemittel mit einem molaren Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 1,90 bis 2,47,
 - Lithiumverbindungen, wobei das molare Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ in
- 10

wobei

$[\text{M}_2\text{O}]$ die Stoffmenge in Mol an Alkalimetall M ist, berechnet als M_2O , wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate, Alkalimetalloxide und Alkalimetallhydroxide, einschließlich deren Hydrate, wobei Li als Teil von M ohne einen

15

Wirksamkeitsfaktor eingeht,

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ die Stoffmenge in Mol an Li ist, berechnet als Li_2O , wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Lithiumsilikate, Lithiumoxide und Lithiumhydroxid, einschließlich deren

20

Hydrate,

$[\text{SiO}_2]$ die Stoffmenge in Mol an Si ist, berechnet als SiO_2 , wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate,

wobei in die Berechnung der molaren Menge an $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ ein Wirksamkeitsfaktor wie folgt eingeht:

25

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] = 1 * \text{ amorphe Lithiumsilikate, die als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel hinzugegeben sind, berechnet als Mol } \text{Li}_2\text{O, +}$

30

$1 * \text{ Lithiumoxid, das als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel hinzugegeben ist, berechnet als Mol } \text{Li}_2\text{O, +}$

$1 * \text{ Lithiumhydroxid, das als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel hinzugegeben ist, berechnet als Mol } \text{Li}_2\text{O +}$

35

$0,33 * \text{ amorphe Lithiumsilikate, die nicht als Bestandteil des anorganischen Bindemittel hinzugegeben sind, berechnet als Mol } \text{Li}_2\text{O, +}$

- 0,33 * Lithiumoxid, das nicht als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben ist, berechnet als Mol Li_2O , +
- 5 0,33 * Lithiumhydroxid, das nicht als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mol Li_2O jeweils einschließlich deren Hydraten.
- 10 2. Formstoffmischung nach Anspruch 1, wobei das partikuläre amorphe SiO_2 eine BET von größer gleich $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und kleiner gleich $35 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt kleiner gleich $17 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt von kleiner gleich $15 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 15 3. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei der mittlere durch dynamische Lichtstreuung bestimmte Partikeldurchmesser des partikulären amorphen SiO_2 in der Formstoffmischung zwischen $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ und $10 \text{ }\mu\text{m}$, insbesondere zwischen $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ und $5 \text{ }\mu\text{m}$ und besonders bevorzugt zwischen $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ und $2 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt.
- 20 4. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung das partikuläre amorphe SiO_2
- in Mengen von $0,1$ bis $2 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise $0,1$ bis $1,5 \text{ Gew.}\%$, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff enthält, und unabhängig hiervon
 - 2 bis $60 \text{ Gew.}\%$, besonders bevorzugt 4 bis $50 \text{ Gew.}\%$ bezogen auf das
- 25 Gewicht des Bindemittels, wobei der Feststoffanteil des Bindemittels 20 bis $55 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise von 25 bis $50 \text{ Gew.}\%$, beträgt.
- 30 5. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei das eingesetzte amorphe SiO_2 einen Wassergehalt von kleiner $15 \text{ Gew.}\%$, insbesondere kleiner $5 \text{ Gew.}\%$ und besonders bevorzugt kleiner $1 \text{ Gew.}\%$ aufweist und unabhängig hiervon insbesondere als schüttfähiges Pulver eingesetzt wird.
- 35 6. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung maximal $1 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise maximal $0,2 \text{ Gew.}\%$, organische Verbindungen enthält.

7. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei die Komponente anorganisches Bindemittel ein molares Verhältnis von $[K_2O]/[M_2O]$ von 0,03 bis 0,25, vorzugsweise 0,06 bis 0,2 besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,15 im anorganischen Bindemittel aufweist.
8. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei das Wasserglas in einer Menge von 0,2 bis 2,5 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.% löslicher Alkalisilikate, relativ zum Formgrundstoff und berechnet als deren Oxide, in der Formstoffmischung enthalten ist, und/oder das Bindemittel einen Feststoffanteil größer gleich 20 Gew.% und kleiner gleich 55 Gew.%, bevorzugt größer gleich 25 Gew.% und kleiner gleich 50 Gew.%, besonders bevorzugt größer gleich 30 Gew.% und kleiner gleich 45 Gew.%, und insbesondere bevorzugt größer gleich 33 Gew.% und kleiner gleich 42 Gew.% aufweist, bezogen auf das Bindemittel.
9. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei die Lithium-Verbindung ausschließlich als Bestandteil des anorganischen Bindemittels zugegeben ist und unabhängig hiervon, ggf. auch zusätzlich, $[Li_2O_{aktiv}]$ wie folgt definiert ist:
die Stoffmenge in Mol an Li, berechnet als Li_2O , ausschließlich folgender Verbindungen: amorphe Lithiumsilikate und/oder Lithiumhydroxid, einschließlich deren Hydrate.
10. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei die Formstoffmischung weiterhin Tenside enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der anionischen Tenside, insbesondere solche mit einer Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe.
11. Formstoffmischung nach Anspruch 10, wobei das Tensid bezogen auf das Gewicht des feuerfesten Formgrundstoffs in einem Anteil von 0,001 bis 1 Gew. %, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew. % in der Formstoffmischung enthalten ist.

12. Formstoffmischung wobei die Formstoffmischung durch Zusammenbringen zumindest folgender drei separat voneinander vorliegender Komponenten herstellbar ist:

- Komponente (F) umfasst zumindest einen feuerfesten Formgrundstoff und kein Wasserglas;
- Komponente (B) umfasst zumindest ein Wasserglas als anorganisches Bindemittel, wobei das Wasserglas ein molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 1,90 bis 2,47 aufweist und kein partikuläres amorphes SiO_2 enthält und
- Komponente (A) umfasst zumindest partikuläres amorphes SiO_2 als Additivkomponente und kein Wasserglas,

wobei die Komponenten (A) und (B) zusammen ein molares Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 0,03 bis 0,17 aufweisen, mit

$[\text{M}_2\text{O}]$ die Stoffmenge in Mol an Alkalimetall M, berechnet als $[\text{M}_2\text{O}]$, wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate, Alkalimetalloxide und Alkalimetallhydroxide, einschließlich deren Hydrate, wobei Li als Teil von M ohne einen Wirksamkeitsfaktor einget,

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ die Stoffmenge in Mol an Li ist, berechnet als Li_2O , wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Lithiumsilikate, Lithiumoxide und Lithiumhydroxid, einschließlich deren Hydrate,

$[\text{SiO}_2]$ die Stoffmenge in Mol an Si ist, berechnet als $[\text{SiO}_2]$, wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate.

und in $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ ein Wirksamkeitsfaktor wie folgt einget:

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] = 1 * \text{ amorphe Lithiumsilikate, die als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben werden, berechnet als Mole } \text{Li}_2\text{O, +}$

$1 * \text{ Lithiumoxid, das als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als } \text{Li}_2\text{O +}$

$1 * \text{ Lithiumhydroxid, das als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mole } \text{Li}_2\text{O, +}$

- 0,33 * amorphe Lithiumsilikate, die nicht als Bestandteil des anorganischen Bindemittel (B) hinzugegeben werden, berechnet als Mole Li_2O , +
- 5 0,33 * Lithiumoxid, das nicht als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mole Li_2O , +
- 10 0,33 * Lithiumhydroxid, das nicht als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben wird, berechnet als Mole Li_2O ,
jeweils einschließlich deren Hydraten.

13. Formstoffmischung nach Anspruch 12 weiter gekennzeichnet durch eines oder mehrere Merkmale der Ansprüche 2 bis 6, 8 bis 11.

15 14. Formstoffmischung nach Anspruch 12 oder 13, wobei die Komponente anorganisches Bindemittel (B) ein molares Verhältnis von $[\text{K}_2\text{O}]/[\text{M}_2\text{O}]$ von 0,03 bis 0,25, vorzugsweise 0,06 bis 0,2 und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,15 aufweist.

20 15. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das molare Verhältnis $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ von 1,95 bis 2,40, bevorzugt von 2 bis 2,30, beträgt.

25 16. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das molare Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]/[\text{M}_2\text{O}]$ 0,035 bis 0,16, bevorzugt 0,04 bis 0,14, beträgt.

30 17. Formstoffmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lithiumsilikat, Li_2O und LiOH , einschließlich deren Hydraten, in homogener Lösung in dem Bindemittel oder in homogener Lösung in Komponente (B) vorliegt und in dem wässrigen Lösungsmittel als Bestandteil des Bindemittels oder der Komponente (B) vollständig ohne Niederschlag homogen gelöst sind.

35

18. Lithiumhaltiges anorganisches Bindemittel (B) enthaltend zumindest Wasserglas als anorganisches Bindemittel und

- ein molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 1,9 bis 2,47 im anorganischen Bindemittel (B) und
- ein molares Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 0,030 bis 0,17 im anorganischen Bindemittel (B),

wobei

$[\text{M}_2\text{O}]$ die Stoffmenge in Mol an Alkalimetall M, berechnet als $[\text{M}_2\text{O}]$, wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate, Alkalimetalloxide und Alkalimetallhydroxide, einschließlich deren Hydrate, wobei Li als Teil von M ohne einen Wirksamkeitsfaktor eingeht,

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ die Stoffmenge in Mol an Li ist, berechnet als $[\text{Li}_2\text{O}]$, wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Lithiumsilikate, Lithiumoxide und Lithiumhydroxid, einschließlich deren Hydrate,

$[\text{SiO}_2]$ die Stoffmenge in Mol an Si ist, berechnet als $[\text{SiO}_2]$, wobei abschließend nur folgende Verbindungen in die Berechnung eingehen: amorphe Alkalisilikate.

und in $[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}]$ ein Wirksamkeitsfaktor wie folgt eingeht:

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{aktiv}}] = 1 * \text{ amorphe Lithiumsilikate, die als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben sind, berechnet als Mole } [\text{Li}_2\text{O}], +$

$1 * \text{ Lithiumoxid, das als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben ist, berechnet als Mole } [\text{Li}_2\text{O}] +$

$1 * \text{ Lithiumhydroxid, das als Bestandteil der Komponente anorganisches Bindemittel (B) hinzugegeben ist, berechnet als Mole } [\text{Li}_2\text{O}],$

jeweils einschließlich deren Hydraten.

19. Lithiumhaltiges anorganisches Bindemittel nach Anspruch 18 wobei das lithiumhaltige anorganische Bindemittel ein molares Verhältnis $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ von 1,95 bis 2,40, bevorzugt von 2 bis 2,30, aufweist.

20. Lithiumhaltiges anorganisches Bindemittel nach Anspruch 18 oder 19, wobei das molares Verhältnis $[Li_2O_{aktiv}] / [M_2O]$ 0,035 bis 0,16, bevorzugt 0,04 bis 0,14, beträgt.
- 5 21. Lithiumhaltiges Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 20, weiter gekennzeichnet durch eines oder mehrere Merkmale bzw. zusätzlichen Komponenten der Ansprüche 7 bis 10.
- 10 22. Lithiumhaltiges Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21, wobei das Bindemittel ein molares Verhältnis von $[K_2O]/[M_2O]$ von 0,03 bis 0,25, vorzugsweise 0,06 bis 0,2 und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,15 aufweist.
- 15 23. Lithiumhaltiges Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 22, wobei das Lithiumsilikat, Li_2O und $LiOH$ einschließlich deren Hydraten in homogener Lösung in dem lithiumhaltigen Bindemittel vorliegen und in dem wässrigen Lösungsmittel als Bestandteil des lithiumhaltigen Bindemittels vollständig ohne Niederschlag homogen gelöst sind.
- 20 24. Verfahren zur Herstellung von Gießformen oder Kernen umfassend:
- Bereitstellen der Formstoffmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,
 - Einbringen der Formstoffmischung in eine Form, und
 - Aushärten der Formstoffmischung.
- 25 25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei die Formstoffmischung mittels einer Kernschießmaschine mit Hilfe von Druckluft in die Form eingebracht wird und die Form ein Formwerkzeug ist und das Formwerkzeug mit einem oder mehreren Gasen durchströmt wird, insbesondere CO_2 , oder Gase enthaltend CO_2 ,
- 30 vorzugsweise auf über $60^\circ C$ erwärmtes CO_2 und/oder auf über $60^\circ C$ erwärmte Luft.
26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, wobei die Formstoffmischung zum Aushärten einer Temperatur von zumindest $100^\circ C$ für unter 5 min ausgesetzt wird.
- 35 27. Form oder Kern herstellbar nach zumindest einem der Ansprüche 24 bis 26.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2014/000306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B22C1/02 B22C1/18
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 347 890 A (AILIN-PYZIK IRIS B ET AL) 7 September 1982 (1982-09-07) cited in the application	18-23,27
Y	column 1, line 6 - line 10 column 2, line 17 - column 3, line 49 example 1	1-17, 24-26
X	----- DE 10 2004 042535 A1 (LUENGEN GMBH & CO KG AS [DE]) 9 March 2006 (2006-03-09)	27
Y	paragraph [0016] - paragraph [0052]	1-17, 24-26
X	----- DE 26 52 421 A1 (BAERLE & CIE AG) 26 May 1977 (1977-05-26) cited in the application the whole document	27
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 October 2014	Date of mailing of the international search report 23/10/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Zimmermann, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2014/000306

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 316 744 A (BERGNA HORACIO E) 23 February 1982 (1982-02-23) the whole document -----	27
X	DE 40 20 506 A1 (OKAZAKI MINERALS & REFINING CO [JP]) 10 January 1991 (1991-01-10) the whole document -----	27
X	US 2009/114364 A1 (CIEPLEWSKI JEFFREY J [US] ET AL) 7 May 2009 (2009-05-07) the whole document -----	27
X	GB 2 045 777 A (LUBREFOR SA) 5 November 1980 (1980-11-05) the whole document -----	27
X	US 5 911 269 A (BRANDER JOHN J [US] ET AL) 15 June 1999 (1999-06-15) the whole document -----	27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2014/000306

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4347890	A	07-09-1982	NONE

DE 102004042535	A1	09-03-2006	AT 542619 T 15-02-2012
		AU 2005279301	A1 09-03-2006
		BR PI0514810	A 24-06-2008
		CA 2578437	A1 09-03-2006
		CN 101027147	A 29-08-2007
		DE 102004042535	A1 09-03-2006
		DE 202005021896	U1 20-01-2011
		DK 1802409	T3 16-04-2012
		EP 1802409	A2 04-07-2007
		EP 2392424	A1 07-12-2011
		ES 2380349	T3 10-05-2012
		HR P20120325	T1 31-05-2012
		JP 5102619	B2 19-12-2012
		JP 2008511447	A 17-04-2008
		KR 20070057233	A 04-06-2007
		PL 1802409	T3 31-07-2012
		PT 1802409	E 08-05-2012
		SI 1802409	T1 31-05-2012
		US 2008099180	A1 01-05-2008
		WO 2006024540	A2 09-03-2006
		ZA 200701859	A 30-07-2008

DE 2652421	A1	26-05-1977	AT 350158 B 10-05-1979
		BE 848433	A1 17-05-1977
		CH 616450	A5 31-03-1980
		DE 2652421	A1 26-05-1977
		FR 2332311	A1 17-06-1977
		GB 1532847	A 22-11-1978
		IT 1068916	B 21-03-1985
		SE 432603	B 09-04-1984

US 4316744	A	23-02-1982	NONE

DE 4020506	A1	10-01-1991	DE 4020506 A1 10-01-1991
		JP H0335839	A 15-02-1991
		JP H0613137	B2 23-02-1994
		US 5057155	A 15-10-1991

US 2009114364	A1	07-05-2009	US 2009114364 A1 07-05-2009
		WO 2009062070	A1 14-05-2009

GB 2045777	A	05-11-1980	BE 882100 A1 08-09-1980
		DE 3008857	A1 18-09-1980
		ES 8102485	A1 16-04-1981
		FR 2450649	A1 03-10-1980
		GB 2045777	A 05-11-1980
		JP S55122646	A 20-09-1980

US 5911269	A	15-06-1999	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B22C1/02 B22C1/18
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B22C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 347 890 A (AILIN-PYZIK IRIS B ET AL) 7. September 1982 (1982-09-07) in der Anmeldung erwähnt	18-23,27
Y	Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 49 Beispiel 1	1-17, 24-26
X	DE 10 2004 042535 A1 (LUENGEN GMBH & CO KG AS [DE]) 9. März 2006 (2006-03-09)	27
Y	Absatz [0016] - Absatz [0052]	1-17, 24-26
X	DE 26 52 421 A1 (BAERLE & CIE AG) 26. Mai 1977 (1977-05-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	27
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zimmermann, Frank

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 316 744 A (BERGNA HORACIO E) 23. Februar 1982 (1982-02-23) das ganze Dokument -----	27
X	DE 40 20 506 A1 (OKAZAKI MINERALS & REFINING CO [JP]) 10. Januar 1991 (1991-01-10) das ganze Dokument -----	27
X	US 2009/114364 A1 (CIEPLEWSKI JEFFREY J [US] ET AL) 7. Mai 2009 (2009-05-07) das ganze Dokument -----	27
X	GB 2 045 777 A (LUBREFOR SA) 5. November 1980 (1980-11-05) das ganze Dokument -----	27
X	US 5 911 269 A (BRANDER JOHN J [US] ET AL) 15. Juni 1999 (1999-06-15) das ganze Dokument -----	27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2014/000306

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4347890	A	07-09-1982	KEINE

DE 102004042535	A1	09-03-2006	AT 542619 T 15-02-2012
		AU 2005279301	A1 09-03-2006
		BR PI0514810	A 24-06-2008
		CA 2578437	A1 09-03-2006
		CN 101027147	A 29-08-2007
		DE 102004042535	A1 09-03-2006
		DE 202005021896	U1 20-01-2011
		DK 1802409	T3 16-04-2012
		EP 1802409	A2 04-07-2007
		EP 2392424	A1 07-12-2011
		ES 2380349	T3 10-05-2012
		HR P20120325	T1 31-05-2012
		JP 5102619	B2 19-12-2012
		JP 2008511447	A 17-04-2008
		KR 20070057233	A 04-06-2007
		PL 1802409	T3 31-07-2012
		PT 1802409	E 08-05-2012
		SI 1802409	T1 31-05-2012
		US 2008099180	A1 01-05-2008
		WO 2006024540	A2 09-03-2006
		ZA 200701859	A 30-07-2008

DE 2652421	A1	26-05-1977	AT 350158 B 10-05-1979
		BE 848433	A1 17-05-1977
		CH 616450	A5 31-03-1980
		DE 2652421	A1 26-05-1977
		FR 2332311	A1 17-06-1977
		GB 1532847	A 22-11-1978
		IT 1068916	B 21-03-1985
		SE 432603	B 09-04-1984

US 4316744	A	23-02-1982	KEINE

DE 4020506	A1	10-01-1991	DE 4020506 A1 10-01-1991
		JP H0335839	A 15-02-1991
		JP H0613137	B2 23-02-1994
		US 5057155	A 15-10-1991

US 2009114364	A1	07-05-2009	US 2009114364 A1 07-05-2009
		WO 2009062070	A1 14-05-2009

GB 2045777	A	05-11-1980	BE 882100 A1 08-09-1980
		DE 3008857	A1 18-09-1980
		ES 8102485	A1 16-04-1981
		FR 2450649	A1 03-10-1980
		GB 2045777	A 05-11-1980
		JP S55122646	A 20-09-1980

US 5911269	A	15-06-1999	KEINE
