



PATENTSCHRIFT 141 118

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 141 118 (44) 16.04.80 3(51) B 22 C 1/16
(21) WP B 22 C / 210 195 (22) 27.12.78

(71) siehe (72)

(72) Lindemann, Rolf, Dipl.-Chem.; Stöbe, Rolf, DD

(73) siehe (72)

(74) VEB GISAG, Ingenieurbetrieb, 7034 Leipzig, Gerhard-Ellrodt-Straße 24

(54) Alkalisilikatgebundenes Formstoffgemisch für Gießereikerne und -formen

(57) Die Erfindung betrifft ein alkalisilikatgebundenes Formstoffgemisch mit einem Ester als Härter. Ziel der Erfindung ist es, bei technologisch erforderlicher Variierung der Härtungsgeschwindigkeit alkalisilikatgebundener Formen und Kerne den Aufwand für die Lagerhaltung der Härter und die Aufbereitung des Formstoffes zu verringern und gute Zerfallseigenschaften bei Vermeidung der den bekannten Zerfallsförderern eigenen Stabilitätsprobleme zu erreichen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Härter zu schaffen, der eine Variierung der Härtegeschwindigkeit alkalisilikatgebundener Formen und Kerne durch Variierung seiner Mengenanteile im Formstoff erlaubt und gleichzeitig die Zerfallsneigung des Formstoffes nach dem Gießen so beeinflusst, daß sich die Zugabe besonderer Zerfallsförderer erübrigt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Härter ein Ester verwendet wird, der sich

1. durch mehrere Estergruppen auszeichnet, deren Hydrolysegeschwindigkeiten sich im alkalischen Medium wesentlich voneinander unterscheiden, und
2. bei der hydrolytischen Zerlegung neben der Säure in einen den Zerfall fördernden Stoff aufspaltet.



210195 -1-

Titel der Erfindung

Alkalisilikatgebundenes Formstoffgemisch für Gießereikerne und -formen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein alkalisilikatgebundenes Formstoffgemisch mit einem Ester als Härter, der eine Variation der Verarbeitungs- und Aushärtezeiten erlaubt und gleichzeitig die Zerfallsneigung des Formstoffes nach dem Gießen verbessert.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Gießereiformstoffe mit Bindemitteln auf der Basis von Alkalisilikaten sind seit langem bekannt.

Die Aushärtung des alkalisilikatgebundenen Formstoffes kann erreicht werden durch

- thermische Behandlung im Ofen
- Begäsung mit CO_2
- Zusatz von Dicalciumsilikat (Schlacke, Zement)
- Zusatz von Estern.

Die Aushärtung des Sand-Alkalisilikat-Gemisches durch den Zusatz von Estern beruht auf der langsamen Verseifung der entsprechenden Ester im Alkalisilikat, wobei die entstehende Säure den pH-Wert des Alkalisilikatsols so verschiebt, daß sich ein Alkalisilikatgel bildet und die Verfestigung eintritt.

Die Zeit bis zur Verfestigung des Formstoffgemisches und

bis zur vollständigen Härtung hängt von dem verwendeten Ester ab und ist unabhängig von dem Anteil des Esters im Formstoffgemisch. Je schneller der Ester in dem alkalischen Medium Alkalisilikat hydrolisiert, desto kürzer ist die Zeit bis zur Verfestigung und Härtung der Formen und Kerne. Für die praktischen Belange ist es aber häufig wünschenswert oder gar technologisch erforderlich, von Fall zu Fall die Verfestigungs- und Härtezeit zu verändern. Aus der Eigenschaft der Ester, unabhängig von ihrem Anteil im Formstoffgemisch eine gleichbleibende Verfestigungs- und Härtegeschwindigkeit zu besitzen, resultiert der Mangel, je nach praktischem Belang verschiedene Ester verwenden zu müssen, die eine entsprechend aufwendige Lagerhaltung bedingen.

Für die Verwendung als Härter alkalisilikatgebundener Formstoffe sind die Ester der Ameisen-, Essig-, Milch-, Phthal-, Zitronen-, Carbon- und Propionsäure bekannt (DE-OS 1810183, DE-OS 2156048). Obwohl die Ester je nach Veresterungsgrad faktisch ein Estergemisch darstellen, bleibt der vorstehende Mangel erhalten. So besteht beispielsweise der Essigsäureester des Glyzerins aus einem Gemisch von Diacetin und Triacetin, deren Mengenverhältnis sich nach dem Grad der Veresterung bestimmt. Bezüglich der Hydrolyse- und damit der Verfestigungs- und Härtegeschwindigkeit reagiert das Diacetin schneller als das Triacetin. Das bedeutet, daß ein Essigsäureester des Glyzerins mit überwiegendem Diacetinanteil eine kürzere Verfestigungs- und Härtezeit zur Folge hat als ein solcher mit überwiegendem Triacetinanteil. Trotz der im Estergemisch enthaltenen Komponenten unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich die Verfestigungs- und Härtegeschwindigkeit nicht durch Variierung der Zugabemengen verändern. Die Ursache ist vermutlich darin zu sehen, daß sich die Hydrolysegeschwindigkeiten der beiden Komponenten nicht in dem dafür erforderlichen Maß unterscheiden.

Ein sehr bedeutender Nachteil aller alkalisilikatgebundenen Formstoffe besteht des weiteren im schlechten Zerfall der Kerne und Formen nach dem Guß. Dadurch erhöht sich der Aufwand für das Putzen der Gußstücke gegenüber organischen Bindemitteln erheblich.

In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche Vorschläge unterbreitet, der Mischung Sand/Alkalisilikat Zusätze, sog. Zerfallsförderer hinzuzufügen, die die Zerfallsneigung der Sandform oder des Sandkerns nach dem Gießen verbessern.

- 10 So wurde u. a. vorgeschlagen, Kohlenstaub und Kohlenhydrate, wie Zellulosematerialien, beispielsweise Holzmehl, Stärke, Stärkederivate, beispielsweise Stärkehydrolisate, und Zucker, beispielsweise Rohrzucker und Dextrose, als Zerfallsförderer zu verwenden.
- 15 Bei Verwendung von derartigen Zusätzen ist es vorteilhaft, sie mit der Alkalisilikatlösung zu vermischen oder in dieser zu lösen, da dann eine Homogenisierung der Sand-Bindemittel-Mischung schneller erreicht und der Herstellungsvorgang für den Kern oder die Form vereinfacht und weitgehend
- 20 automatisiert werden kann.

Es zeigte sich aber bald, daß nicht jeder Zusatz mit Alkalisilikat vermischt werden kann, da hier Probleme bei der Lagerung bestehen. Bestimmte Kohlehydratmaterialien, die als Zerfallszusätze verwendet wurden, beispielsweise reduzierende Zucker, wie Glukose, reagieren mit dem Alkalisilikat und werden in ein schwarzes unlösliches Produkt überführt. Zugleich steigt die Viskosität der Lösung und die Lösung wird evtl. auf Grund des Verbrauchs von z. B. Natriumhydroxid und des sich daraus zu Gunsten des Siliziumoxids verschiebenden Siliziumoxid/Natriumoxid-Verhältnisses des Natriumsilikats fest.

Nicht reduzierende Zucker, wie Rohrzucker, sind wirksame Zerfallszusätze und führen zu beständigen Lösungen, wenn sie zu Alkalisilikatlösungen zugesetzt werden. Sie besitzen jedoch einen anderen Nachteil. Formen und Kerne, die aus einem

rohrzuckerhaltigen Formstoff hergestellt sind, sind hygroskopisch und werden bei einer Lagerhaltung insbesondere in einer feuchten Atmosphäre brüchig und verlieren ihre Kantenfestigkeit.

- 5 In der DE-OS 2641249 wird eine beständige Bindemittel-
lösung der vorstehend genannten Art beschrieben, die da-
durch gekennzeichnet ist, daß sie aus einer Mischung
einer Alkalisilikatlösung und eines stabilisierten Stärke-
10 hydrolisats mit einem Dextrose-Äquivalent von weniger
als 5 hergestellt ist.

Die in der genannten DE-OS beschriebene Lösung hat aber die Nachteile, daß deren Aushärtengeschwindigkeit konstant und die Lagerfähigkeit vom Dextrose-Äquivalent des Stärke-
hydrolisats abhängig ist.

- 15 In der DE-OS 1810183 sind esterhaltige Härter genannt, die
zwar die Zumischung von Zerfallsförderern erlauben, aber
den Nachteil einer ungleichmäßigen Verteilung im Formstoff
mit sich bringen, der nur dadurch behoben werden kann, daß
der Härter auf einer pulverförmigen, feinporigen, in Alkali-
20 silikaten unlöslichen oder schwer löslichen Trägermasse
adsorbiert ist. Hinzu tritt der allgemeine Mangel der kon-
stanten Verseifungsgeschwindigkeit.

Ziel der Erfindung

- 25 Ziel der Erfindung ist es, bei technologisch erforderlicher
Variierung der Härtungsgeschwindigkeit alkalisilikatgebun-
dener Formen und Kerne den Aufwand für die Lagerhaltung
der Härter und die Aufbereitung des Formstoffes zu ver-
ringern und gute Zerfalleigenschaften bei Vermeidung der
den bekannten Zerfallsförderern eigenen Stabilitätsprobleme
30 zu erreichen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen Härter zu

5 schaffen, der eine Variierung der Härtegeschwindigkeit alkalisilikatgebundener Formen und Kerne durch Variierung seiner Mengenanteile im Formstoff erlaubt und gleichzeitig die Zerfallsneigung des Formstoffes nach dem Gießen so beeinflusst, daß sich die Zugabe besonderer Zerfallsförderer erübrigt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Härter ein Ester verwendet wird, der sich

- 10 1. durch mehrere Estergruppen auszeichnet, deren Hydrolysegeschwindigkeiten sich im alkalischen Medium wesentlich voneinander unterscheiden, und
2. bei der hydrolytischen Zerlegung neben der Säure in einen den Zerfall fördernden Stoff aufspaltet.

15 Derartige Ester sind die Zuckeressigsäureester. Als veresterbare Zucker eignen sich beispielsweise Glukose, Mannose, Fructose, Galaktose u. a. Besonders vorteilhaft im Sinne der Erfindung ist der Essigsäureester der Glukose in Form des Tri-, Tetra- oder Pentacetats, vorzugsweise des Pentacetats.

20 Die Hydrolysegeschwindigkeiten der im Essigsäureglukose-ester vorliegenden 5 Acetylgruppen differieren erheblich. So hydrolysieren die primären und glykosidischen Acetylgruppen wesentlich schneller als die sekundären. Das be-

25 deutet, daß in einem alkalisilikathaltigen Formstoff zunächst nur jene Säureanteile an der Härungsreaktion beteiligt sein können, die durch die Hydrolyse der primären und glukosidischen Acetylgruppen frei werden. Hohe Zugabemengen an Essigsäureglukoseester, d. h. ein für die Här-

30 tung ausreichendes Angebot an primären Acetylgruppen führt demnach zu einer beschleunigten Verfestigung des Alkalisilikats. Bei einem geringeren Anteil von Essigsäureglukoseester im Formstoff reicht das Säureangebot aus den hydrolytisch zerlegten primären Acetylgruppen für die Verfestigung des Formstoffes nicht aus. An der Härungsreaktion

beteiligen sich nunmehr auch jene Säureanteile, die der zeitlich verzögerten Hydrolyse der sekundären Acetylgruppen entstammen, d. h., die Verfestigung verläuft langsamer.

- 5 Gleichzeitig wird bewirkt, daß die ursprünglich veresterte Komponente Glukose nach der Verseifung bzw. Hydrolyse im Formstoff wieder in ihrer Ausgangsform vorliegt und diesem sehr gute Zufallseigenschaften verleiht.
- 10 Mit der Erfindung ist dem Gießereifachmann ein einfach zu handhabender, als Flüssigkeit exakt dosierbarer und wirtschaftlicher Härter in die Hand gegeben, der nicht nur eine unkomplizierte Regulierung der Härtegeschwindigkeit alkalisilikatgebundener Formstoffe gestattet,
- 15 sondern gleichzeitig die gesonderte Zugabe von Zerfallsförderern erübrigt.
- Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Härters eignet sich folgende Verfahrensweise:
- In an sich bekannter Weise werden Glukose (Traubenzucker)
- 20 mit möglichst geringem Wassergehalt mit Essigsäureanhydrid bei 120°C unter ständigem Rühren verestert. Das entstehende Wasser wird durch das Anhydrid gebunden. Die entstandene Essigsäure wird mit Vakuum abdestilliert.
- Die verbleibende Essigsäure in der Pentacetylglukose wird
- 25 mit Natriumcarbonat (Soda wasserfrei) weitgehendst neutralisiert, wobei Natriumacetat entsteht. Die Pentacetylglukose wird in einem organischen Lösungsmittel (Toluol) gelöst und mit einem Amin auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Die pH-Wert-Einstellung ist von besonderer Bedeutung für das Verfahren, da davon sowohl die Löslichkeit
- 30 der Pentacetylglukose im organischen Lösungsmittel als auch die erzielbaren Festigkeiten der Gießereikerne abhängen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert:

1. Herstellung des Härters:

1000 g Traubenzucker mit einer Feuchtigkeit von 9 % werden mit 3000 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden bei 120° C gerührt. Danach wird die entstandene Essigsäure im Vakuum bei 130° und 90 kPa abdestilliert. Der erhaltene braune zähe Rückstand enthält noch ca. 15 % freie Essigsäure. 2000 g dieses Rückstandes werden unter Wärmeeinwirkung in 700 ml Toluol gelöst. Die freie Essigsäure wird durch einen Zusatz von ca. 250 g Diäthylamin neutralisiert. Der so hergestellte flüssige Härter dient als Komponente zur Wasserglasverfestigung.

2. Anwendungsbeispiel:

Jeweils 960 g Quarzsand werden mit 3 g; 3,5 g; 4 g; 4,5 g des erfindungsgemäßen Härters 2 Minuten vorge-mischt und das entstandene Gemisch mit jeweils 40 g Wasserglas (48/50° Be) vermischt. Aus dieser Mischung werden im zylindrischen Schüttkernkasten genormte Druckprüfkörper (h = 5 cm, d = 5 cm) hergestellt. Mit diesen Prüfkörpern werden folgende Werte erzielt (Angaben in kPa):

Aushärtezeiten:

	3 g	3,5 g	4 g	4,5 g	Härter
0,5 h	90	155	180	190	
1 h	100	210	190	230	
2 h	140	250	320	365	
3 h	270	280	390	400	
4 h	335	315	490	480	
24 h	490	510	580	650	

Verarbeitungszeiten:

30 min 10 min 5 min 3 min

Erfindungsanspruch

1. Formstoffgemisch zur Herstellung von Gießereikernen und -formen aus einem feuerfesten Füllstoff, einem Alkalisilikat als Bindemittel und einem Ester als Härter, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester mehrere Estergruppen enthält, deren Hydrolysegeschwindigkeiten sich im alkalischen Medium wesentlich voneinander unterscheiden, und daß sich bei dessen Hydrolyse ein den Zerfall fördernder Stoff bildet.
2. Formstoffgemisch nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ein Zuckeressigester ist.
3. Formstoffgemisch nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ein Essigsäureester der Glukose, Mannose, Fructose oder Galactose, vorzugsweise der Glukose, ist.
4. Formstoffgemisch nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Essigsäureglukoseester vorzugsweise als Pentacetat vorliegt.
5. Formstoffgemisch nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zuckeressigsäureester in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Toluol, gelöst ist.
6. Formstoffgemisch nach Punkt 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des Zuckeressigsäureesters ein Amin enthält, vorzugsweise Diäthylamin.