

(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
22. März 2007 (22.03.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/031224 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/478 (2006.01) **B22C 1/18** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/008713

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. September 2006 (07.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 045 666.9
14. September 2005 (14.09.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ItN NANO VATION AG** [DE/DE]; Untertürkheimer
Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FABER, Stefan**
[DE/DE]; Im Eck 1, 66133 Saarbrücken (DE). **NON-
NINGER, Ralph** [DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66129
Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: **PATENTANWÄLTE RUFF, WILHELM,
BEIER, DAUSTER & PARTNER**; Kronenstrasse 30,
70174 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LAYER OR COATING AND A COMPOSITION FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: SCHICHT ODER BESCHICHTUNG SOWIE ZUSAMMENSETZUNG ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composition for producing a layer or coating, in particular a mould separation layer, comprising aluminium titanate and/or silicon nitride, an inorganic oxide component and a nanoparticles-containing binder. A method for producing the inventive composition, the use thereof for producing a layer or coating consisting of layers or coatings obtained from said composition and objects coated at least partially with said layer or coating are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Schicht oder einer Beschichtung, insbesondere einer Formtrennschicht, enthaltend Aluminiumtitanat und/oder Siliziumnitrid, eine oxidische anorganische Komponente und einen Binder mit nanoskaligen Teilchen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung, deren Verwendung zur Herstellung einer Schicht oder einer Beschichtung, aus der Zusammensetzung herstellbare Schichten oder Beschichtungen sowie Gegenstände, die mindestens teilweise mit einer solchen Schicht oder Beschichtung beschichtet sind.

WO 2007/031224 A2

Beschreibung

Schicht oder Beschichtung sowie Zusammensetzung zu ihrer Herstellung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Schicht oder einer Beschichtung, insbesondere einer Formtrennschicht, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung, die hergestellte Schicht oder Beschichtung sowie mit der
10 Schicht oder Beschichtung beschichtete Gegenstände.

Bei der Verarbeitung von Schmelzen anorganischer Werkstoffe, insbesondere von Metall- und Glasschmelzen, ist es üblich, die Oberflächen
15 von Werkzeugen, Hilfsmitteln und insbesondere von Formen, die mit den flüssigen Werkstoffen unmittelbar in Kontakt kommen, mit einem Trennmittel zu versehen. Eine solches Trennmittel (das gewöhnlich als Formtrennschicht bezeichnet wird) hat die Aufgabe, die Reaktion einer Schmelze mit den genannten Oberflächen zu verhindern. Die Haftung
20 der Schmelze an diesen Oberflächen soll sowohl im flüssigen als auch im festen (abgekühlten) Zustand möglichst gering sein. So läßt sich beispielsweise ein Gußteil leichter aus einer Form herauslösen, die mit einer Formtrennschicht versehen ist. Eine Formtrennschicht reduziert den Verschleiß einer Form und wirkt sich entsprechend positiv auch auf de-
25 ren Haltbarkeit aus.

Formtrennschichten sollten an den Oberflächen von Gußteilen nicht anhaften und, sofern sie als Verschleißschichten aufgetragen werden, sich auch mit den Oberflächen der Formen, Werkzeuge oder Hilfsmittel nicht
30 allzu fest verbinden. Darüber hinaus sollte eine Formtrennschicht nicht brennbar und zudem umweltverträglich sein, was insbesondere heißt, daß unter hohen Temperaturen keine toxischen Substanzen ausgasen

sollten. In der Regel stellt man Formtrennschichten in möglichst gleichmäßigen Schichtdicken durch Aufstreichen oder Aufsprühen einer streich- bzw. sprühbaren Zusammensetzung her. Eine solche Zusammensetzung zur Herstellung von Formtrennschichten bezeichnet man
5 auch als Schlichte.

Aus dem Stand der Technik sind sowohl rein organische als auch anorganische Formtrennschichten bekannt. Die US-5,076,339 beschreibt beispielsweise eine organische Formtrennschicht auf Basis von niedrig-
10 schmelzenden Wachsen. Derartige organische Trennschichten werden allerdings bei Kontakt mit einer mehrere hundert Grad heißen Metall- oder Glasschmelzen sofort thermisch zersetzt. Zwischen einer mit der organischen Trennschicht versehenen Form und der Schmelze kann dabei ein Gaspolster entstehen, das wiederum zur Ausbildung von Po-
15 ren im Gußteil führen kann.

Anorganische Formtrennschichten sind aus diesem Grund bei der Verarbeitung von heißen Metall- oder Glasschmelze in der Regel bevorzugt.

20 Kommerziell erhältliche anorganische Formtrennschichten basieren meist auf den Verbindungen Graphit (C), Molybdändisulfid (MoS_2) und Bornitrid (BN), letzteres insbesondere in seiner hexagonalen Form. Auf diesen Werkstoffen basierende Formtrennschichten zeichnen sich durch ihre außerordentlich geringe Benetzbarkeit durch Metallschmelzen aus.
25 Besonders geringe Benetzbarkeit weisen sie gegenüber Aluminium- und Magnesium-Schmelzen sowie gegenüber Schmelzen aus Aluminium-Magnesium-Legierungen auf. Während allerdings Graphit an der Luft bereits bei Temperaturen um 500 °C, Molybdändisulfid sogar bereits ab 400 °C oxidiert wird, ist Bornitrid unter gleichen Bedingungen bis etwa
30 900 °C stabil. Entsprechend eignet sich Bornitrid insbesondere als Bestandteil von Formtrennschichten für den Hochtemperatureinsatz.

Allerdings sind sowohl Formtrennschichten auf Basis von Graphit oder Molybdändisulfid als auch solche auf Basis von Bornitrid in der Regel nicht sehr abrasionsbeständig. Insbesondere die Verarbeitung von Leichtmetallschmelzen oder Glasschmelzen (Schmelzen, bei denen hohe Fließgeschwindigkeiten auftreten) stellt hohe mechanische Anforderungen, denen die bekannten anorganischen Formtrennschichten dauerhaft nicht gerecht werden. Die aus dem Stand der Technik bekannten Formtrennschichten verschleissen entsprechend sehr schnell, sind aus diesem Grund in der Regel nicht zur mehrmaligen Verwendung vorgesehen und müssen regelmäßig erneuert werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Formtrennschicht, die aus dem Stand der Technik bekannte Nachteile nicht aufweist. Eine erfindungsgemäße Formtrennschicht soll gegenüber Metallschmelzen möglichst inert sowie oxidationsbeständig sein. Insbesondere soll eine erfindungsgemäße Formtrennschicht eine geringe Benetzbarkeit gegenüber Metall- und Glasschmelzen aufweisen und zugleich abrasionsbeständig sein. Sie soll hohen mechanischen Belastungen, die beispielsweise bei der Verarbeitung von Schmelzen mit hohen Fließgeschwindigkeiten auftreten, standhalten können und somit zur mehrmaligen Verwendung (selbst bei dauerhafter Belastung über mehrere Tagen und Wochen) geeignet sein.

Diese Aufgabe wird durch die Zusammensetzung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie die Verwendung mit den Merkmalen des Anspruchs 25 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 19 beschrieben. Eine aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung herstellbare Schicht oder Beschichtung ist in den Ansprüchen 20 – 23 definiert, ein mit einer solchen Schicht mindestens teilweise beschichteter Gegenstand in Anspruch 24. Ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist Gegenstand der Ansprüche 26

und 27. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung einer Schicht oder einer Beschichtung, insbesondere einer Formtrennschicht, enthält als Komponente A entweder Aluminiumtitanat, Siliziumnitrid oder eine Mischung aus beiden, wobei aluminiumtitanathaltige Zusammensetzungen erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind. Zudem weist eine erfindungsgemäße Zusammensetzung eine oxidische anorganische Komponente B auf (wobei Aluminiumtitanat, bei dem es sich streng genommen auch um ein Oxid handelt, als möglicher Bestandteil von Komponente B ausgenommen sein soll) sowie einen Binder mit nanoskaligen Teilchen als Komponente C und in einer bevorzugten Ausführungsform ein Suspensionsmittel als Komponente D.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß es insbesondere im Hinblick auf die Abrasionsstabilität einer aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung herstellbaren Schicht oder Beschichtung besonders vorteilhaft ist, daß in der Zusammensetzung eine bestimmte Korngrößenverteilung vorherrscht. In bevorzugten Ausführungsformen weisen die Teilchen aus Komponente A eine mittlere Teilchengröße $> 500 \text{ nm}$, insbesondere $> 1 \text{ }\mu\text{m}$, auf. Für die anorganischen Oxidteilchen der Komponente B sind mittlere Teilchengrößen zwischen 100 nm und $1 \text{ }\mu\text{m}$, insbesondere zwischen 200 nm und $1 \text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt. Gegebenenfalls können aber auch Oxidteilchen mit mittleren Größen im mikronen Bereich, insbesondere bis zu einer Größe von $10 \text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt sein. Die nanoskaligen Teilchen der Binderkomponente C sind vorzugsweise wesentlich kleiner, sie weisen nämlich insbesondere mittlere Teilchengrößen von $< 50 \text{ nm}$, insbesondere $< 25 \text{ nm}$, auf.

Die Funktionsweise eines Binders mit solchen nanoskaligen Teilchen ist in der WO 03/093195 ausführlich beschrieben. Die im Binder eingesetz-

ten Nanoteilchen verfügen über sehr große spezifische Oberflächen, die vorzugsweise mit reaktiven Hydroxylgruppen belegt sind. Diese Oberflächengruppen sind in der Lage, bereits bei Raumtemperatur mit den Oberflächengruppen der zu bindenden (üblicherweise gröberen) Teilchen zu vernetzen. Bei Temperaturen oberhalb 200 °C, bevorzugt oberhalb 300 °C, setzt aufgrund der extrem hohen Oberflächenenergien der Nanoteilchen ein Materialtransport hin zu den Kontaktstellen der zu bindenden Teilchen ein, der zu einer weiteren Verfestigung führt.

- 10 Für die Teilchen der Komponente A ist eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 µm und 25 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 10 µm, insbesondere zwischen 2 µm und 10 µm, weiter bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die mittlere Teilchengröße für die Teilchen der Komponente A ca. 5 µm.

15

Zur Erklärung der ausgezeichneten Abrasionsstabilität einer aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung herstellbaren Schicht oder Beschichtung wird derzeit vermutet, daß sich die Teilchen mit der Größenverteilung, wie sie oben definiert ist, in der entstehenden Schicht oder

- 20 Beschichtung besonders vorteilhaft zueinander anordnen können. Vermutlich werden kleinere Teilchen in Zwischenräume eingelagert, die zwischen benachbarten gröberen Teilchen frei bleiben, so daß sich eine Struktur mit erhöhter Dichte ergibt, deren Zusammenhalt wiederum durch den nanoskaligen Binder (Komponente C) gewährleistet wird, der
25 die Kontaktstellen zwischen den Teilchen fixiert und verstärkt.

Bei den anorganischen Oxidteilchen der Komponente B handelt es sich bevorzugt um keramische Teilchen mit einer Mohsschen Härte > 6. Besonders geeignet sind binäre oxidische Verbindungen, insbesondere

- 30 Teilchen aus Aluminiumoxid oder Titandioxid, es können aber auch Mischungen aus beiden bevorzugt sein.

Das wichtigste Kriterium bei der Auswahl der Teilchen der Binderkomponente C ist ihre Größe, die wie oben angegeben im Mittel 50 nm nicht überschreiten sollte. Bei den Teilchen handelt es sich insbesondere um oxidische Teilchen, vorzugsweise um Aluminiumoxid-, Zirkonoxid- und/oder Titandioxid-Teilchen oder auch um Vorstufen dieser Verbindungen. Im Hinblick auf günstige Benetzungseigenschaften (vor allem gegenüber Leichtmetallschmelzen) haben sich insbesondere Mischungen aus Titandioxid-Teilchen mit Aluminiumoxid-Teilchen oder Böhmit-Teilchen als besonders geeignet erwiesen. Weiterhin kann es aber auch bevorzugt sein, daß der Binder nanoskalige Aluminiumtitanat-Teilchen (ggf. neben nicht nanoskaligen Aluminiumtitanat-Teilchen aus Komponente A) umfaßt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann der Binder neben den genannten Nanoteilchen mindestens einen siliziumorganischen Bestandteil aus der Gruppe mit Alkylpolysiloxan, Alkylsiliconharz und Phenylsiliconharz enthalten. Der mindestens eine siliziumorganische Bestandteil kann beispielsweise in Form von wäßrigen Emulsionen eingesetzt werden und trägt zur Verfestigung und Verdichtung der herzustellenden Schicht oder Beschichtung bei.

Weiterhin ist es bevorzugt, daß der Binder mindestens einen glasartigen Bestandteil, insbesondere eine Fritte, umfaßt. Unter Fritten versteht man glasige System, in denen wasserlösliche Salze (Soda, Borax und andere) sowie weitere Stoffe silikatisch gebunden und damit weitgehend in eine wasserunlösliche Form überführt sind.

Bei der Herstellung einer Schicht oder Beschichtung auf einem Substrat aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, enthaltend einen glasartigen Bestandteil, kann dieser aufschmelzen und eine gasdichte Schicht bilden. Insbesondere bieten Schichten oder Beschichtungen, die

aus einer solchen Zusammensetzung hergestellt wurden, auch einen überraschend effizienten Schutz gegen Korrosion des Substrats. Zusätzlich kann der glasartige Bestandteil auch als Binder fungieren.

- 5 An Stelle des glasartigen Bestandteils oder auch zusätzlich zu diesem kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung einen oder mehrere Bestandteile aufweisen, die einer aus der Zusammensetzung herstellbaren Schicht zusätzlich eine thermisch isolierende bzw. wärmedämmende Wirkung verleihen. Als solche Bestandteile sind insbesondere Alumi-
- 10 umsilikate und Calziumsilikate wie Wollastonit (z.B. im Handel unter den Bezeichnungen Wollastonit MM80 von der Firma Carl Jäger, Deutschland, erhältlich) und Xonotlit (z.B. im Handel unter den Bezeichnungen Promaxon® D und T von der Firma Promat AG, Schweiz, erhältlich) bevorzugt. Auch Glimmer, insbesondere mikronisierter Glimmer, ist hervor-
- 15 ragend geeignet. Eine aus einer solchen Zusammensetzung hergestellte Schicht schützt beispielsweise Werkzeuge, Hilfsmittel und Formen nicht nur vor Anhaftungen, sondern auch mit besonderem Vorteil vor den hohen thermischen Belastungen, die insbesondere im Kontakt mit flüssigen Metallschmelzen auftreten können.

20

Das gegebenenfalls in der Zusammensetzung enthaltene Suspensionsmittel ist vorzugsweise polar. Besonders bevorzugt weist es Wasser als Hauptbestandteil auf, es kann grundsätzlich aber auch weitere polare Komponenten wie beispielsweise Alkohole aufweisen.

25

In vielen Fällen ist es jedoch wünschenswert, auf organische Bestandteile im Suspensionsmittel zu verzichten. So besteht bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes grundsätzlich immer die Gefahr eines Brandes.

30

Entsprechend weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Suspensionsmittel auf, das frei von nichtwäßrigen flüssigen Bestandteilen ist.

- 5 Besonders bevorzugt enthält eine erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens einen grenzflächenaktiven Stoff, insbesondere ein Polyacrylat. Der Zusatz eines grenzflächenaktiven Stoffes hat sich insbesondere in den Fällen als vorteilhaft erwiesen, in denen das Suspensionsmittel frei von nichtwäßrigen flüssigen Bestandteilen ist.

10

Es kann bevorzugt sein, dass eine erfindungsgemäße Zusammensetzung als zusätzliche Komponente Bornitrid aufweist. Es hat sich herausgestellt, daß sich ein Anteil an Bornitrid positiv auf die Flexibilität, insbesondere die Reißanfälligkeit und die Elastizität, der herzustellenden

- 15 Schicht bzw. Beschichtung auswirkt. Dies gilt insbesondere für Schichten/Beschichtungen auf Basis von Zusammensetzungen mit Aluminiumtitanat oder Siliziumnitrid als Komponente A und Aluminiumoxid als Komponente B.

- 20 Ähnliche Ergebnisse wurden auch durch einen Graphit-Zusatz erzielt, wiederum insbesondere in Kombination mit Aluminiumtitanat oder Siliziumnitrid als Komponente A und Aluminiumoxid als Komponente B. Entsprechend weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Graphit als zusätzliche Komponenten auf.

25

Es gibt jedoch auch besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, bei denen diese frei von Bornitrid und/oder Graphit sind.

30

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung weist vorzugsweise einen Feststoffgehalt zwischen 25 Gew.-% und 60 Gew.-% auf. Die Menge

des in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Suspensionsmittels ist grundsätzlich nicht kritisch und kann je nach Verwendung der Zusammensetzung variiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Zusammensetzung in Form einer niedrigviskosen, insbesondere streichbaren oder sprühbaren Suspension vor.

Bezogen auf den Feststoffgehalt ist Komponente B in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bevorzugt in einem Anteil > 40 Gew.-%, insbesondere > 50 Gew.-%, enthalten.

10

In Weiterbildung enthält eine erfindungsgemäße Zusammensetzung in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 40 Gew.-% und 75 Gew.-% Aluminiumoxid als Komponente B, zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% Aluminiumtitanat als Komponente A und zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% Bornitrid als zusätzliche Komponente (alle Prozentangaben bezogen auf den Feststoffgehalt in der Zusammensetzung).

Neben den bereits genannten Komponenten können erfindungsgemäße Zusammensetzungen häufig noch weitere, vorzugsweise gröbere (mit Größen bis hin in den Millimeterbereich oder noch größer), anorganische Teilchen und/oder Fasern aufweisen, insbesondere als Füllstoffe.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung ist auf alle gängigen Metall- und Nichtmetalloberflächen applizierbar. Sie ist u. a. geeignet zur Applikation auf Gegenstände aus Aluminium, Titan, Eisen, Stahl, Kupfer, Chrom, Gußeisen, Stahlguß sowie aus Feuerfestmaterialien und Keramiken. Besonders geeignet ist sie zur Applikation auf Gegenstände aus Silikaten, Graphit, Beton und Kesselstahl.

Die Erfindung umfaßt weiterhin eine Schicht oder Beschichtung, welche insbesondere aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung her-

stellbar ist, wobei es sich bei der Schicht bzw. der Beschichtung insbesondere um eine Formtrennschicht handelt.

- Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Schicht oder Beschichtung kann beispielsweise durch Auftragen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf einen Gegenstand und anschließendes Trocknen erfolgen. Das Auftragen kann dabei beispielsweise durch Aufstreichen oder Aufsprühen erfolgen. Anschließend kann die getrocknete Schicht weiter verdichtet werden, was z. B. durch eine separate Temperaturbehandlung (z. B. Erhitzen der Schicht auf ca. 300 °C zum Ausbrennen ggf. anwesender organischer Bestandteile und anschließendes Sintern bei 700 °C) aber durchaus auch „in situ“, also durch Kontakt mit einer mehreren hundert Grad heißen Metall- oder Glasschmelze, erfolgen kann.
- Die stoffliche Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Schicht entspricht im wesentlichen der oben definierten stofflichen Zusammensetzung des Feststoffanteils einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung. In einigen bevorzugten Ausführungsformen weist eine erfindungsgemäße Schicht oder Beschichtung allerdings auch einen Anteil an Sialonen (Siliciumaluminiumoxinitride) auf. Sialone können bei der Umsetzung von Siliziumnitrid und Aluminiumoxid entstehen. Sialone zeigen ähnliche Eigenschaften wie Siliziumnitrid, insbesondere weisen sie eine sehr geringe Benetzbarkeit durch Aluminium- oder Buntmetallschmelzen auf.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist eine erfindungsgemäße Schicht oder Beschichtung Bestandteile mit thermisch isolierender Wirkung, insbesondere Aluminiumsilikate, Calciumsilikate und/oder Glimmer, auf. Eine solche Ausführungsform schützt beispielsweise Werkzeuge, Hilfsmittel und Formen nicht nur vor Anhaftungen, sondern auch mit besonderem Vorteil vor den hohen thermischen Belastungen, die insbesondere im Kontakt mit flüssigen Metallschmelzen auftreten können.

Vorzugsweise weist eine erfindungsgemäße Schicht oder Beschichtung eine Dicke zwischen 5 µm und 500 µm, vorzugsweise zwischen 20 µm und 100 µm, auf.

5

Erfindungsgemäße Formtrennschichten zeichnen sich insbesondere durch eine hohe thermische und chemische Beständigkeit sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Belastungen, insbesondere durch hohe Abrasionsstabilität, aus. Im Gegensatz zu aus dem Stand
10 der Technik bekannten Formtrennschichten sind erfindungsgemäße Formtrennschichten deshalb zur mehrfachen Verwendung (selbst bei dauerhafter Belastung über mehrere Tagen und Wochen) geeignet.

Erfindungsgemäße Formtrennschichten, die Siliziumnitrid enthalten,
15 zeichnen sich insbesondere durch hohe mechanische Festigkeiten, ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit, hervorragende Verschleißbeständigkeit, gute Korrosionsbeständigkeit, hohe Thermochockbeständigkeit, eine hohe chemische Stabilität sowie eine gute Wärmeleitfähigkeit aus. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit eignen
20 sich solche Formtrennschichten insbesondere zur Beschichtung von Thermoelementen bzw. deren Schutzrohren, da so die Reaktionszeit der Temperaturmessung in Schmelzen minimiert wird.

Erfindungsgemäße Formtrennschichten, die Aluminiumtitanat enthalten,
25 zeichnen sich insbesondere durch eine exzellente Thermochockbeständigkeit aus, was sich sehr positiv auf die Beständigkeit der Schicht auswirkt. Ideal geeignet sind aluminiumtitanathaltige Beschichtungen für Steigrohre in Niederdruckgießmaschinen, für Dosiersteigrohre in Strigo- und Westöfen, für Angußdüsen für den ND-Guß, für Gießdüsen für das
30 DC-Casting, für Füllrohre und Breakringe.

Mit einer erfindungsgemäßen Formtrennschicht versehene Metallrohre (z. B. aus Edelstahl, Chrom-Nickel-Stahl oder Chrom-Molybdän-Stahl) sind geschützt gegen die Anhaftung anorganischer Schlacken und Schmelzen.

5

Weiterhin umfaßt die Erfindung auch jeden Gegenstand, der mit einer erfindungsgemäßen Schicht oder Beschichtung, insbesondere mit einer Formtrennschicht, versehen, insbesondere beschichtet, ist. Dabei ist es unerheblich, ob der Gegenstand nur teilweise oder aber vollständig mit
10 der erfindungsgemäßen Schicht oder Beschichtung beschichtet ist.

Auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung einer Schicht oder einer Beschichtung, insbesondere einer mit thermisch isolierenden Eigenschaften, vorzugsweise einer Form-
15 trennschicht, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren umfaßt das Dispergieren von Komponente A in Wasser und das anschließende Vermischen der entstandenen Dispersion mit den wäßrigen Dispersionen/Suspensionen von Komponente B, Komponente C und ggf. weiteren Komponenten.
20

Dabei ist es bevorzugt, daß zum Dispergieren von Komponente A diese zusammen mit Wasser und mindestens einem Polyacrylat in einer Mühle (z. B. eine Mörsermühle, eine Kugelmühle oder eine Ringspaltkugelmühle) gemahlen wird. Eine Zugabe der weiteren Komponenten, insbesondere des nanoskaligen Binders (Komponente C), erfolgt vorzugsweise erst danach.
25

30

Die Komponenten A, B und C wurden bereits oben ausführlich erläutert. Auf die entsprechenden Stellen der Beschreibung wird hiermit verwiesen und Bezug genommen.

- 5 An Stelle des Polyacrylats kommen auch weitere organische Hilfsmittel in Frage, die sich an die Oberfläche der zu dispergierenden Partikel anlagern können, wie z. B. organische Säuren, Carbonsäureamide, β -Diketone, Oxycarbonsäuren, Polyolefine, Polyester, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyoxyethlenverbindungen, Polyacrylate, Polyvinylalkohole und Polyvinylpyrrolidon (PVP).

- Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander bei einer Ausführungsform der Erfindung verwirklicht sein. Die beschriebenen besonderen Ausführungsformen dienen lediglich zur Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung und sind in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

20

Beispiel 1

- 25 4,3 kg Siliziumnitrid (Teilchengröße zwischen 1 μm und 5 μm , Firma H.C. Starck) werden mit 4,3 kg Wasser und 0,1 kg eines Polyacrylats (BYK 192, Firma BYK-Chemie GmbH) vermischt und drei Stunden in einer Rührwerkskugelmühle homogenisiert. Neben dieser ersten Mischung werden separat dazu noch drei weitere Mischungen angesetzt.
- 30 Die zweite Mischung besteht aus 2,6 kg eines Acrylpolysiloxans (inosil ww von der Firma Inomat GmbH) mit 11,44 kg einer wäßrigen Suspension aus nanoskaligem Zirkondioxid (bei einem Feststoffanteil von 45

Gew.-% und einer mittleren Teilchengröße von ca. 10 nm). Die dritte Mischung besteht aus 25,7 kg Aluminiumoxid (Almatis, CT 800 SG, mittlere Teilchengröße von ca. 3 µm) dispergiert in 38,3 kg Wasser und die vierte Mischung aus 4,3 kg Bornitrid (Firma Saint-Gobain) dispergiert in 6,3 kg Wasser. Zur ersten Mischung werden nacheinander unter Rühren die zweite, dritte und vierte Mischung hinzugegeben. Es entsteht eine gebrauchsfertige Schlichte.

10 Beispiel 2

Die Schlichte aus Beispiel 1 wird als Schicht auf eine Probe aus Feuerfestbeton gesprüht. Nach Eintauchen der Probe in eine Leichtmetallschmelze bei 750 °C ist auch nach 15 Tagen keine Beschädigung der Schicht zu erkennen. Die erstarrte Gußhaut ließ sich leicht entfernen. Bei einem Test mit einer vergleichbaren Feuerfestbetonprobe ohne die erfindungsgemäße Schicht drang die Leichtmetallschmelze in die Betonprobe ein, deren Gewicht sich in der Folge verdreifachte.

20

Beispiel 3

25 Die Schlichte aus Beispiel 1 wird auf ein Kesselstahlrohr (13CrMo44) aufgebracht. Die Schichtdicke beträgt zwischen 40 und 50 µm. Nach Trocknung und Einbrand wurde das beschichtete Rohrstück in einer Leichtmetallschmelze bei 750 °C ausgelagert. Nach 5 Stunden Auslagerung in der Leichtmetallschmelze war die Beschichtung immer noch unbeschädigt und die erstarrte Gußhaut ließ sich leicht entfernen.

30

Beispiel 4

- 4,3 kg Aluminiumtitanat (Hersteller KS-Keramik, mittlere Teilchengröße ca. 15 μm) werden mit 4,3 kg Wasser und 0,2 kg eines Polyacrylats (BYK 192, Firma BYK-Chemie GmbH) vermischt und drei Stunden in einer Rührwerkskugelmühle homogenisiert. Neben dieser ersten Mischung werden noch drei weitere Mischungen angesetzt. Die zweite Mischung besteht aus 2,6 kg eines Acrylpolsiloxanes (Inosil ww von der Firma Inomat GmbH) mit 11,44 kg einer wäßrigen Suspension aus nanoskaligem Zirkondioxyd (bei einem Feststoffanteil von 45 Gew.-% und einer mittleren Teilchengröße von ca. 10 nm). Die dritte Mischung besteht aus 25,7 kg Aluminiumoxid (Almatis, CT 800 SG, mittlere Teilchengröße von ca. 3 μm) dispergiert in 38,3 kg Wasser, die vierte Mischung aus 4,3 kg Bornitrid (Firma Saint-Gobain) dispergiert in 6,3 kg Wasser. Zur ersten Mischung werden nacheinander unter Rühren die zweite, dritte und vierte Mischung hinzugegeben. Es entsteht eine gebrauchsfertige Schlichte.

Beispiel 5

- Die Schlichte aus Beispiel 4 wird auf ein V2A Stahlblech aufgetragen. Die Schichtdicke beträgt zw. 30 und 40 μm . Auch nach einer eintägigen Auslagerung in einer Leichtmetallschmelze bei 750 °C war keine Beschädigung der Schicht erkennbar. Die erstarrte Gußhaut ließ sich leicht entfernen.

25

Beispiel 6

- Die Schlichte aus Beispiel 4 wird auf eine Probe Feuerfestbeton aufgetragen und einem Langzeitauslagerungstest unterzogen. Die Schichtdicke beträgt zwischen 30 und 40 μm . Auch nach 30 Tagen Eintauchen der Probe in eine Leichtmetallschmelze bei 750 °C konnte keine Beschädigung der Schicht erkannt werden. Die erstarrte Gußhaut ließ sich

30

leicht entfernen. Die Härte der Schicht und Ihre Abrasionsbeständigkeit ist hervorragend. Bei einem Test mit einer vergleichbaren Feuerfestbetonprobe ohne die erfindungsgemäße Schicht drang auch hier die Leichtmetallschmelze in die Betonprobe ein, deren Gewicht sich in der
5 Folge verdreifachte.

Beispiel 7

10 Die Schlichte aus Beispiel 4 wird auf einen Feuerfeststein aus Aluminiumsilikat aufgetragen und einem Langzeitauslagerungstest unterzogen. Die Schichtdicke beträgt zwischen 30 und 40 μm . Auch nach 30 Tagen Eintauchen in eine Leichtmetallschmelze bei 750 °C konnte keine Beschädigung der Schicht erkannt werden. Die erstarrte Gußhaut ließ sich
15 leicht entfernen.

Beispiel 8

20 Die Schlichte aus Beispiel 4 wird auf einen Feuerfeststein aus Calciumsilikat aufgetragen und einem Langzeitauslagerungstest unterzogen. Die Schichtdicke beträgt zwischen 30 und 40 μm . Auch nach 30 Tagen des Eintauchens in eine Leichtmetallschmelze bei 750 °C konnte keine Beschädigung der Schicht erkannt werden. Die erstarrte Gußhaut
25 ließ sich leicht entfernen.

Beispiel 9

30 Die Schlichte aus Beispiel 4 wird auf eine Probe aus Graphit aufgetragen und einem Auslagerungstest unterzogen. Die Schichtdicke beträgt zwischen 30 und 40 μm . Auch nach 5 Tagen des Eintauchens in eine

Leichtmetallschmelze bei 750 °C konnte keine Beschädigung der Schicht erkannt werden. Die erstarrte Gußhaut ließ sich leicht entfernen.

5 Beispiel 10

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzung weist folgende Komponenten auf:

- 10 - 57,76 Gew.-% Al_2O_3 -Suspension (Feststoffgehalt 40 Gew.-%)
- 13,10 Gew.-% Al_2TiO_5 (0-140 μm)
- 5,21 Gew.-% Frittenmischung aus drei verschiedenen Glasfritten (Feststoffgehalt 50 Gew.-%)
- 17,15 Gew.-% ZrO_2 - Nanobinder (Feststoffgehalt ca. 44,8
- 15 Gew.-%)
- 0,86 Gew.-% Korantin MAT
- 2,08 Gew.-% AMP (2-Amino-2-methyl 1-propanol)
- 0,19 Gew.-% Deuteron XG
- 3,65 Gew.-% Silres MP 42E (Feststoffgehalt 20 Gew.-%)

20

Zur Herstellung der Zusammensetzung wurde Al_2O_3 (A16SG, Fa. Almat) mit einem Polyacrylat-Additiv (0-5%) in Wasser dispergiert und eine halbe Stunde verrührt. Die entstehende Suspension wurde anschließend in einer Perlmühle gemahlen. Der Feststoffgehalt wurde dabei auf 40

25 Gew.-% eingestellt.

Al_2TiO_5 -Pulver (Al_2TiO_5 FC6 der Fa. Alroko) mit breiter Korngrößenverteilung (<140 μm , bis in den sub- μm -Bereich) wurde ohne Dispergierung und Mahlung unter Rühren der gemahlenen Aluminiumoxid-Suspension

30

zugesetzt.

Die Frittenmischung, bestehend aus drei verschiedenen Glasfritten mit einem Schmelzbereich zwischen 600- 750 °C, wurde nass (Feststoffge-

halt 50 Gew.-%) mit einer Perlmühle gemahlen bis eine Korngröße $< 10 \mu\text{m}$ erreicht ist. Die Frittenmischung wurde anschließend zu obigem Gemisch aus Al_2O_3 -Suspension und Al_2TiO_5 gegeben.

- 5 Als Nanobinder wurde anschließend basisch dispergiertes ZrO_2 (Feststoffgehalt ca. 44,8 Gew.-%, Hersteller Fa. ITN) unter Rühren zur Suspension gegeben.

- 10 Mit AMP (2-Amino-2-methyl-1-propanol), das unter Rühren zur Suspension gegeben wurde, wurde deren pH-Wert auf pH 10-11 eingestellt.

- Anschließend wurden Deuteron® XG, ein anionisches Heteropolysaccharid (Fa. Deuteron), Silres® MP42E, ein alkylmodifiziertes Phenylsiliconharz. (Fa. Wacker) und Korantin® MAT, ein Korrosionsinhibitor (Fa. BASF), unter Rühren zur Suspension gegeben.

- Nach abgeschlossener Zugabe aller Komponenten wurde über Nacht gerührt, anschließend ist die Schlichte einsatzbereit und kann mittels Sprühen auf mineralische oder metallische Substrate appliziert werden.

20

Beispiel 11

- Die Schlichte aus Beispiel 10 wurde auf ein V2A Stahlblech aufgetragen. Die Schichtdicke betrug zw. 30 und 40 μm . Auch nach einer zweitägigen Auslagerung in einer Leichtmetallschmelze bei 750 °C war keine Beschädigung der Schicht erkennbar. Die erstarrte Gußhaut ließ sich leicht entfernen.

30

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Herstellung einer Schicht oder einer Beschichtung, insbesondere einer Formtrennschicht, enthaltend Aluminiumtitanat und/oder Siliziumnitrid, eine oxidische anorganische Komponente und einen Binder mit nanoskaligen Teilchen.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend
 - A: Teilchen aus Aluminiumtitanat und/oder aus Siliziumnitrid mit einer mittleren Teilchengröße > 500 nm,
 - B: anorganische Oxidteilchen mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 100 nm und $10\text{ }\mu\text{m}$,
 - C: einen Binder, der nanoskalige Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße < 50 nm, insbesondere < 25 nm, aufweist und
 - D: ein Suspensionsmittel.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, enthaltend
 - A: Teilchen aus Aluminiumtitanat und/oder aus Siliziumnitrid mit einer mittleren Teilchengröße $> 1\text{ }\mu\text{m}$,
 - B: anorganische Oxidteilchen mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 200 nm und $10\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere zwischen 200 nm und $1\text{ }\mu\text{m}$,
 - C: einen Binder, der nanoskalige Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße < 50 nm, insbesondere < 25 nm, aufweist und
 - D: ein Suspensionsmittel.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen der Komponente A eine mittlere Teilchengröße zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$, aufweisen.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen der Komponente B eine Mohssche Härte > 6 aufweisen.
- 5
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente B Aluminiumoxid- und/oder Titandioxid-Teilchen umfaßt.
- 10 7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen des Binders mindestens ein Mitglied aus der Gruppe mit Aluminiumoxid-, Zirkonoxid-, Böhmit- und Titandioxid-Teilchen umfassen.
- 15 8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder mindestens einen siliziumorganischen Bestandteil aus der Gruppe mit Alkylpolysiloxan, Alkylsiliconharz und Phenylsiliconharz umfaßt.
- 20 9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder mindestens einen glasartigen Bestandteil, insbesondere eine Glasfritte, umfaßt.
- 25 10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Komponente mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe mit Aluminiumsilikaten, Calciumsilikaten und Glimmer, aufweist.
- 30 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Suspensionsmittel polar ist, vorzugsweise Wasser als Hauptbestandteil aufweist.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Suspensionsmittel frei von nichtwäßrigen flüssigen Bestandteilen ist.
- 5 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen grenzflächenaktiven Stoff, insbesondere ein Polyacrylat, enthält.
- 10 14. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Komponente Bornitrid enthält.
- 15 15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Komponente Graphit enthält.
- 20 16. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Feststoffgehalt zwischen 25 Gew.-% und 60 Gew.-% aufweist.
- 25 17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie Komponente B in einem Anteil > 40 Gew.-%, insbesondere > 50 Gew.-%, aufweist (bezogen auf den Feststoffgehalt in der Zusammensetzung).
- 30 18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 40 Gew.-% und 75 Gew.-% Aluminiumoxid als Komponente B, zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% Aluminiumtitanat als Komponente A und zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-% Bornitrid als zusätzliche Komponente enthält (alle Prozentangaben bezogen auf den Feststoffgehalt in der Zusammensetzung).

19. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den bereits genannten Komponenten weitere anorganische Teilchen und/oder Fasern, insbesondere als Füllstoffe, enthält.
20. Schicht oder Beschichtung, insbesondere Formtrennschicht, herstellbar aus einer Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
21. Schicht oder Beschichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie Sialone aufweist.
22. Schicht oder Beschichtung nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie Bestandteile mit thermisch isolierender Wirkung, insbesondere Aluminiumsilikate, Calciumsilikate und/oder Glimmer, aufweist.
23. Schicht oder Beschichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke zwischen 5 µm und 500 µm, vorzugsweise zwischen 20 µm und 100 µm, aufweist.
24. Gegenstand, mindestens teilweise beschichtet mit einer Schicht oder Beschichtung (Formtrennschicht) nach einem der Ansprüche 20 bis 23.
25. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Herstellung einer Schicht oder Beschichtung, insbesondere einer Formtrennschicht, insbesondere mit thermisch isolierenden Eigenschaften.

26. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 19, umfassend das Dispergieren von Komponente A in Wasser und das anschließende Vermischen der entstandenen Dispersion mit den wäßrigen Dispersionen/Suspensionen von Komponente B, Komponente C und ggf. weiteren Komponenten.

5

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß zum Dispergieren von Komponente A diese zusammen mit Wasser und mindestens einem Polyacrylat in einer Mühle gemahlen wird.

10