(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
18. Juli 2019 (18.07.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/137871 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/050233

(22) Internationales Anmeldedatum:
07. Januar 2019 (07.01.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 200 607.5
15. Januar 2018 (15.01.2018) DE

(71) Anmelder: **REINSICHT GMBH** [DE/DE]; Ringstraße 138, 70839 Gerlingen (DE).

(72) Erfinder: **HERZOG, Ivo**; Forchenrainstraße 96, 70839 Gerlingen (DE).

(74) Anwalt: **PATENTANWALTSKANZLEI CARTAGENA PARTNERSCHAFTSGESELLSCHAFT KLEMENT, EBERLE MBB**; Urbanstraße 53, 70182 Stuttgart (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, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MOULDS AND CORES SUITABLE FOR PRODUCING FIBRE COMPOSITE BODIES OR CAST PARTS IN METAL OR PLASTIC, MOULD BASE MATERIAL AND BINDER USED IN THE METHOD AND MOULDS AND CORES PRODUCED ACCORDING TO THE METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON FÜR DIE HERSTELLUNG VON FASERVERBUNDKÖRPERN ODER GUSSTEILEN AUS METALL ODER KUNSTSTOFF GEEIGNETEN FORMEN UND KERNEN, BEI DEM VERFAHREN EINSETZBARE FORMGRUNDSTOFFE UND BINDER SOWIE GEMÄß DEM VERFAHREN HERGESTELLTE FORMEN UND KERNE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing moulds and cores suitable for producing fiber composite bodies or cast parts made from metal or plastic from a particulate mould base material and a multi-component binder by means of 3D printing. According to the invention, the particulate mould base material is pretreated with at least one silicon-organic compound which has a polar hydrophilic end and a non-polar hydrophobic end. After forming a layer from the pretreated particulate moulding material, the binder or at least one component of the binder is applied to the layer in liquid form. The organosilicon compound is contained in moulds and cores produced according to the method. The mould base material and the silicon-organic compound can be part of a set used for carrying out the method.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Erzeugung von für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff geeigneten Formen und Kernen aus einem partikulären Formgrundstoff und einem mehrkomponentigen Binder mittels 3D-Druck wird der partikuläre Formgrundstoff mit mindestens einer siliziumorganischen Verbindungvorbehandelt, die ein polares hydrophiles Ende und einunpolares hydrophobes Ende aufweist. Nach Bildung einer Schicht aus dem vorbehandelten partikulären Formgrundstoff wird der Binder oder mindestens eine Komponente des Bindersin flüssiger Form auf die Schicht aufgebracht. Die siliziumorganische Verbindung ist in gemäß dem Verfahren hergestellten Formen und Kernen enthalten. Der Formgrundstoff und diesiliziumorganische Verbindungkönnen Bestandteil eines zur Durchführung des Verfahrens ausgebildeten Sets sein.

WO 2019/137871 A2

Verfahren zur Erzeugung von für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff geeigneten Formen und Kernen, bei dem Verfahren einsetzbare Formgrundstoffe und Binder sowie gemäß dem Verfahren hergestellte Formen und Kerne

Die nachfolgend beschriebene Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff geeigneten Formen und Kernen aus einem partikulären Formgrundstoff und einem mehrkomponentigen Binder mittels 3D-Druck sowie bei dem Verfahren einsetzbare Formgrundstoffe und Binder sowie gemäß dem Verfahren hergestellte Formen und Kerne.

In einer Vielzahl von technischen Produkten kommen Bauteile aus Metall, Kunststoff oder aus einem Faserverbundwerkstoff (ein Kompositmaterial umfassend eine Matrix aus einem Kunststoff und ein Fasermaterial, das in die Matrix eingebettet ist) zum Einsatz, die in ihrem Inneren einen Hohlraum aufweisen. Die Herstellung solcher Bauteile ist schwierig, insbesondere, wenn der Hohlraum eine komplexe Geometrie aufweisen soll, beispielsweise eine längliche, gebogene Form oder eine Form mit Hinterschneidungen, während die Hohlraumoberfläche gleichzeitig glatt und hochwertig sein muss. Ein möglicher Weg, solche Bauteile in einem Stück zu produzieren, ist der Guss unter Verwendung von sogenannten „verlorenen Formen“. Bei dieser Technik wird in einem vorgelagerten Schritt ein Formteil (der sogenannte „Kern“) produziert, das in Größe und Form dem zu bildenden Hohlraum entspricht. Der Kern wird in einem aus weiteren Formteilen bestehenden Gusswerkzeug angeordnet, in welches anschließend ein flüssiges Metall, ein flüssiges Polymermaterial oder ein flüssiger Polymervorläufer eingespritzt wird. Bei der Herstellung von Faserverbundkörpern wird der Kern vor dem Anordnen in dem Gusswerkzeug mit einem Fasermaterial ummantelt. Nach dem Guss erhält man einen Faserverbundkörper oder ein Gussteil aus Metall oder Kunststoff mit dem gewünschten Hohlraum, in dem allerdings noch der Kern steckt. Dieser wird anschließend entfernt, was bedingt durch die erwähnte komplexe Geometrie des Hohlraums nicht ohne eine Zerstörung des Kerns erfolgen kann. Der Kern ist als Formteil „verloren“.

Aus dem Metallguss ist es bekannt, zur Herstellung von Hohlräumen in Gussteilen Kerne aus anorganischen Materialien wie z.B. Sand zu verwenden. Derartige Kerne lassen sich unter der Voraussetzung, dass ihre Oberfläche versiegelt wird, auch beim Kunststoffguss einsetzen. Sie werden aus einer Formstoffmischung umfassend einen Binder und ein geeignetes partikuläres anorganisches Material, den sogenannten Formgrundstoff, hergestellt. Der Binder hält die Partikel des Formgrundstoffs zusam-

men und ist somit für die strukturelle Integrität der Kerne verantwortlich. Die Kerne müssen den während eines Gussvorgangs auftretenden thermischen und mechanischen Belastungen standhalten können. Nach dem Guss werden die Kerne meist mittels Vibrationen zerkleinert. Bei Verwendung eines wasserlöslichen Binders, beispielsweise eines Binders auf Basis von Magnesiumsulfat, von Wasserglas oder auf Basis von Polyphosphat und/oder Borat, lassen sich die Kerne nach dem Gussvorgang auch mit Wasser aus dem Inneren von Gussteilen herauslösen.

Zur Herstellung solcher Kerne aus anorganischen Materialien wird meist eine Formstoffmischung umfassend einen feuerfesten Formgrundstoff, meist Sand, und einen Binder hergestellt. Diese wird in einem Formwerkzeug zu der gewünschten Form oder dem gewünschten Kern verarbeitet. Zur Herstellung von Kernen wird beim sogenannten Kernschießverfahren eine Formstoffmischung unter definiertem Druck und definierter Temperatur in einen Kernkasten (ein Formwerkzeug, das in der Regel aus zwei Formteilen bzw. Formhälften besteht, die im Gebrauchszustand mindestens einen Innenhohlraum in Form des zu fertigenden Kerns - ein sogenanntes Formnest – einschließen) eingebracht. Nach dem Aushärten des Binders kann der fertige Kern aus dem Kernkasten entnommen und bestimmungsgemäß verwendet werden.

In jüngerer Zeit werden Formen und Kerne immer häufiger auch mittels 3D-Druck gefertigt. Ein Drucker zur Herstellung von 3D-Bauteilen verfügt in der Regel über mindestens einen beweglichen Druckkopf, welcher ähnlich wie ein Druckkopf eines herkömmlichen Tintenstrahl-Druckers funktioniert. An Stelle von Tinte wird über diesen Druckkopf jedoch meist ein flüssiger Binder auf eine Schicht aus einem feuerfesten Formgrundstoff aufgetragen. Als Datengrundlage können hierbei die einzelnen 2D-Schichten eines mittels eines Computers in ebendiese einzelnen Schichten zerlegten 3D-Modells dienen.

Zum schichtweisen Aufbau einer Form oder eines Kerns für den Kunststoff- oder Metallguss mittels 3D-Druck wird in einem Rahmen eine erste Schicht aus dem feuerfesten Formgrundstoff angeordnet. Dann wird in einem ersten Druckschritt über den mindestens einen Druckkopf der Binder aufgetragen. Der Binder verklebt einzelne Partikel des Formgrundstoffs miteinander. Vereinfacht ausgedrückt zeichnet der 3D-Drucker ein zweidimensionales Bild einer ersten Schicht des 3D-Bauteils. Danach wird eine zweite Schicht aus dem feuerfesten Formgrundstoff auf der ersten Schicht gebildet. In einem zweiten Druckschritt wird auch auf diese Schicht der Binder aufgetragen, wobei die Menge an Binder derart bemessen ist, dass nicht nur Partikel des Formgrundstoffs innerhalb der zweiten Schicht miteinander verkleben, sondern auch Partikel aus der ersten Schicht mit Partikeln aus der zweiten Schicht.

Schicht für Schicht wird so das 3D-Bauteil aufgebaut. Ein besonderes Augenmerk ist hierbei auf einen gleichmäßigen Auftrag der einzelnen Schichten zu legen. In der Regel müssen die Schichten vor dem Binderauftrag verdichtet werden, beispielsweise mittels einer Walze oder mittels Vibration.

Geeignete Vorrichtungen zur Herstellung von Formen und Kernen mittels 3D-Druck sind kommerziell erhältlich. Der Aufbau eines zur Herstellung von Formen und Kernen geeigneten 3D-Druckers ist beispielsweise in Fig. 1 der WO 2016/019937 A1 der Voxeljet AG schematisch dargestellt.

Aus der DE 102014118577 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Formen und Kernen mittels 3D-Druck bekannt. Hierbei kommen als Binder eine Mischung aus Wasserglas und mindestens einem Phosphat und/oder mindestens einem Borat und als Formgrundstoff Materialien wie Quarzsand zum Einsatz. Dem Formgrundstoff kann ein Härter für den Binder zugesetzt sein.

Aus der WO 2012/175072 A1 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Formen und Kernen mittels 3D-Druck bekannt. Hierbei werden zum schichtweisen Aufbau eines 3D-Bauteils Lagen aus einem feuerfesten Formgrundstoff gebildet, dem eine sprühgetrocknete Alkalisilikatlösung zugesetzt ist. Diese kann mittels Wasser, das über einen Druckkopf auf die Lagen aufgetragen wird, aktiviert werden und bindet mit dem Wasser befeuchtete Partikel des Formgrundstoffs nach einem anschließenden Trocknungsprozess aneinander.

Auch die WO 2011/087564 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formen und Kernen mittels 3D-Druck. Hierbei wird eine druckbare Mischung aus einem feuerfesten Formgrundstoff, Zement und einem Wasserglas gebildet, aus der ein 3D-Bauteil schichtweise aufgebaut wird.

Beim 3D-Druck von Formen und Kernen kann das Problem auftreten, dass beim Auftrag wasserbasierter Binder der Binder nicht unmittelbar an der Position des Auftrags verbleibt, sondern schwerkraftbedingt in tiefere Schichten absinkt. Darüber hinaus verläuft der Binder seitlich und verklebt auch außerhalb der zu bedruckenden Bereiche einzelne Partikel des Formgrundstoffs miteinander. Dieser Effekt ist auch unter dem Begriff Fluidmigration bekannt. Da die Zeiträume zwischen dem Bedrucken aufeinanderfolgender Schichten häufig zu klein sind als dass bereits bedruckte Schichten in relevantem Umfang trocknen bzw. aushärten können, wird dieses Problem mit dem Bedrucken jeder weiteren Schicht in der Tendenz verstärkt. Dies kann in Abhängigkeit des Sorptionsvermögens des Formgrundstoffs zu sehr deutlichen Abweichungen von den jeweils geltenden geometrischen Vorgaben betreffend die zu druckende Form oder den zu druckenden Kern führen.

Es gibt mehrere in der Regel mehrere Faktoren, über die Einfluss auf das Ausmaß der Fluidmigration genommen werden kann. Es handelt sich hierbei insbesondere um die Menge und die Konzentration des Binders sowie den Energieeintrag beim Härten des zugegebenen Binders. Detaillierte Erläuterungen zu diesem Thema finden sich beispielsweise in der Dissertation von Ramakrishnan, Robert mit dem Titel „3-D-Drucken mit einem anorganischen Formstoffsystem“ aus dem Jahr 2016 (eingereicht am 24. September 2015 bei der Technischen Universität München und angenommen durch die Fakultät für Maschinenwesen am 25. Januar 2016; Vorsitzender Univ.-Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart, Prüfer Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfram Volk und Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Tim C. Lüth).

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein diesbezüglich verbessertes Verfahren zur Bereitstellung von Formen und Kernen für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff mittels 3D-Druck bereitzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung das Verfahren mit den in Anspruch 1 genannten Merkmalen, die Formen und Kerne mit den in Anspruch 13 genannten Merkmalen, den partikulären Formgrundstoff mit den in Anspruch 14 genannten Merkmalen und das Set mit den in Anspruch 15 genannten Merkmalen vor.

Das Verfahren gemäß der Erfindung dient wie die eingangs diskutierten, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren der Erzeugung von für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff geeigneten Formen und Kernen. Erfindungsgemäß werden diese mittels 3D-Druck aus einem partikulären Formgrundstoff und einem mehrkomponentigen Binder gefertigt. Das Verfahren umfasst stets die folgenden Schritte:

a. Der partikuläre Formgrundstoff wird mit mindestens einer siliziumorganischen Verbindung vorbehandelt, die ein polares hydrophiles Ende und einen unpolares hydrophobes Ende aufweist.
b. Es wird eine Schicht aus dem vorbehandelten partikulären Formgrundstoff gebildet.
c. Der Binder oder mindestens eine Komponente des Binders (kurz: Binderkomponente) wird – in der Regel über einen oder mehrere Druckköpfe eines 3D-Druckers - in flüssiger Form auf die Schicht aufgebracht.

Analog zu der eingangs erläuterten üblichen Vorgehensweise zur Herstellung von Formen und Kernen mittels 3D-Druck werden hierbei die Schritte b. und c. mehrfach wiederholt. Auf eine erste Schicht aus dem vorbehandelten Formgrundstoff wird der Binder oder die mindestens eine Komponente aufgebracht, gefolgt von der Bildung einer zweiten Schicht aus dem vorbehandelten Formgrundstoff auf

der ersten Schicht und wieder gefolgt vom Aufbringen des Binders oder der Binderkomponente. Dies wird solange wiederholt, bis der schichtweise Aufbau der gewünschten Form oder des gewünschten Kerns abgeschlossen ist.

Formgrundstoff

Der verwendete Formgrundstoff umfasst bevorzugt ein partikuläres Material, an dessen Oberfläche das hydrophile Ende der siliziumorganischen Verbindung anbinden kann. Bevorzugt besteht der verwendete Formgrundstoff aus einem solchen Material. Der vorbehandelte Formgrundstoff besteht bevorzugt aus dem partikulären Material und der siliziumorganischen Verbindung.

- In bevorzugten Ausführungsformen wird als partikuläres Material mindestens ein in Wasser (bei Raumtemperatur) unlösliches, partikuläres anorganisches Material gewählt. Dieses ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe mit Sand, Glas, oxidischen, keramischen, metallischen und glaskeramischen Materialien und Mischungen der vorgenannten Materialien.

  Der Sand kann natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. In Frage kommen insbesondere Quarzsand, Zirkonsand, Chromerzsand, Mullitsand und Olivinsand.

  Als Gläser kommen insbesondere anorganische Gläser, die sich chemisch inert gegenüber Wasser oder wässrigen Lösungen verhalten, zumindest im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 200 °C, in Frage.

  Unter den bekannten oxidischen Materialien kommen insbesondere Metalloxide wie Aluminiumoxid für den Einsatz in Frage.

  Unter keramischen Partikeln sind insbesondere Partikel aus Carbiden, Nitriden, Oxiden, Siliciden sowie aus bekannten Tonmineralien wie zum Beispiel Kaolinit zu verstehen.

  Mit dem Begriff „Glaskeramiken“ sind Gläser gemeint, die kristalline keramische Partikel aufweisen, die in eine amorphe Glasphase eingebettet sind.

  Zusätzlich oder alternativ können als partikuläres Material Mikrohohlkugeln, insbesondere Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und/oder Mikroglashohlkugeln, Granulate, und/oder kugelförmige Formkörper auf der Basis von Glas, Keramik oder Metallen oder Metalllegierungen eingesetzt werden.

Auch Glas-Recycling-Produkte wie Glasgranulat und Glas-Bläh-Granulat sowie Blähton und sonstige, preisgünstige, partikuläre Stoffe sind einsetzbar.

Eine Verwendung von niedrigschmelzenden Partikeln, beispielsweise aus einem niedrigschmelzenden Glas, kommt meist nur bei der Herstellung von Formen in Frage, die zur Erzeugung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Kunststoff dienen. Für die Verarbeitung von flüssigen Metallen, beispielsweise von flüssigem Aluminium, sind Formen aus diesen Materialien nicht gut geeignet. Als Formgrundstoff eignen sich in diesen Fällen insbesondere hochtemperaturbeständiger Sand und die erwähnten keramischen Partikel.

Bevorzugt weist das partikuläre Material einen Schmelzpunkt > 600 °C, bevorzugt größer 900 °C, besonders bevorzugt > 1200°C und insbesondere bevorzugt > 1500 °C auf.

- In einigen weiteren bevorzugten Ausführungsformen wird als Formgrundstoff mindestens ein in Wasser (bei Raumtemperatur) lösliches, partikuläres anorganisches Material gewählt. Hierbei handelt es sich bevorzugt um ein wasserlösliches Salz.

  Zu den einsetzbaren wasserlöslichen Salzen zählen insbesondere Salze aus der Gruppe mit Natriumchlorid (NaCl), Kaliumchlorid (KCl) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3). Weiterhin zählen auch Nitrate dazu, insbesondere Natriumnitrat ($NaNO_3$) und Kaliumnitrat (KNO_3).

  Die genannten Salze eignen sich insbesondere für Formen zur Erzeugung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Kunststoff.

- In einigen weiteren bevorzugten Ausführungsformen wird als Formgrundstoff mindestens ein in Wasser (bei Raumtemperatur) lösliches, partikuläres organisches Material gewählt. Hierbei handelt es sich bevorzugt um ein wasserlösliches Polymer oder ein Salz einer organischen Säure wie z.B. Natriumacetat oder Mischungen dieser Materialien oder um Harnstoff, Zitronensäure oder Weinsteinsäure.

  Diese Materialien eignen sich insbesondere für Formen zur Erzeugung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus niedrigschmelzendem Kunststoff.

Besonders bevorzugt weist der partikuläre Formgrundstoff einen mittleren Partikeldurchmesser (d50 Wert) von 10 µm bis 800 µm, bevorzugt zwischen 30 µm und 300 µm, auf.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, dass der partikuläre Formgrundstoff eine nach DIN-ISO 9277 bestimmte Oberfläche im Bereich von 50 cm^2/g und 500 cm^2/g aufweist.

Die Korngrößenverteilung des Formgrundstoffs wird bevorzugt derart gewählt, dass sie in den herzustellenden Kernen und Formen zu einer dicht gepackten Konstellation führt, entsprechend den empirisch ermittelten Kornverteilungen nach Litzow oder Fuller. Dies wird bevorzugt angewendet, um zu infiltrierende Porenräume minimal zu halten.

Siliziumorganische Verbindung

Das polare hydrophile Ende der siliziumorganischen Verbindung umfasst bevorzugt mindestens eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe mit Hydroxy- (-OH), Hydroxylat- (-O-), Amino- ($-NH_2$), Ammonium- (-NH4+), Carboxyl- (-COOH) oder Carboxylat-Gruppen. Insbesondere kann das hydrophile Ende auch mehrere dieser Gruppen umfassen, also beispielsweise mehrere Hydroxylat-Gruppen.

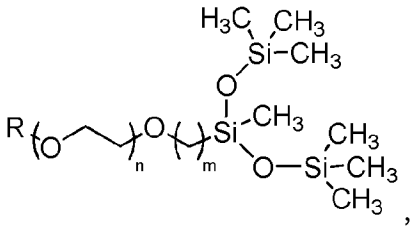
Das unpolare hydrophobe Ende der siliziumorganischen Verbindung umfasst mindestens eine Alkylgruppe, bevorzugt aus der Gruppe mit Methyl-, Ethyl- und Propyl-. In bevorzugten Ausführungsformen kann das hydrophobe Ende auch mehrere Alkylgruppen umfassen.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind das polare, hydrophile und das unpolare, hydrophobe Ende an dasselbe Si-Atom gebunden. In diesem Fall ist die siliziumorganische Verbindung bevorzugt ein Alkylsilanolat, insbesondere ein Alkalimethylsilanolat, besonders bevorzugt ein Kaliummethylsilanolat.

  In weiter bevorzugten Ausführungsformen ist die siliziumorganische Verbindung Trikaliummethylsilantriolat (Summenformel $CH_3K_3O_3Si$, auch bekannt unter dem Namen Kaliummethylsiliconat).

- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das unpolare, hydrophobe Ende der siliziumorganischen Verbindung an ein Si-Atom gebunden und das hydrophile Ende ist an ein C-Atom gebunden. In diesem Fall ist es weiter bevorzugt, dass das Si-Atom und das C-Atom über eine Kette mit *n* Atomen verbunden sind, wobei *n* eine ganze Zahl zwischen 1 und 150 ist und die Atome ausgewählt sind aus C-Atomen und O-Atomen und Si-Atomen.

In weiter bevorzugten Ausführungsformen ist die siliziumorganische Verbindung eine Verbindung mit der Strukturformel (I)



,

wobei *n* eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 und *m* eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist und R bevorzugt ein H-Atom ist.

Besonders bevorzugt wird als siliziumorganische Verbindung 3-(Polyoxythylen)propylheptamethyltrisiloxan verwendet.

Vorbehandelter Formgrundstoff

Zur Vorbehandlung wird der partikuläre Formgrundstoff mit der mindestens einen siliziumorganischen Verbindung versetzt. Hierbei gibt es eine optimale Menge, in der die siliziumorganische Verbindung dem Formgrundstoff zugesetzt wird. Bei einem zu niedrigen Anteil besteht die Gefahr, dass der Zusatz der siliziumorganischen Verbindung keine ausreichende Wirkung zeigt. Bei einem zu hohen Anteil besteht die Gefahr, dass der partikuläre Formstoff so stark hydrophobisiert wird, so dass die einzelnen Partikel des Formstoffs beim späteren Druckprozess nicht mehr in eine hinreichende Wechselwirkung mit dem Binder eintreten können.

Der vorbehandelte Formgrundstoff liegt in der Regel in Form eines rieselfähigen Produkts vor.

Besonders bevorzugt wird die siliziumorganische Verbindung dem partikulären Formgrundstoff bei der Vorbehandlung in einer Menge zugesetzt, dass sie in dem vorbehandelten Formgrundstoff in einem Gewichtsanteil von mindestens 0,001 Gew.-% und von maximal 0,1 Gew.-% enthalten ist (bezogen auf das Trockengewicht des vorbehandelten Formgrundstoffs). Innerhalb dieses Bereiches ist ein Anteil im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% weiter bevorzugt. Dies gilt insbesondere für die Fälle, in denen als partikulärer Formgrundstoff ein Formgrundstoff mit dem erwähnten bevorzugten mittleren Partikeldurchmesser (d50 Wert) von 10 µm bis 800 µm verwendet wird und bei denen die siliziumorganische Verbindung ein Alkalimethylsilanolat, insbesondere Kaliummethylsiliconat, oder eine Verbindung der Formel (1), insbesondere 3-(Polyoxythylen)propylheptamethyltrisiloxan, ist.

Die Menge, in der die siliziumorganische Verbindung dem partikulären Formgrundstoff zugesetzt wird, beeinflusst auch, in welchem Umfang die eingangs erwähnte Fluidmigration stattfindet. Ein Optimalwert für den Gewichtsanteil der siliziumorganischen Verbindung, insbesondere innerhalb des genannten Bereichs von 0,01 Gew.-% und 0,1 Gew.-%, lässt sich mit Hilfe experimenteller Untersuchungen ermitteln.

Eine hierfür geeignete Vorgehensweise ist aus der eingangs erwähnten Dissertation von Ramakrishnan bekannt. Diese umfasst die Herstellung genormter Prüfkörper umfassend eine Struktur aus mehreren konzentrischen Ringen gemäß festgelegten Druckparametern. Diese Prüfkörper werden nach ihrer Herstellung mit Druckluft bei einem definierten Arbeitsdruck von 8 bar abgeblasen. Der Luftstrom entfernt ungebundenes Partikelmaterial in den Zwischenräumen der filigranen Ringe. Nach dem Ausblasen wird das Gewicht der Prüfkörper mittels einer Feinwaage ermittelt.

Je stärker Fluidmigration auftritt, desto mehr Material bleibt in Form von Anhaftungen in den Zwischenräumen zurück. Diese Anhaftungen führen zu einer Gewichtszunahme, die mittels der Feinwaage gemessen wird.

Die Fluidmigration drückt aus, wie viel Prozent die Masse eines Prüfkörpers über seiner Sollmasse liegt. Diese lässt sich aus der Dichte der Scheibenprüfkörper und dem Nennvolumen des Prüflings (aus den CAD-Daten) errechnen. Durch den Einsatz der siliziumorganischen Verbindung lassen sich Prüfkörper herstellen, deren Gewicht weniger als 0,1 % von ihrem Sollgewicht abweicht.

Die siliziumorganische Verbindung ist bevorzugt an die Oberfläche des vorbehandelten Formgrundstoffs angebunden, besonders bevorzugt über ihr hydrophiles Ende.

Binder

In bevorzugten Ausführungsformen zeichnet sich der Binder durch die folgenden Merkmale aus:

- Er umfasst mindestens eine wasserlösliche Binderkomponente.
- Er umfasst mindestens eine wasserunlösliche Binderkomponente.
- Er umfasst Wasser oder eine wässrige Lösung, insbesondere eine wässrige alkalische Lösung.

Gegebenenfalls umfasst der Binder auch mindestens ein Additiv, das seine Verarbeitungseigenschaften beeinflusst, beispielsweise Polyethylenglykol, ein Netzmittel wie Natrium-2-ethylhexylsulfat (Sulfetal), ein Tensid (Byk) oder ein rheologisches Additiv.

Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Binderkomponente mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Wasserglas, Magnesiumsulfat, Phosphat und Borat umfasst.

Als Wassergläser bezeichnet man sowohl aus einer Schmelze erstarrte, glasartige, wasserlösliche Alkalisilikate, insbesondere Natrium-, Kalium-, und Lithiumsilikate, als auch ihre wässrigen Lösungen. Zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung eignen sich besonders Natriumwassergläser. Es ist auch möglich, ein Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Wassergläsern einzusetzen.

Ein charakteristisches Merkmal von Wassergläsern ist ihr Modul, worunter man das Molverhältnis SiO_2:M_2O im Wasserglas versteht, wobei M bevorzugt ausgewählt ist aus Li^+, K^+ oder Na^+. Vorliegend werden bevorzugt Wassergläser verwendet, deren Modul im Bereich von 1,2 bis 4,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 3,3, liegt.

In der GB 782 205 A ist ein Alkaliwasserglas beschrieben, das sich auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Binder eignet und das durch Einleitung von CO_2 ausgehärtet werden kann. Weitere geeignete auf Wasserglas basierende Binder sind z.B. aus der DE 199 25 167 A1, der DE 10 2007 045 649 A1 oder aus der US 5474606 A bekannt.

Borate sind Salze oder Ester der Borsäuren. Auch Borsäure selbst kann zu den Boraten gezählt werden, sie wird oft auch als Trihydrogenborat bezeichnet. Die Salze sind dadurch gekennzeichnet, dass sie in ihrem Ionengitter als Anion das Borat-Ion BO_3^{3-} bzw. eine kondensierte Form davon (zum Beispiel $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, Tetraborat) enthalten.

Als Phosphate können neben klassischen Phosphaten wie Ammoniumphosphat insbesondere auch Polyphosphate und Hydrogenphosphate wie Natriumhydrogenphosphat eingesetzt werden.

Bei Polyphosphaten handelt es sich bekanntlich um Kondensationsprodukte von Salzen der ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4) mit der allgemeinen Summenformel $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ und der Struktur M-O-[P(OM)(O)-O]$_n$-M, wobei M ein einwertiges Metall ist und n ohne weiteres eine bis zu drei- oder sogar vierstellige Zahl sein kann. Zu den Polyphosphaten werden allerdings sehr häufig auch die kurzkettigen (also eigentlich Oligo-) Phosphate gezählt, bei denen n beispielsweise eine Zahl von 8 bis 32 sein kann. Zyklische Polymere werden als Metaphosphate bezeichnet.

Zum Einsatz im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Binder auf Basis von Polyphosphat und/oder Borat sind beispielsweise in der WO 92/06808 A1 beschrieben. Weitere geeignete phosphat-

basierte Binder sind aus der DE 103 59 547 B3 oder aus der DE 195 25 307 A1 oder aus der US 5711792 A bekannt.

In einigen besonders bevorzugten Ausführungsformen umfasst der erfindungsgemäß verwendete Binder als Phosphat Natrium-Hexametaphosphat ($(NaPO_3)_6$).

Die wasserunlösliche Binderkomponente umfasst bevorzugt mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit partikulärem Siliziumdioxid, insbesondere partikulärem amorphem Siliziumdioxid, und partikulärem Calciumcarbonat.

Dass der Zusatz von Siliziumdioxid zu einer Formstoffmischung mit einem wasserglasbasierten Binder vorteilhaft sein kann, ist bereits aus der DE 2434431 A1 der Firma E.I. du Pont de Nemours and Co. bekannt. Durch den Zusatz lässt sich die Festigkeit wasserglasgebundener Formen und Kerne deutlich erhöhen.

Das partikuläre Siliziumdioxid wird bevorzugt als Suspension in Wasser, insbesondere als kolloidale wässrige Suspension, eingesetzt. Die verwendete Suspension weist hierbei bevorzugt einen Feststoffgehalt im Bereich von 10 Gew.-% bis 80 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Suspension) auf.

Bei der Suspension handelt es sich in besonders bevorzugten Ausführungsformen um eine Suspension durch Kondensation bevorzugt niedermolekularer Kieselsäure hergestellter Partikel. Das partikuläre Siliziumdioxid kann aber auch anderweitig hergestellt sein, beispielsweise mittels Flammpyrolyse aus Siliziumtetrachlorid. Auch natürliche amorphe Kieselsäuren, beispielsweise die in der DE 10 2007 045 649 A1 beschriebenen, können eingesetzt werden.

Bevorzugt weist das partikuläre Siliziumdioxid einen mittleren Partikeldurchmesser (d50 Wert) im Bereich von 5 nm bis 1,5 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 nm bis 1 µm, auf.

Die Herstellung kolloidaler Suspensionen von Partikeln durch Kondensation niedermolekularer Kieselsäure ist ein bekannter Vorgang. Niedermolekulare Kieselsäuren wie Monokieselsäure (Orthokieselsäure), Dikieselsäure oder Trikieselsäure neigen zur Kondensation, insbesondere unter sauren oder basischen Bedingungen. Kondensieren diese niedermolekularen Kieselsäuren, so bilden sich die ge-

wünschten kolloidalen Suspensionen. Diese sind mit den unterschiedlichsten mittleren Partikelgrößen im Handel frei erhältlich.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Partikel und kolloidale Suspensionen sind ausgehend von reiner Monokieselsäure hergestellt.

Besonders bevorzugt wird der erfindungsgemäß verwendete Binder durch Vermengung der folgenden Komponenten in den folgenden Anteilen gebildet:

- Die mindestens eine wasserlösliche Binderkomponente in einem Anteil im Bereich von 40 Gew.-% bis 99 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 50 Gew-% bis 80 Gew.-%.
- Die mindestens eine wasserunlösliche Binderkomponente in einem Anteil im Bereich von 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 5 Gew-% bis 30 Gew.-%.
- Das Wasser oder die wässrige Lösung, insbesondere die wässrige alkalische Lösung, in einem Anteil im Bereich von 10 Gew-% bis 60 Gew.-%.

Alle Prozentangaben beziehen sich auf das addierte Gesamtgewicht aller Komponenten des Binders einschließlich des Wassers oder der wässrigen Lösung. Die Anteile der Komponenten addieren sich auf 100 Gew.-%.

Applikationsvarianten

Grundsätzlich ist es möglich, den Binder in Form einer Mischung aller seiner Bestandteile bereitzustellen und auf die Schicht aus dem vorbehandelten partikulären Formgrundstoff aufzubringen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist allerdings mindestens eine Komponente des Binders als stationäre Binderkomponente in der Schicht aus dem Formgrundstoff enthalten. Lediglich die übrigen Komponenten des Binders werden in flüssiger Form auf die Schicht aufgebracht.

Gemäß einer ersten bevorzugten Verfahrensvariante handelt es sich bei der stationären Binderkomponente um die wasserunlösliche Binderkomponente oder eine der wasserunlöslichen Binderkomponenten. Besonders bevorzugt wird der Formgrundstoff in diesem Fall mit der stationären Binderkomponente vorbehandelt. So ist es beispielsweise möglich, den Formgrundstoff mit der beschriebenen kolloidalen wässrigen Siliziumdioxid-Suspension zu vermischen bevor aus dem Formgrundstoff eine Schicht gebildet wird, auf die dann die übrigen Komponenten des Binders, beispielsweise ein

Wasserglas, in flüssiger Form aufgebracht werden, insbesondere über den oder die erwähnten Druckköpfe.

Die mindestens eine Binderkomponente, die in flüssiger Form auf die Schicht aufgebracht wird, umfasst bevorzugt mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Wasser, einer wässrige Hydroxid-Lösung (insbesondere Natronlauge oder Kalilauge), einer Wasserglaslösung, einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat, einer wässrigen Phosphatlösung und einer wässrigen Boratlösung, abhängig vom jeweils verwendeten Binder.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Verfahrensvariante handelt es sich bei der stationären Binderkomponente um die wasserlösliche Binderkomponente oder eine der wasserlöslichen Binderkomponenten. Besonders bevorzugt wird der Formgrundstoff auch in diesem Fall mit der stationären Binderkomponente vorbehandelt. So ist es beispielsweise möglich, den Formgrundstoff mit Wasserglas als Binderkomponente zu vermischen bevor aus dem Formgrundstoff eine Schicht gebildet wird, auf die dann die übrigen Komponenten des Binders, beispielsweise die beschriebene kolloidale wässrige Siliziumdioxid-Suspension, in flüssiger Form aufgebracht werden.

<u>Heißhärtende und selbsthärtende Verfahrensvarianten</u>

In Abhängigkeit des verwendeten Binders kann es bevorzugt sein, nach dem Aufbringen des Binders oder der mindestens einen Komponente des Binders auf die Schicht den Binder zu härten. Hierfür stehen insbesondere die folgenden Vorgehensweisen zur Auswahl:

- Die Härtung erfolgt mittels Mikrowellenstrahlung.
- Die Härtung erfolgt chemisch, insbesondere mittels CO_2 oder mittels eines selbstaushärtenden Additivs.
- Die Härtung erfolgt thermisch.

Eine solche heißhärtende Verfahrensvariante kann beispielsweise unter den folgenden Bedingungen vorteilhaft sein:

- Der Formgrundstoff ist ein Sand, der mit dem Alkylsilanolat, insbesondere mit Kaliummethylsiliconat, behandelt ist.
- Auf die Schicht wird als flüssige Binderkomponente eine Wasserglaslösung aufgebracht.

In diesem Fall erfolgt bevorzugt eine Härtung mittels Mikrowellenstrahlung. Insbesondere bei der Herstellung von Kernen oder Formen für Gussanwendungen kann es bevorzugt sein, das in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente das oben erwähnte partikuläre Siliziumdioxid enthalten ist.

In den meisten bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Binder allerdings derart gewählt, dass eine Selbsthärtung möglich ist. Zwei besonders bevorzugte selbsthärtende Verfahrensvarianten werden im Folgenden beschrieben:

Bei einer Variante (1) mit selbsthärtendem Binder

- ist der Formgrundstoff ein Sand, der mit einer siliziumorganischen Verbindung gemäß Formel (I) behandelt ist,
- ist in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente ein Esterhärter wie beispielsweise Diacetin oder Triacetin enthalten, und
- wird auf die Schicht als flüssige Binderkomponente die Wasserglaslösung aufgebracht.

Auch bei dieser Verfahrensvariante ist keine Härtung mittels Mikrowelle erforderlich (stattdessen erfolgt die Aushärtung durch eine härterbedingte Sol-Gelumwandlung ohne Einsatz thermischer Energie) und auch hier kann es bei der Herstellung von Kernen oder Formen für Gussanwendungen bevorzugt sein, das in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente das oben erwähnte partikuläre Siliziumdioxid enthalten ist.

Bei einer Variante (2) mit selbsthärtendem Binder

- ist der Formgrundstoff ein Sand, der mit einer siliziumorganischen Verbindung gemäß Formel (I) behandelt ist,
- ist in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente das Wasserglas enthalten, und
- wird auf die Schicht als Bestandteil einer flüssigen Binderkomponente ein Esterhärter, beispielsweise Diacetin oder Triacetin, aufgebracht.

Auch bei dieser Verfahrensvariante ist keine Härtung mittels Mikrowelle erforderlich (stattdessen erfolgt die Aushärtung durch eine härterbedingte Sol-Gelumwandlung ohne Einsatz thermischer Energie) und auch hier kann es bei der Herstellung von Kernen oder Formen für Gussanwendungen bevorzugt sein, das in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente das oben erwähnte partikuläre Siliziumdioxid enthalten ist.

Gemäß dem Verfahren hergestellte Formen und Kerne

Gemäß dem Verfahren hergestellte Formen und Kerne weisen einen Anteil an der siliziumorganischen Verbindung auf, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,09 Gew.-%.

In bevorzugten Ausführungsformen zeichnen sie sich weiterhin durch eines der folgenden oder eine Kombination der folgenden Merkmale aus:

- Die Formen und Kerne umfassen mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Magnesiumsulfat, Phosphat und Borat, insbesondere in einem Anteil im Bereich von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.-%.
- Die Formen und Kerne umfassen partikuläres Siliziumdioxid mit einem mittleren Partikeldurchmesser (d50 Wert) im Bereich von 5 nm bis 1,5 µm, insbesondere in einem Anteil im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-%.

Set zur Erzeugung von Formen und Kernen

Das erfindungsgemäße Set umfasst stets die folgenden Komponenten:

- mindestens eine siliziumorganische Verbindung, die ein polares hydrophiles Ende und ein unpolares hydrophobes Ende aufweist, und
- mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Wasserglas, Magnesiumsulfat, Phosphat und Borat.

Die beiden Komponenten sind in dem Set in der Regel getrennt voneinander enthalten.

In bevorzugten Ausführungsformen umfasst das Set weiterhin mindestens eine der folgenden Komponenten:

- Einen partikulären Formgrundstoff.

- Mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Siliziumdioxid und Calciumcarbonat.
- Eine wässrige Hydroxid-Lösung.

Die festen unter den genannten zusätzlichen Komponenten sind in einigen bevorzugten Ausführungsformen bereits mit dem partikulären Formgrundstoff gemischt.

Weitere Merkmale der Erfindung sowie aus der Erfindung resultierende Vorteile ergeben sich aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen, anhand derer die Erfindung erläutert wird. Die nachfolgend beschriebene Ausführungsform dient lediglich zur Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung und ist in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

(1) Bereitstellung eines mit Kaliummethylsiliconat vorbehandelten partikulären Formgrundstoffs

99,98 Gewichtsteile Sand vom Typ GS14 der STROBEL QUARZSAND GmbH mit Sitz in Freihung, Deutschland (mittlere Körnung = 0,13 mm; theoretische spezifische Oberfläche = 176 cm^2/g) wurden mit 0,02 Gewichtsteilen einer wässrigen Lösung mit 34 Gew.-% Anteil an Kaliummethylsiliconat versetzt und gründlich vermischt.

(2) Bereitstellung eines mit 3-(Polyoxyethylen)propylheptamethyltrisiloxan vorbehandelten partikulären Formgrundstoffs

99,98 Gewichtsteile Sand vom Typ GS14 der STROBEL QUARZSAND GmbH mit Sitz in Freihung, Deutschland (mittlere Körnung = 0,13 mm; theoretische spezifische Oberfläche = 176 cm^2/g) wurden mit 0,02 Gewichtsteilen 3-(Polyoxyethylen)propylheptamethyltrisiloxan versetzt und gründlich vermischt.

(3) Bereitstellung einer druckbaren, wasserglashaltigen Binderkomponente

Als wasserglashaltige Binderkomponente wurde Betol 50T (wässrige Lösung von modifiziertem Natriumsilikat mit einem Modul von 2,6 und einem Feststoffanteil von 44 Gew.-% (Woellner GmbH & Co. KG, Ludwigshafen, Deutschland) mit Wasser und gegebenenfalls einem geringen Anteil eines Tensids gemischt.

(4) Bereitstellung einer wasserunlöslichen Binderkomponente

Als erste wasserunlösliche Binderkomponente wurde ein amorphes SiO_2-Pulver synthetischen Ursprungs mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 0,3 µm bereitgestellt.

(5) Herstellung eines Kerns mit selbsthärtendem Binder

Zur Herstellung eines Kerns für den Aluminiumguss wurden 99 Gewichtsteile des gemäß (2) vorbehandelten Formgrundstoffs mit 1 Gewichtsteil des gemäß (4) bereitgestellten SiO_2-Pulvers vermischt. Aus der Mischung wurde eine Schicht gebildet. Diese wurde anschließend verdichtet. Die gebildete Schicht wies eine gleichmäßige Schichtdicke im Bereich von 0,2 mm bis 0,5 mm auf. Auf diese Schicht wurde bereichsweise die gemäß (3) bereitgestellte wasserglashaltige Binderkomponente aufgedruckt. Nach dem Druck wurde auf der bedruckten Schicht eine neue Schicht aus der Mischung gebildet und auf eine Schichtdicke in dem genannten Bereich verdichtet. Auch diese Schicht wurde wieder mit der gemäß (3) bereitgestellten wasserglashaltigen Binderkomponente bedruckt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis der gewünschte Kern fertiggestellt war. Dieser wurde mittels Mikrowellenstrahlung gehärtet.

Der gehärtete Kern erfüllte geometrische Formvorgaben deutlich besser als ein unter vergleichbaren Bedingungen mit unbehandeltem Formgrundstoff gefertigter Kern.

———————————

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff geeigneten Formen und Kernen aus einem partikulären Formgrundstoff und einem mehrkomponentigen Binder mittels 3D-Druck, mit den Schritten

   a. der partikuläre Formgrundstoff wird mit mindestens einer siliziumorganischen Verbindung vorbehandelt, die ein polares hydrophiles Ende und ein unpolares hydrophobes Ende aufweist,
   b. es wird eine Schicht aus dem vorbehandelten partikulären Formgrundstoff gebildet, und
   c. der Binder oder mindestens eine Komponente des Binders wird in flüssiger Form auf die Schicht aufgebracht,

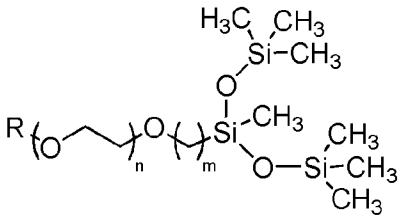
   wobei die Schritte b. und c. mehrfach wiederholt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit mindestens einem der folgenden zusätzlichen Merkmale und/oder zusätzlichen Schritte:

   a. Der Formgrundstoff umfasst ein partikuläres Material, an dessen Oberfläche das hydrophile Ende der siliziumorganischen Verbindung anbinden kann.
   b. Als Formgrundstoff wird mindestens ein in Wasser unlösliches, anorganisches Material gewählt.
   c. Das mindestens eine in Wasser unlösliche anorganische Material ist ausgewählt aus der Gruppe mit Sand, Glas, oxidischen, keramischen und glaskeramischen Materialien und Mischungen der vorgenannten Materialien.
   d. Als Formgrundstoff wird mindestens ein in Wasser lösliches, anorganisches Material gewählt.
   e. Das mindestens eine in Wasser lösliche anorganische Material ist ein wasserlösliches Salz.
   f. Als Formgrundstoff wird mindestens ein in Wasser lösliches, organisches Material gewählt.
   g. Das mindestens eine in Wasser lösliche organische Material ist ein wasserlösliches Polymer oder ein Salz einer organischen Säure oder eine Mischung dieser Materialien.
   h. Der partikuläre Formgrundstoff hat einen mittleren Partikeldurchmesser (d50 Wert) von 10 µm bis 800 µm, bevorzugt zwischen 30 µm und 300 µm.
   i. Der partikuläre Formgrundstoff weist eine nach DIN-ISO 9277 bestimmte Oberfläche im Bereich von 50 cm^2/g und 500 cm^2/g auf.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden zusätzlichen Merkmale und/oder zusätzlichen Schritte:

a. das polare hydrophile Ende der siliziumorganischen Verbindung umfasst eine Hydroxy- (-OH), eine Hydroxylat- ($-O^-$), eine Amino- ($-NH_2$), eine Ammonium- ($-NH_4^+$), eine Carboxyl- (-COOH) oder eine Carboxylat-Gruppe.
b. Das unpolare hydrophobe Ende der siliziumorganischen Verbindung umfasst mindestens eine Alkylgruppe, bevorzugt aus der Gruppe mit Methyl-, Ethyl- und Propyl-.
c. Das polare, hydrophile und das unpolare, hydrophobe Ende sind an dasselbe Si-Atom gebunden.
d. Als siliziumorganische Verbindung wird ein Alkylsilanolat, insbesondere ein Alkalimethylsilanolat, eingesetzt.
e. Das unpolare, hydrophobe Ende der siliziumorganischen Verbindung ist an ein Si-Atom gebunden und das hydrophile Ende ist an ein C-Atom gebunden.
f. Das Si-Atom und das C-Atom sind über eine Kette mit n Atomen verbunden, wobei *n* eine ganze Zahl zwischen 1 und 150 ist und die Atome ausgewählt sind aus C-Atomen und O-Atomen und Si-Atomen.
g. Als siliziumorganische Verbindung wird eine Verbindung mit der Strukturformel (I)



eingesetzt, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 und m eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist und R ein H-Atom ist.
h. Als siliziumorganische Verbindung wird 3-(Polyoxyethylen)propylheptamethyltrisiloxan verwendet.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit dem folgenden zusätzlichen Schritt:

a. Zur Vorbehandlung wird die siliziumorganische Verbindung dem partikulären Formgrundstoff bei der Vorbehandlung in einer Menge zugesetzt, dass sie in dem vorbehandelten Formgrundstoff in einem Gewichtsanteil von mindestens 0,01 Gew.-% und von maximal 0,2 Gew.-% enthalten ist (bezogen auf das Trockengewicht des vorbehandelten Formgrundstoffs).

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden zusätzlichen Merkmale und/oder zusätzlichen Schritte:

a. Der Binder umfasst mindestens eine wasserlösliche Binderkomponente.

b. Die wasserlösliche Binderkomponente umfasst mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Wasserglas, Magnesiumsulfat, Phosphat und Borat.
c. Der Binder umfasst mindestens eine wasserunlösliche Binderkomponente.
d. Die wasserunlösliche Binderkomponente umfasst mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit partikuläres Siliziumdioxid und Calciumcarbonat.
e. Der Binder umfasst Wasser oder eine wässrige Lösung, insbesondere eine wässrige alkalische Lösung.
f. Der Binder umfasst ein Additiv, das seine Verarbeitungseigenschaften beeinflusst.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche mit mindestens einem der folgenden zusätzlichen Merkmale und/oder zusätzlichen Schritte:

a. Mindestens eine Binderkomponente ist als stationäre Binderkomponente in der Schicht aus dem Formgrundstoff enthalten.
b. Bei der stationären Binderkomponente handelt es sich um die wasserunlösliche Binderkomponente oder eine der wasserunlöslichen Komponenten.
c. Bei der stationären Binderkomponente handelt es sich um die wasserlösliche Binderkomponente oder eine der wasserlöslichen Komponenten.
d. Der Formgrundstoff wurde mit der stationären Binderkomponente vorbehandelt.
e. Die mindestens eine Binderkomponente, die in flüssiger Form auf die Schicht aufgebracht wird, umfasst mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Wasser, einer wässrigen Hydroxid-Lösung, einer Wasserglaslösung, einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat, einer wässrigen Phosphatlösung und einer wässrigen Boratlösung.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche mit mindestens einem der folgenden zusätzlichen Merkmale und/oder zusätzlichen Schritte:

a. Nach dem Aufbringen des Binders oder der mindestens einen Komponente des Binders auf die Schicht wird der Binder gehärtet.
b. Die Härtung erfolgt mittels Mikrowellenstrahlung.
c. Die Härtung erfolgt chemisch.
d. Die Härtung erfolgt thermisch.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7 mit den folgenden zusätzlichen Merkmalen und/oder zusätzlichen Schritten:

a. Der Formgrundstoff ist ein Sand, der mit dem Alkylsilanolat, insbesondere mit Kaliummethylsiliconat, behandelt ist.

b. Gegebenenfalls (für Gussanwendung) ist in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente das Siliziumdioxid enthalten.
c. Auf die Schicht wird als flüssige Binderkomponente Wasserglaslösung aufgebracht.
d. Es erfolgt eine Härtung mittels Mikrowellenstrahlung.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7 mit den folgenden zusätzlichen Merkmalen und/oder zusätzlichen Schritten:

a. Der Formgrundstoff ist ein Sand, der mit der siliziumorganischen Verbindung gemäß Formel (I) behandelt ist.
b. Gegebenenfalls ist in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente das Siliziumdioxid enthalten.
c. In der Schicht aus dem Formgrundstoff ist als stationäre Binderkomponente als Härter ein Esterhärter enthalten.
d. Auf die Schicht wird als flüssige Binderkomponente die Wasserglaslösung aufgebracht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7 mit den folgenden zusätzlichen Merkmalen und/oder zusätzlichen Schritten:

a. Der Formgrundstoff ist ein Sand, der mit der siliziumorganischen Verbindung gemäß Formel (I) behandelt ist.
b. Gegebenenfalls ist in der Schicht aus dem Formgrundstoff als stationäre Binderkomponente das Siliziumdioxid enthalten.
c. Das Wasserglas ist als stationäre Komponenten des Binders in der Schicht enthalten.
d. Auf die Schicht wird als flüssige Binderkomponente ein Esterhärter aufgebracht.

11. Für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff geeignete Formen und Kerne mit dem Merkmal

a. Die Formen und Kerne weisen einen Anteil an der siliziumorganischen Verbindung im Bereich von 0,01 bis 0,2 Gew.-% auf;

sowie gegebenenfalls mindestens einem der folgenden zusätzlichen Merkmale

b. Die Formen und Kerne sind nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt; und/oder
c. Die Formen und Kerne umfassen mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Magnesiumsulfat, Phosphat und Borat, insbesondere in einem Anteil im Bereich von 0,3 bis 2,5 Gew.-%; und/oder
d. Die Formen und Kerne umfassen partikuläres Siliziumdioxid, insbesondere in einem Anteil im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-%.

12. Partikulärer Formgrundstoff zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei er auf seiner Oberfläche mindestens eine siliziumorganische Verbindung, die ein polares hydrophiles Ende und einen unpolares hydrophobes Ende hat, aufweist.

13. Set zur Erzeugung von für die Herstellung von Faserverbundkörpern oder Gussteilen aus Metall oder Kunststoff geeigneten Formen und Kernen aus einem partikulären Formgrundstoff und einem mehrkomponentigen Binder mittels 3D-Druck, insbesondere zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend

    a. Mindestens eine siliziumorganische Verbindung, die ein polares hydrophiles Ende und ein unpolares hydrophobes Ende aufweist, und
    b. Mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Wasserglas, Magnesiumsulfat, Phosphat und Borat,

    sowie gegebenenfalls

    c. einen partikulären Formgrundstoff und/oder
    d. mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Siliziumdioxid und Calciumcarbonat; und/oder
    e. eine wässrige Hydroxid-Lösung.

————————————