



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 050 354 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.11.2000 Patentblatt 2000/45

(51) Int. Cl.⁷: **B22D 7/10**, B22C 1/00,
C04B 35/65

(21) Anmeldenummer: **00108925.9**

(22) Anmeldetag: **27.04.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **04.05.1999 DE 19920570**

(71) Anmelder: **CHEMEX GMBH
D-58300 Wetter (DE)**

(72) Erfinder:
• **Lanver, Dr Ulrich
40764 Langenfeld (DE)**
• **Stöcklein, Rolf
41462 Neuss (DE)**
• **Riemann Klaus
58300 Wetter (DE)**

(74) Vertreter:
**Eikenberg & Stilkenböhmer
Patentanwälte,
Schackstrasse 1
30175 Hannover (DE)**

(54) **Formbare exotherme Zusammensetzung und Speiser daraus**

(57) Beschrieben wird eine formbare exotherme Zusammensetzung zur Herstellung von Speisern für die Gießereiindustrie. Neben den für derartige Zusammensetzungen üblichen Bestandteilen, nämlich einem leicht oxidierbaren Metall, einem Oxidationsmittel für das leicht oxidierbare Metall, einem partikulären Füllstoff und einem Bindemittel umfaßt die Zusammensetzung noch einen Anteil an einem oder mehreren Carbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder einem oder mehreren Hydrogencarbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder einem oder mehreren Oxalaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe.

Die beschriebenen exothermen Zusammensetzungen umfassen typischerweise keine fluorhaltigen Verbindungen. Ihr Zünd- und Brennverhalten ist dennoch akzeptabel.

EP 1 050 354 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft formbare exotherme Zusammensetzungen für die Gießereiindustrie, umfassend

- ein leicht oxidierbares Metall,
- ein Oxidationsmittel für das leicht oxidierbare Metall,
- einen partikulären Füllstoff und
- ein Bindemittel.

Die erfindungsgemäßen exothermen Zusammensetzungen können bei der Herstellung von exothermen Speisern eingesetzt werden. Der Begriff "Speiser" umfaßt dabei im Rahmen der vorliegenden Unterlagen sowohl Speiserumhüllungen, Speisereinsätze und Speiserkappen als auch Heizkissen.

[0002] Bei der Herstellung von metallischen Formteilen in der Gießerei wird flüssiges Metall in eine Gießform eingefüllt und erstarrt dort. Der Erstarrungsvorgang ist mit einer Verringerung des Metallvolumens verbunden und es werden deshalb regelmäßig Speiser, d.h. offene oder geschlossene Räume in oder an der Gießform eingesetzt, um das Volumendefizit bei der Erstarrung des Gußstücks auszugleichen und so eine Lunkerbildung im Gußstück zu verhindern. Speiser sind mit dem Gußstück bzw. mit dem gefährdeten Gußstückbereich verbunden und befinden sich für gewöhnlich oberhalb und/oder an der Seite des Formhohlraums.

[0003] Zur Verbesserung der Speiserwirksamkeit ist es üblich, eine exotherme Speiserbeheizung vorzusehen. Hierzu werden Speiserumhüllungen, Speisereinsätze, Speiserkappen und/oder Heizkissen aus exothermen Formmassen hergestellt, die in die Form eingesetzt werden und in Berührung mit der Schmelze Wärme erzeugen. Die Wärmeabgabe erfolgt dabei aufgrund einer aluminothermischen oder ähnlichen Umsetzungsreaktion der exothermen Zusammensetzung. Die exotherme Speiserbeheizung bewirkt, daß das Metall länger flüssig bleibt und verbessert somit die Dichtspeisung des Gußstücks.

[0004] Die bekannten exothermen Zusammensetzungen der eingangs genannten Art umfassen typischerweise ein leicht oxidierbares Metall wie Aluminium, Magnesium oder Silizium.

[0005] Sie umfassen weiter ein Oxidationsmittel für das leicht oxidierbare Metall, z.B. Eisenoxid, Mangandioxid, Natriumnitrat oder Kaliumnitrat.

[0006] Für gewöhnlich umfaßt eine exotherme Zusammensetzung als wesentlichen Füllstoffbestandteil einen partikulären Füllstoff wie Sand und/oder Schamotte und/oder Koksgrieß.

[0007] Die bekannten exothermen Zusammensetzungen zur Herstellung von Speiserumhüllungen, Speisereinsätzen, Speiserkappen und/oder Heizkissen umfassen zudem noch ein Bindemittel wie Wasserglas, ein synthetisches Harz oder Stärke.

[0008] Damit exotherme Zusammensetzungen ihre erwünschte Wirkung entfalten können, ist der Fachmann bestrebt, die Zeitdifferenz zwischen dem Erreichen einer für die Zündung der exothermen Reaktion ausreichenden Temperatur und dem tatsächlichen Zünden der exothermen Zusammensetzung möglichst gering zu halten. Üblicherweise setzt er deshalb den genannten Bestandteilen der bekannten exothermen Zusammensetzungen noch fluoridhaltige Salze zu, deren Anwesenheit ein frühes Zünden der exothermen Zusammensetzung nach Einstellen der Zündtemperatur gewährleistet.

[0009] Aus Gründen eines verbesserten Umweltschutzes ist es jedoch erstrebenswert, den Fluorgehalt derartiger exothermer Zusammensetzungen zu verringern. Dabei muß allerdings sichergestellt sein, daß trotz der Abwesenheit oder verringerten Konzentration von Fluor in einer solchen Zusammensetzung ihr Zünd- und Brennverhalten den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles genügt.

[0010] Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine exotherme Zusammensetzung anzugeben, die gar keine oder - im Vergleich mit den üblichen exothermen Zusammensetzungen - zumindest eine deutlich reduzierte Menge an fluorhaltigen Verbindungen umfaßt. Dabei sollte allerdings die Leistungsfähigkeit der bereitzustellenden exothermen Zusammensetzung der Leistungsfähigkeit üblicher (fluorhaltiger) Zusammensetzungen nicht nachstehen.

[0011] Die gestellte Aufgabe wird gelöst durch eine formbare exotherme Zusammensetzung der eingangs genannten Art, die einen Anteil an

- einem oder mehreren Carbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder
- einem oder mehreren Hydrogencarbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder
- einem oder mehreren Oxalaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe umfaßt.

[0012] Überraschend hat sich nämlich gezeigt, daß sich aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung Speiser herstellen lassen können, die keine oder nur geringe, ökologisch akzeptable Mengen an Fluorverbindungen umfassen und dennoch ein passables Zünd- und Brennverhalten besitzen. Im Vergleich mit zu diesem Zweck hergestellten, eben-

falls fluorfreien (Vergleichs-)Speisern ansonsten gleicher Zusammensetzung - aber ohne einen Anteil an den genannten Carbonaten, Hydrogencarbonaten oder Oxalaten - zeichnen sich die erfindungsgemäßen Speiser durch ein besseres Zünd- und Brennverhalten aus.

[0013] Bevorzugte Carbonate sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Bariumcarbonat.

[0014] Unter den Hydrogencarbonaten ist Natriumhydrogencarbonat bevorzugt.

[0015] Und unter den Oxalaten sind Natrium-, Kalium-, Calcium- und Strontiumoxalat bevorzugt.

[0016] Aus den erfindungsgemäßen exothermen Zusammensetzungen lassen sich insbesondere dann leichtzündende Speiser herstellen, wenn der Anteil an Carbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder Hydrogencarbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder Oxalaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe mindestens 1 Gew.-% beträgt. Dies gilt insbesondere für die vorgenannten bevorzugten Carbonate, Hydrogencarbonate und Oxalate.

[0017] Die erfindungsgemäßen exothermen Zusammensetzungen umfassen typischerweise überhaupt keine fluorhaltigen Verbindungen. In Ausnahmefällen ist es aber sinnvoll, zusätzlich zu den erfindungsgemäß anwesenden Carbonaten, Hydrogencarbonaten und/oder Oxalaten eine oder mehrere fluorhaltige Verbindungen einzusetzen. Der Stoffmengenanteil an Fluorid in einer solchen exothermen Zusammensetzung sollte dann kleiner als 0,5 Gew.-%, vorteilhafterweise sogar kleiner als 0,1 Gew.-% sein.

[0018] Insbesondere aus ökologischen Gründen, aber auch zur Vermeidung von Oberflächenfehlern an Gußteilen sollte der Anteil an Fluorid klein gehalten werden. Es ist deshalb vorteilhaft, den Stoffmengenanteil an Fluorid zumindest kleiner zu wählen als den Gesamt-Stoffmengenanteil an Carbonaten, Hydrogencarbonaten und Oxalaten der ersten und zweiten Hauptgruppe; vorzugsweise überschreitet der Stoffmengenanteil an Fluorid aber nicht den Wert von einem Zehntel des Gesamt-Stoffmengenanteils an Carbonaten, Hydrogencarbonaten und Oxalaten der ersten und zweiten Hauptgruppe.

[0019] Als leicht oxidierbares Metall kann in einer erfindungsgemäßen exothermen Zusammensetzung jedes für diesen Zweck geeignete Metall eingesetzt werden. Bevorzugt sind jedoch exotherme Zusammensetzungen, bei denen das leicht oxidierbare Metall Aluminium und/oder Magnesium und/oder Silizium umfaßt.

[0020] Als Oxidationsmittel für das leicht oxidierbare Metall kann in einer erfindungsgemäßen exothermen Zusammensetzung jedes der für diesen Zweck geeigneten Oxidationsmittel eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden jedoch Eisenoxid, Mangandioxid, Natriumnitrat oder Kaliumnitrat oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Substanzen eingesetzt.

[0021] Als Füllstoff für die erfindungsgemäße exotherme Zusammensetzung können insbesondere Sande, Schamotten, Koksgrieße, Aluminiumoxide, Alumosilikate oder Mischungen der genannten Stoffe eingesetzt werden.

[0022] Besonders gut isolierende Speiser lassen sich aus exothermen Zusammensetzungen erhalten, in denen der Füllstoff einen Anteil an einer Substanz umfaßt, die eine Schüttdichte von weniger als 0,5 g/cm³ besitzt.

[0023] Als Bindemittel für die erfindungsgemäße exotherme Zusammensetzung kommen alle üblichen Bindemittel in Betracht. Besonders bevorzugt sind Bindemittel wie Wasserglas, Harz (Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyurethan-Harz) oder Stärke.

[0024] Die Anteile der Bestandteile der erfindungsgemäßen exothermen Zusammensetzung lassen sich in weiten Bereichen variieren. Das leicht oxidierbare Metall hat aber vorzugsweise einen Anteil zwischen 10 und 40 Gew.-%, das Oxidationsmittel für das leicht oxidierbare Metall einen Anteil zwischen 10 und 30 Gew.-%, der partikuläre Füllstoff einen Anteil zwischen 30 und 80 Gew.-% und das Bindemittel einen Anteil von bis zu 25 Gew.-%.

[0025] Die Gesamtmenge an Carbonaten, Hydrogencarbonaten und Oxalaten der ersten und zweiten Hauptgruppe sollte 15 Gew.-% nicht überschreiten.

[0026] Nachfolgend wird die Erfindung anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert. Die Beispiele beziehen sich auf exotherme Formmassen, die mit Wasserglas gebunden werden. Es können aber natürlich auch andere Bindemittel, beispielsweise die oben als bevorzugte Bindemittel genannten, verwendet werden.

Ausführungsbeispiel 1

[0027] Es wurde eine exotherme Zusammensetzung hergestellt aus

32 Gew.-% Aluminium

12 Gew.-% Kaliumnitrat

10 Gew.-% Eisenoxid

6 Gew.-% Lithiumcarbonat

(fortgesetzt)

40 Gew.-% Füllstoffgemisch (Schamotte, Sand, Koksgrieß),

100 Gew.-% Gesamt (ohne Bindemittel), sowie zusätzlich

17 Gew.-% Wasserglas (als Bindemittel; Prozentangabe bezogen auf die Gesamtmenge der sonstigen Bestandteile der Zusammensetzung).

[0028] Die exotherme Zusammensetzung wurde auf übliche Weise zu einer Speiserkappe geformt und das Bindemittel ausgehärtet. Diese Speiserkappe wurde beim Abgießen eines Gußstücks aus Eisen eingesetzt. Es wurde ein qualitativ hochwertiges Gußstück erhalten.

Ausführungsbeispiel 2

[0029] Durchführung analog Ausführungsbeispiel 1, jedoch wurde eine Zusammensetzung hergestellt aus

30 Gew.-% Aluminium

10 Gew.-% Kaliumnitrat

16 Gew.-% Eisenoxid

6 Gew.-% Natriumoxalat

38 Gew.-% Füllstoffgemisch (Schamotte, Sand, Koksgrieß)

100 Gew.-% Gesamt, sowie

12 Gew.-% Wasserglas (als Bindemittel; Prozentangabe bezogen auf die Gesamtmenge der sonstigen Bestandteile der Zusammensetzung).

[0030] Aus der exothermen Zusammensetzung wurde analog Ausführungsbeispiel 1 eine Speiserkappe hergestellt. Diese Speiserkappe wurde beim Abgießen eines Gußstücks aus Eisen eingesetzt. Es wurde ein qualitativ hochwertiges Gußstück erhalten.

Patentansprüche

1. Formbare exotherme Zusammensetzung zur Herstellung von Speisern für die Gießereiindustrie, umfassend

- ein leicht oxidierbares Metall,
- ein Oxidationsmittel für das leicht oxidierbare Metall,
- einen partikulären Füllstoff und
- ein Bindemittel,
dadurch gekennzeichnet, daß
- die Zusammensetzung einen Anteil an
- einem oder mehreren Carbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder
- einem oder mehreren Hydrogencarbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder
- einem oder mehreren Oxalaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe umfaßt.

2. Formbare exotherme Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung Lithiumcarbonat und/oder Natriumcarbonat und/oder Kaliumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat und/oder Calciumcarbonat und/oder Bariumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumoxalat und/oder Kaliumoxalat und/oder Calciumoxalat und/oder Strontiumoxalat umfaßt.

3. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Carbonaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe und/oder Hydrogencarbonaten der ersten oder

zweiten Hauptgruppe und/oder Oxalaten der ersten oder zweiten Hauptgruppe mindestens 1 Gew.-% beträgt.

4. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung einen Anteil an Fluorid umfaßt, der kleiner ist als 0,5 Gew.-%.

5. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung einen Stoffmengenanteil an Fluorid umfaßt, der kleiner ist als der Gesamt-Stoffmengenanteil an Alkali- und Erdalkali-Carbonaten, -Hydrogencarbonaten und -Oxalaten.

6. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das leicht oxidierbare Metall Aluminium und/oder Magnesium und/oder Silizium umfaßt.

7. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel für das leicht oxidierbare Metall Eisenoxid und/oder Mangandioxid und/oder Natriumnitrat und/oder Kaliumnitrat umfaßt.

8. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Sand und/oder Schamotte und/oder Koksgrieß und/oder Aluminiumoxid und/oder ein Alumosilikat umfaßt.

9. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllstoff einen Anteil an einer Substanz umfaßt, die eine Schüttdichte von weniger als 0,5 g/cm³ besitzt.

10. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Wasserglas, ein Harz oder Stärke umfaßt.

11. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung umfaßt:

10 - 40 Gew.-% des leicht oxidierbaren Metalls,
10 - 30 Gew.-% des Oxidationsmittels für das leicht oxidierbare Metall,
30 - 80 Gew.-% des partikulären Füllstoffs und bis zu 25 Gew.-% des Bindemittels.

12. Formbare exotherme Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Carbonaten, Hydrogencarbonaten und Oxalaten der ersten und zweiten Hauptgruppe in der Zusammensetzung weniger als 15 Gew.-% beträgt.

13. Speiser zur Dichtapeisung von Gußstücken, herstellbar aus einer formbaren exothermen Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 8925

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 426 848 A (KAZAK MEZHOTRASLEVOI NTT SVS ; INST STRUKTUR MAKROKINET AN (SU)) 15. Mai 1991 (1991-05-15) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 58 * * Seite 7, Zeile 18 - Zeile 46 * * Seite 9, Zeile 8 - Seite 10, Zeile 23 * * Tabelle 1 *	1-8, 11, 12	B22D7/10 B22C1/00 C04B35/65
X	WO 80 02811 A (FOSECO INT ; GOUGH M (GB)) 24. Dezember 1980 (1980-12-24) * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 14 * * Seite 4, Zeile 24 - Seite 8, Zeile 8 *	1, 2, 4, 6-13	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31. Januar 1996 (1996-01-31) & JP 07 232968 A (KUROSAKI REFRACT CO LTD), 5. September 1995 (1995-09-05) * Zusammenfassung *	1, 2, 4-6	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198137 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1981-66741D XP002145039 & JP 56 092179 A (FOSECO JAPAN LTD), 25. Juli 1981 (1981-07-25) * Zusammenfassung *	1-6, 12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B22D B22C C04B
A	US 4 767 800 A (NEU MAX G ET AL, LICHFIELD, US) 30. August 1988 (1988-08-30) * Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 21 * * Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 45 * * Anspruch 13 *	1, 4, 6-8, 10-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. August 2000	Prüfer Peis, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 00 10 8925

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0426848 A	15-05-1991	WO 9013526 A	15-11-1990
WO 8002811 A	24-12-1980	AU 534430 B	26-01-1984
		AU 5991280 A	05-01-1981
		BR 8008710 A	28-04-1981
		CA 1128255 A	27-07-1982
		DE 3045300 T	18-02-1982
		EP 0030940 A	01-07-1981
		ES 492411 D	16-12-1980
		ES 8101943 A	01-04-1981
		GB 2063126 A,B	03-06-1981
		JP 56500681 T	21-05-1981
		ZA 8002394 A	29-04-1981
JP 07232968 A	05-09-1995	KEINE	
JP 56092179 A	25-07-1981	KEINE	
US 4767800 A	30-08-1988	AT 54847 T	15-08-1990
		AU 586091 B	29-06-1989
		AU 7222387 A	05-11-1987
		BR 8702132 A	09-02-1988
		CA 1286085 A	16-07-1991
		DE 3763892 D	30-08-1990
		EP 0244133 A	04-11-1987
		IN 169350 A	28-09-1991
		JP 8011271 B	07-02-1996
		JP 62257979 A	10-11-1987
		KR 9602742 B	26-02-1996
		MX 168228 B	13-05-1993
		PH 22746 A	28-11-1988
		PT 84776 A,B	01-05-1987
		US 5180759 A	19-01-1993
		ZA 8702598 A	25-11-1987

EPO FORM P0461

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