

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **80200997.7**

⑤① Int. Cl.³: **B 22 C 1/16, B 22 C 1/18**

⑱ Anmeldetag: **21.10.80**

③① Priorität: **22.01.80 DE 3002113**

⑦① Anmelder: **Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Mainzer Landstrasse 217, D-6000 Frankfurt a.Main 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **29.07.81**
Patentblatt 81/30

⑦② Erfinder: **Heimbach, Karl-Friedrich, Litauenring 105, D-5760 Arnsberg 1 (DE)**
Erfinder: **Schauerte, Dieter, Unnaer Strasse 48, D-5750 Menden (DE)**
Erfinder: **Kwasniok, Alois, Vom-Stein-Strasse 32, D-5860 Iserlohn (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR IT NL**

⑥④ **Verfahren zur Herstellung von verlorenen Formen.**

⑥⑦ Verlorene Formen aus Sand oder anderen Formgrundstoffen mit kalthärtenden Bindemitteln auf Basis von Alkalisilicaten mit Zusatz von Phenol- oder Furanharzen werden hergestellt, indem man dem Formgrundstoff 0,3–3 Gewichtsprozent einer Bindemittelkomponente I, bestehend aus Phenol- bzw. Furanharz und 0,1–1,5 Gew.% eines Trokenstoffes sowie 2–5 Gew.% einer Bindemittelkomponente II, bestehend aus Wasserglas, zumischt, in Formen einbringt und in bekannter Weise härtet.

EP 0 032 596 A1

1

5

10 RÜTGERSWERKE Aktiengesellschaft, D-6000 Frankfurt

Pat-759-R

P a t e n t a n m e l d u n g

15

Verfahren zur Herstellung von verlorenen Formen

20

Als kalthärtende Bindemittel für Formgrundstoffe für
verlorene Formen werden vielfach wäßrige Lösungen von
Natrium- oder Kaliumsilikaten (Wasserglas) verwendet.

25

Die Härtung erfolgt meist durch Begasen mit Kohlen-
dioxid (CO_2 -Verfahren). Durch die chemische Reaktion des
Silikats mit dem CO_2 erfolgt die Verfestigung. Die so
hergestellten Kerne haben 2 entscheidende Nachteile
gegenüber nach warmhärtenden Verfahren gefertigten:

30

1.) Die hohe Hygroskopizität. Durch Feuchtigkeitsaufnahme
ist bereits nach kurzer Zeit ein wesentlicher Festig-
keitsabfall zu verzeichnen, der sich bis zur Un-
brauchbarkeit der Formkörper fortsetzt.

35

- 1 2.) Der schlechte Zerfall nach dem Abgießen, besonders bei
 hohen Temperaturen (Stahlguß). Ursache dafür ist das
 Sintern des Silikats und Carbonats.

5 Um besonders den letztgenannten Nachteil zu verringern, werden
 bekanntlich seit langem zerfallsfördernde Zusätze, wie z.B.
 Kohlenstaub, Holzmehl, Stärke, Zuckerderivate zugesetzt.
 Bekannt ist auch die Zugabe von Harnstoff-, Melamin-,
 Phenol-, Furfurylalkohol- oder Furfurylalkohol-Harnstoff-
10 Formaldehyd-Kondensaten, die ihrerseits mit weiteren harz-
 artigen Stoffen wie Ketonformaldehydharzen, Kohlenwasserstoff-
 harzen, Kolophonium, Tallharzen u.a. modifiziert sein können,
 um die Zerfallsneigung zu unterstützen. Diese dem Stand
 der Technik entsprechenden Zusätze sind jedoch unzureichend,
15 vor allem, wenn diese Bindemittel zur Herstellung von kom-
 pliziert gestalteten und mit engen Durchgängen versehenen
 Formen verwendet werden.

20 Eine andere Härtungsmethode wird bei dem "Ashland-Cold-Box-
 Verfahren" verwendet. Dabei erfolgt der Aushärtungsvorgang
 der als Bindemittel verwendeten Isocyanate durch Begasen
 von Aminen. Diese Amine haben hygroskopische Eigenschaften
 und sind hochgiftig.

25 Da das Amin teilweise unverändert aus dem Prozeß hervor-
 geht, muß es abgeleitet oder vernichtet werden. Hier müssen
 die entsprechenden Sicherheitsvorschriften beachtet
 werden, da diese leichtflüchtigen Amine im bestimmten
 Verhältnis mit Luft explosive Gemische bilden und ferner
 ätzend auf Haut, Augen und Schleimhäute wirken. Eine
30 Cold-Box-Anlage zur automatischen Formfertigung ist, da
 alle diese Sicherheitsvorschriften eingehalten werden
 müssen, sehr aufwendig und teuer.

1 Da auch die so hergestellten Formen und Kerne bei Lagerung
hygrokopisch sind und somit an Festigkeit verlieren, müssen
sie in den meisten Fällen geschlichtet oder in Öfen vor Ge-
brauch getrocknet werden.

5 Um diese Nachteile der derzeit gebräuchlichen kalthärtenden
Verfahren zur Herstellung von verlorenen Formen zu über-
winden, war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein
entsprechendes umweltfreundliches Verfahren zu finden, mit
10 dem sich auch komplizierte Formen herstellen lassen, die
nach dem Abgießen leicht zerfallen. Die so hergestellten
Formen sollen bei Lagerung feuchtigkeitsbeständig sein,
ohne einen Festigkeitsabfall zu zeigen.

15 Die Aufgabe wird gelöst durch Verfahren zur Herstellung
von verlorenen Formen aus Sand oder anderen Formgrund-
stoffen und durch Begasen mit Kohlendioxid härtbaren
Bindemitteln auf Basis von Alkalisilicaten und Phenol-
oder Furanharzen sowie gegebenenfalls an sich bekannten
20 Zusatzstoffen wie Silanen, mehrwertigen Alkoholen
und Polysaccariden, dadurch gekennzeichnet, daß man
dem Formgrundstoff 0,3 - 3 Gewichtsprozent einer Binde-
mittelkomponente I, bestehend aus Phenol- bzw. Furan-
harz und 0,1 - 1,5 Gew.-% eines Trockenstoffes, sowie
25 2 - 5 Gew.-% einer Bindemittelkomponente II, bestehend
aus Wasserglas und ggf. 0,2 - 3 Gew.-% Hydroxid eines
Erdalkalimetalls oder des Lithiums, zumischt, in
Formen einbringt und in bekannter Weise härtet.

30 Es ist bekannt, die Festigkeit von Formkörpern zu ver-
bessern, indem man dem Formgrundstoff vor der Zugabe
des wasserglashaltigen Bindemittels ein Kondensations-
harz beimischt.

1 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man sowohl eine
höhere Festigkeit als auch eine bessere Lagerfähigkeit der
Formkörper erhält, wenn dem Kondensationsharz eine geringe
Menge eines Trockenstoffes zugefügt wird. Die Zugabe des
5 Trockenstoffs bewirkt den weiteren, nicht vorhersehbaren
Effekt, daß der Zerfall der Formkörper nach dem Abgießen,
speziell bei hohen Temperaturen, wesentlich verbessert
wird. Eine weitere Steigerung der Festigkeit der Formkörper
wird erreicht, indem man dem Wasserglas Zusätze von Lithium-
hydroxid oder einem Erdalkalimetallhydroxid beifügt. Dadurch
10 wird die Feuchtigkeitsaufnahme der Formkörper sehr stark
herabgesetzt, so daß auch die hohen Festigkeitswerte nach
mehreren Wochen Lagerung nicht abfallen.

15 Damit werden auf einfache Weise durch Zusetzen geringer
Mengen nicht toxischer Stoffe zu den Bindemitteln die
Nachteile eines eingeführten Verfahrens überwunden.
Dies hat den weiteren Vorteil, daß der Formenhersteller,
der bislang nach dem CO_2 -Verfahren gearbeitet hat, weder
umzulernen, noch einen Verfahrensschritt umzuändern braucht,
20 und daß für die Einführung des neuen Verfahrens keine neuen
Investitionen notwendig sind.

Als Formgrundstoff wird bevorzugt Quarzsand verwendet.
Es lassen sich jedoch auch die anderen gebräuchlichen
25 Formstoffe einsetzen, wie Chromit-, Zirkon- oder
Olivinsand, Schamotte, Magnesit, Sillimanit oder
Korund.

Die Bindemittelkomponente I besteht aus einem Kondensationsharz, dem 0,1 - 1,5 % eines Trockenstoffes zugegeben
30 sind. Desgleichen werden mitunter geringe Mengen (0,1 - 0,5 %) eines Aminosilans zugefügt.

1 Als Kondensationsharze werden bevorzugt Phenol- oder
Furanharze verwendet. Dabei zählt man zu den Furanharzen
sowohl die Furfurylalkohol-Formaldehyd-Kondensate wie auch
die verschiedenen modifizierten Furanharze, wie z.B.
5 Furfurylalkohol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, Furfuryl-
alkohol-Phenol-Formaldehyd-Kondensate oder Furfuryl-
alkohol-Keton-Formaldehyd-Kondensate, die ihrerseits mit
weiteren harzartigen Stoffen modifiziert sein können.

10 Unter Trockenstoff versteht man nach DIN 55901 in organischen
Lösungsmitteln lösliche Metallseifen, wobei als Metalle
vornehmlich Co, Mn u. Pb in Betracht kommen, während als
organische Komponente meist Carbonsäurereste vorhanden
sind, wie z.B. Naphthenate, Octoate, Linoleate, Resinate
oder Caprylate. Diese Trockenstoffe übertragen den Luft-
15 sauerstoff durch fortwährende Regenerierung, so daß man
lediglich geringe Mengen dieser Stoffe braucht.

Dieses Bindemittel wird mit dem Formgrundstoff gründlich
gemischt. Sodann werden 2 - 5 Gew.-% Bindemittelkomponente II
20 zugegeben und gemischt.

Als Bindemittelkomponente II dient eine wäßrige Lösung
von Natrium- oder Kaliumsilicat, die unter der Bezeichnung
Wasserglas im Handel ist und in der gegebenenfalls
25 0,2 - 3 Gew.-% Lithiumhydroxid oder eines Hydroxids eines
Erdalkalimetalls gelöst wurden. Dieser Lösung können zusätz-
lich noch als zerfallsfördernde Zusätze bekannte Stoffe
wie Glycerin, Stärke, Zuckerderivate oder Cellulose beige-
geben werden.

30

1 Die durch gründliches Mischen des Formgrundstoffes mit
den beiden Bindemittelkomponenten hergestellte Mischung
wird in Formen eingebracht und durch Begasen mit Kohlen-
dioxid gehärtet. Im Gegensatz zu den bislang nach dem CO₂-
Verfahren gehärteten Formen, deren Festigkeit bereits
5 nach mehrtätiger Lagerung beträchtlich abnimmt, nimmt
die Festigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
hergestellten Formkörper im Laufe der Lagerzeit zu.
Trotzdem aber ist der Zerfall nach dem Abguß wesentlich
verbessert.

10

Die folgenden Beispiele, in denen Bindemittel verschiedener
Zusammensetzung sowie die Eigenschaften der damit herge-
stellten Formkörper aufgeführt sind, dienen der Erläuterung
der Erfindung:

15

<u>Beispiel 1</u>	Bindemittel bestehend aus:
Vergleichsbeispiel	100,0 Gew.-Teile Natriumsilikatlösung, ca. 47%ig mit 50/52° B _e , Verhältnis SiO ₂ : Na ₂ O = 2,2:1

20

<u>Beispiel 2</u>	Bindemittel bestehend aus:
Vergleichsbeispiel	Komponente I: 50,0 Gew.-Teile Furanharz Komponente II: 50,0 Gew.-Teile Na-Silicat aus Beispiel 1

25

<u>Beispiel 3</u>	Bindemittel bestehend aus:
Vergleichsbeispiel	Komponente I : 50,0 Gew.-Teile Furanharz Komponente II: 49,5 Gew.-Teile Na-Silicat aus Beispiel 1 0,5 Gew.-Teile Lithium- hydroxid 55%ig

30

35

- 1 Beispiel 4 Bindemittel bestehend aus:
Komponente I : 49,8 Gew.-Teile Furanharz
0,2 Gew.-Teile eines Gemisches
aus Metallnaphthenaten
(Co 1,5 - Pb 22 - Mn 1,5)
5 wie z.B. Siccato1-Misch-
trockner
Komponente II: 50,0 Gew.Teile Na-Silicat
aus Beispiel 1
- 10 Beispiel 5 Bindemittel bestehend aus:
50 Gew.-% Komponente I aus Beispiel 4
50 Gew.-% Komponente II aus Beispiel 3
- 15 Beispiel 6 Bindemittel der Zusammensetzung wie in
Beispiel 5 aufgeföhrt; in der Komponente II
wurde jedoch das Lithiumhydroxid durch
Bariumhydroxid ersetzt.
- 20 Beispiel 7 Bindemittel der Zusammensetzung wie in
Beispiel 5 aufgeföhrt; in der Komponente I
wurde jedoch das Gemisch aus Naphthenaten
durch ein reines Kobaltoctoat (z.B. Octa-
Selingen-Kobalt) ersetzt.
- 25 Mit den Bindemitteln der Vergleichsbeispiele 1 - 3 und der
Erfindungsbeispiele 4 - 7 wurden Formstoffmischungen herge-
stellt. Es wurden 3 beziehungsweise 4 Gewichtsteile Binde-
mittel auf 100 Gewichtsteile Quarzsand (z.B. AFS 55)
eingesetzt. Im Falle der Beispiele 2 - 7 wurde der Sand erst
30 2 min. mit der Komponente I und anschließend mit der Kompo-
nente II gemischt. Aus den Mischungen wurden zylindrische

- 1 Prüfkörper (50 x 50 mm) gerammt. Die Kerne wurden durch Begaser mit CO_2 während 6 - 10 s vorgehärtet. Gemessen wurde die Scherfestigkeit nach 10 min. sowie 1, 5, 24, 48 und 72 Std., die Feuchtigkeitsaufnahme nach 8 Wochen und der Zerfall bei 500 und 1000°C.

5

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

Tabelle - Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Bindemittel	Dosierung auf 100 g Sand	Scherfestigkeit in N/cm ² nach							Zerfall bei		Feuchtigkeitsaufnahme der Kerne n. 8 Wochen in %
		10 min.	1 h	5 h	24 h	48 h	72 h	500°C	1000°C		
Beispiel 1	3	19	18	34	28	18	15	3	3-4	1,8	
	4	29	29	45	37	24	24	3	3-4	1,6	
Beispiel 2	3	18	20	37	34	24	21	3	3	1,4	
	4	26	27	39	37	26	22	3	3	1,5	
Beispiel 3	3	24	32	39	72	75	62	2	3	0,5	
	4	27	32	42	83	88	63	2	3	0,5	
Beispiel 4	3	27	34	55	91	99	105	1	1-2	0,6	
	4	29	38	62	103	>105	>105	1	1-2	0,5	
Beispiel 5	3	28	35	52	95	98	101	1	1	0,3	
	4	28	39	61	>105	>105	>105	1	1	0,3	
Beispiel 6	3	27	34	48	88	92	98	1	1	0,4	
	4	27	35	56	99	>105	>105	1	1	0,4	
Beispiel 7	3	23	33	45	88	93	99	1	1	0,3	
	4	25	37	49	97	103	105	1	1	0,3	

Bemerkungen: 1.) > 105 bedeutet, daß der Meßbereich der Prüfmaschine überschritten wurde.

2.) Bei der Beurteilung des Zerfalls bedeutet:

1 = sehr gut, 2 = gut, 3 = schlecht, 4 = sehr schlecht

- 1 -

1

5

10 RÜTGERSWERKE Aktiengesellschaft, D-6000 Frankfurt

Pat-759-R

P a t e n t a n s p r ü c h e

15

1. Verfahren zur Herstellung von verlorenen Formen aus
Sand oder anderen Formgrundstoffen und durch Begasen
mit Kohlendioxid härtbaren Bindemitteln auf Basis
von Alkalisilicaten und Phenol- oder Furanharzen
sowie gegebenenfalls an sich bekannten Zusatzstoffen
wie Silanen, mehrwertigen Alkoholen und Polysacchariden,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man
dem Formgrundstoff 0,3 - 3 Gewichtsprozent einer
Bindemittelkomponente I, bestehend aus Phenol- bzw.
20 Furanharz und 0,1 - 1,5 Gew.-% eines Trockenstoffes,
sowie 2 - 5 Gew.-% einer Bindemittelkomponente II,
bestehend aus Wasserglas, zumischt, in Formen einbringt
und in bekannter Weise härtet.

25

30 2. Verfahren zur Herstellung von verlorenen Formen nach
Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Bindemittelkomponente II 0,2 - 3 Gew.-%
Hydroxid eines Erdalkalimetalls oder des Lithiums
additiv enthält.

35

- 1 3. Verwendung der verlorenen Formen nach Anspruch 1
und 2 zur Herstellung von Gießereiformen und -kernen.

5

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0032596
Nummer der Anmeldung

EP 80 20 0997.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - B - 1 302 716</u> (HÜTTENES-ALBERTUS CHEMISCHE WERKE) * Anspruch 1 * --	1,2	B 22 C 1/16 B 22 C 1/18
	<u>DE - A1 - 2 814 357</u> (HITACHI LTD.) * Anspruch 1 * --	1,2	
	<u>DE - A1 - 2 842 114</u> (HITACHI LTD.) * Anspruch 1 * --	1,2	
	<u>DE - B2 - 2 733 874</u> (HITACHI LTD.) * Anspruch 5 * ----	2	B 22 C 1/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 24-04-1981	Prüfer GOLDSCHMIDT