



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 150 745 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.03.91**

Int. Cl.⁵: **B22C 1/18, B22C 1/02**

Anmeldenummer: **85100275.8**

Anmeldetag: **12.01.85**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Bindemittelgemisch zur Verfestigung.

Priorität: **02.02.84 DE 3403583**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.08.85 Patentblatt 85/32

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 029 196
DE-A- 2 156 048
DE-A- 2 641 249
GB-A- 1 087 767

Patentinhaber: **BI-TEC GmbH Gesellschaft für
Bindemittel-Technologie**
Flurstrasse 88
W-8501 Schwarzenbruck(DE)

Erfinder: **Cobett, Thomas A.**
7504 Atlantic Blvd.
Cudahy, CA 90201(US)

Vertreter: **Patentanwälte Czowalla . Matschur**
+ Partner
Dr.-Kurt-Schumacher-Strasse 23 Postfach
9109
W-8500 Nürnberg 11(DE)

EP 0 150 745 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Bindemittelgemisch zur Verfestigung des Formsandes für Gießereizwecke, entsprechend dem ersten Teil des Patentanspruchs 1.

Bei der Verwendung allgemein üblicher Bindemittelgemische ergeben sich teilweise folgende Schwierigkeiten: Einige Komponenten der herkömmlichen Gemische haben nicht nur einen starken, unangenehmen Geruch, sondern sind auch giftig und daher gesundheitsschädlich. Sie belasten die Umwelt und ihre Abfallprodukte müssen mit einem hohen finanziellen Aufwand beseitigt werden.

Ein anderes Problem besteht darin, daß sich die mit einigen Bindemittelgemischen hergestellten Gießformen nach der Abkühlphase nur unter großen Schwierigkeiten von dem ausgehärteten Modell entfernen lassen. Bei komplizierteren Formgebungen ist es häufig notwendig, die Gießform in sorgfältiger Handarbeit zu entfernen. Dabei besteht die Gefahr der Beschädigung der Oberfläche des Modells. Dazu kommt, daß dieser zusätzliche Aufwand große Zusatzkosten verursacht, die sich unweigerlich in einer Verteuerung der Gießformen niederschlagen. Es hat sich außerdem gezeigt, daß die mit den seitherigen Bindemittelgemischen gegossenen Formen teilweise hygroskopische Eigenschaften zeigen und daher ihre Formbeständigkeit nur von kurzer Dauer ist. Dieses Phänomen erschwert eine gewisse Vorratshaltung und damit eine rationelle Arbeitsweise.

Aus dem Patentdokument EP-A-0029196 ist ein Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern bekannt, das auf wässriger Kalimetall-Silikat-Lösung, insbesondere Natrium-Silikat-Lösung basiert. Als Verbesserung wird vorgeschlagen, reduktiv aminierte Mono-, Di- oder Oligosaccharide hinzuzugeben. Hierdurch soll die außerordentlich ausgeprägte Hygroskopizität, durch welche sich die genannten Saccharide auszeichnen, stark vermindert werden.

In dem Patentdokument GB-A-1087767 wird eine Mischung aus wässriger Natrium-Silikat-Lösung mit trockener hygroskopischer Glukose, Kalziumcarbonat und Eisenoxid offenbart. Um die Glukose an Ort und Stelle produzieren zu können, wird vorgeschlagen, Polysaccharide, die eine Anhydroglukoseeinheit enthalten, der beim Gießprozeß entweichenden Hitze auszusetzen. Als geeignete Polysaccharide hierfür werden Rüben- bzw. Rohrzucker oder Dextrin (zerlegte Stärke) genannt, die Ausgangsstoffe für die in situ-Produktion der hygroskopischen Glukose bilden sollen.

Mit einer bekannten Bindemittelzusammensetzung (DE-A-2641249) etwa der eingangs genannten Art soll das Problem angegangen werden, Natrium-

Silikat-Bindemittelzusammensetzungen zur Herstellung von Gießformen und -kernen zu schaffen, die bei der Aufbewahrung für drei Monate oder mehr beständig bleiben. Es wird erkannt, daß bei Verwendung von reduzierendem Rohrzucker als Zerfallzusatz starkhygroskopisches Verhalten entsteht, was bei feuchter Atmosphäre für Formen und Kerne nachteilig ist. Zur Abhilfe wird als Bindemittelzusammensetzung eine wässrige Lösung eines Natrium-Silikats vorgeschlagen, das ein Stärkehydrolysat mit einem Dextrose-Äquivalent kleiner als fünf enthält. Als bevorzugte Methode zur Gewinnung von Stärkehydrolysaten mit derart niedrigem Dextrose-Äquivalent wird eine katalytische Hydrierung mit Wasserstoff empfohlen. Als praktische Ausführungsbeispiele werden hydrierte Stärkehydrolysat-Sirupe mit einem Dextrose-Äquivalent von höchstens 0,01 verwendet. Schließlich wird noch die Einarbeitung eines chemischen Härtemittels, nämlich Ester eines mehrwertigen Alkohols angegeben. Es wird also ein Bindemittel bestehend aus wenigen Komponenten gelehrt, nämlich aus einer wässrigen Alkali-Silikat-Lösung und einem flüssigen Stärkehydrolysat-Sirup mit einem Dextrose-Äquivalent, das so niedrig wie möglich zu dimensionieren ist.

Zur Lösung der beim Stand der Technik auftretenden Probleme werden bei einem Bindemittelgemisch mit den im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 genannten Merkmalen als weitere Additive ein mehrwertiger Alkohol, ein nichthygroskopisches Stärkehydrolysat mit einer Reduktionskraft von 6 - 15 %, nichthygroskopische Stärke, Eisenoxid und ein Schmiermittel vorgeschlagen, wobei die nichthygroskopische Stärke und das Eisenoxid in Pulverform und in einer Menge von 0,25 bis 1 Gew.-% Sandmenge zugesetzt werden. Durch den Zusatz des Eisenoxids wird eine gewisse Fließfähigkeit und das Durchhärten erreicht. Der Zusatz der nichthygroskopischen Stärke und des Eisenoxids zum Sand erfolgt bei einer erfindungsgemäßen Verwendung dieses Bindemittelgemisches zur Herstellung von Gießereiformen vor der Zugabe des Natrium-Silikats und des modifizierten Kohlehydrats.

Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß im Natriumsilikat ein Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3$ besteht. Diese Komponenten des Bindemittelgemisches sind geruchlos und völlig ungefährlich, ja sogar eßbar. Der Umgang und das Arbeiten mit den Sandgemischen, die diese Komponenten enthalten, erfordern keinerlei Schutzmaßnahmen; die Beseitigung der Abfallprodukte ist völlig problemlos.

Der eigentliche Binder verbrennt beim Gießprozeß bei ungefähr 200°C . Dabei brechen die durch ihn hervorgerufenen Bindungen zwischen den Sandkörnern zusammen, mit der Folge, daß die

Sandform zerfällt und aus komplizierten Raumformen herausbröselt. Dadurch erübrigt sich ein vorher notwendiger, zusätzlicher Arbeitsvorgang, bei dem die Gießform mit viel Mühe von dem gegossenen Modell entfernt werden mußte. Auf der anderen Seite sind die aus Sand und dem erfindungsgemäßen Bindemittelgemisch hergestellten Gießformen gegen Feuchtigkeitseinflüsse absolut beständig.

Das Natriumsilikat und das modifizierte Kohlehydrat sind Hauptkomponenten und bedingen folgende charakteristische Eigenschaften dieses Bindersystems: Es zeichnet sich durch eine geringe Viskosität und eine durch diese Komponenten bedingte Feuchtigkeitsbeständigkeit aus. Außerdem weist dieses System vollständige chemische Reaktionen mit den Gelierreagenzien und erhöhte Reaktionsraten gegenüber den nichtmodifizierten Natriumsilikat-Bindersystemen auf. Ein weiterer Unterschied gegenüber den nichtmodifizierten Natriumsilikat-Bindersystemen liegt in dem tieferen Gefrierpunkt und einer erhöhten Elastizität der Bindungen zwischen den Sandkörnern nach dem Geliervorgang. Weiterhin zeichnet sich dieses System durch einen reduzierten Katalysatorverbrauch aus.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß das modifizierte Kohlehydrat ein nichthygrokopisches Stärkehydrolysat mit einer Reduktionskraft 6 - 15 % ist, das auch als Pulver mit -100 mesh bis -200 mesh zugesetzt werden kann.

Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, daß als Füllstoff ein Schmiermittel, beispielsweise in Pulverform in einer Menge von 1 bis 2 Gew. % der Sandmenge oder aber als Öl in einer Menge von 0,10 - 0,25 Gew. % der Sandmenge zugesetzt wird. Durch die Zugabe dieses Schmiermittels wird die Fließfähigkeit der Sandmischung verbessert. Die nichthygrokopische Stärke, das Metalloxid sowie das Schmiermittel bewirken in dem erfindungsgemäßen Bindersystem eine Erhöhung der Zugfestigkeit des Binders von nahezu 25 %. Diese charakteristische Eigenschaft kann noch durch den Einsatz von CO₂ oder eines chemischen Katalysators verbessert werden. Die erfindungsgemäße Mischung zeigt, bedingt durch eine schnelle Trocknung, innerhalb kurzer Zeit eine hohe Festigkeit. Es ist auch bemerkenswert, daß die abgebundenen Sandformen zur Erreichung einer Dehydrierung nicht im Ofen getrocknet oder gebrannt werden müssen. Dieser Vorteil schlägt sich in einer großen Ersparnis an Energie und Arbeitsaufwand und damit an Herstellungskosten nieder.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, daß als Katalysatoren Esterverbindungen, aus einem mehrwertigen Alkohol und organischen Säuren, eingesetzt werden. Folgende Säuren haben sich als besonders geeignet erwiesen: Essigsäure, Carbon Säure, Zitronensäure, Glutarsäure und

Bernsteinsäure. Diese verschiedenen Ester werden in unterschiedlichen Mengen und Kombinationen gemischt. Art und Menge des Katalysators beeinflussen die Produktionszeit der Gießformen, die sich von 2 Minuten bis mehrere Stunden erstrecken kann.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Gießereiformen kann als Formsand jeder in der Gießertechnik übliche Sand, wie z.B. Zirkon, Chromit, Olivin, und Silikat verwendet werden. Der Anteil des Formsandes beläuft sich ungefähr auf 96,5 %, der der Natriumsilikatlösung auf 3 %, der der Stärke und des Metalloxids auf 0,5 % und der des Schmiermittels bis zu 0,25 %. Wird ein Katalysator verwendet, so wird dieser in einer Menge von ungefähr 0,3 % zugesetzt. Das Verhältnis der Vorbereitungszeit zur Härtingszeit beträgt 1 : 2. Die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittelgemisch und dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gießformen haben eine lange Haltbarkeit, die sich ungefähr auf 30 Tage beläuft, wobei für die Aufbewahrung der fertigen Gießereiformen keine besonderen Anforderungen gestellt sind. Der Binder verbrennt beim Gießprozeß bei ungefähr 200 °C, wobei das Sandgefüge lose wird und abbröselt.

30 Ansprüche

- 35 1. Bindemittelgemisch zur Verfestigung des Formsandes für Gießereizwecke, mit Natriumsilikat-Lösung und, gekennzeichnet, durch die weiteren Additive:
 - mehrwertiger Alkohol,
 - ein nichthygrokopisches Stärkehydrolysat mit einer Reduktionskraft von 6 bis 15 %,
 - 40 - nichthygrokopische Stärke,
 - Eisenoxid und
 - ein Schmiermittel, wobei die nichthygrokopische Stärke und das Eisenoxid in Pulverform und in einer Menge von 0,25 bis 1 Gew.-% der Sandmenge zugesetzt werden.
- 50 2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Natriumsilikat der Natriumsilikatlösung das Verhältnis Na₂O`SiO₂ = 1:2 bis 1:3 ist.
- 55 3. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das nichthygrokopische Stärkehydrolysat mit einer Reduktionskraft von 6 bis 15 % als Pulver mit 0,149 mm (100 mesh) bis 0,074 mm (200 mesh) zugesetzt wird.

4. Bindemittelgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmiermittel in Pulverform in einer Menge von 1 bis 2 Gew.-% der Sandmenge zugesetzt wird.
5. Bindemittelgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmiermittel als Öl in einer Menge von 0,10 - 0,25 Gew.-% der Sandmenge zugesetzt wird.
6. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Esterverbindung oder Kohlensäure ist.
7. Bindemittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Esterverbindung ein Ester aus einem mehrwertigen Alkohol und einer organischen Säure ist.
8. Verwendung des Bindemittelgemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Gießereiformen, wobei die Zugabe der nichthygroscopischen Stärke und des Eisenoxids vor der Zugabe der Natriumsilikatlösung und des nichthygroscopischen Stärkehydrolysats mit einer Reduktionskraft von 6 bis 15 % zum Formsand erfolgt.

Claims

1. Binder composition for hardening the moulding sand for moulding purposes, with a sodium silicate solution, characterised by the further additives:
 - polyhydric alcohol
 - a non-hygroscopic starch hydrolysis product with a reduction power of 5 to 15%
 - non-hygroscopic starch
 - iron oxide and
 - a lubricant, in which case the non-hygroscopic starch and the iron oxide are added in powdered form in a quantity of 0.25 to 2% by weight of the quantity of sand.
2. Binder according to claim 1, characterized in that in the sodium silicate of the sodium silicate solution, the ratio of Na₂O to SiO₂ is from 1:2 to 1:3.
3. Binder according to one of claims 1 to 2, characterised in that the non-hygroscopic starch hydrolysis product is added with a reduction power of 6 to 15% as powder with 0.149 mm (100 mesh) to 0.074 mm (200

mesh).

4. Binder composition according to one of claims 1 to 3, characterised in that the lubricant is added in powdered form in a quantity of 1 to 2% by weight of the sand quantity.
5. Binder composition according to claim 4, characterized in that the lubricant is added as oil in a quantity of 0.10 - 0.25% by weight of the sand quantity.
6. Binder according to one of claims 1 to 5, characterised in that the catalyst is an ester compound or carbonic acid.
7. Binder according to claim 6, characterised in that the ester compound is an ester composed of a polyhydric alcohol and an organic acid.
8. Use of the binder compound according to one of claims 1 to 7 for manufacturing mouldings, wherein the non-hygroscopic starch and the iron oxide are added to the sand before the addition of the sodium silicate solution and the non-hygroscopic starch hydrolysis product with a reduction power of 6 to 15%.

30 Revendications

1. Mélange de liant pour le durcissement du sable de moulage utilisé en fonderie, comprenant une solution de silicate de sodium, caractérisé en ce qu'il contient d'autres additifs :
 - du polyalcool,
 - un hydrolysate non hygroscopique d'amidon ayant un pouvoir réducteur de 6 à 15 %,
 - de l'amidon non hygroscopique,
 - de l'oxyde de fer et
 - un lubrifiant, l'amidon non hygroscopique et l'oxyde de fer étant ajoutés a la quantité ce sable sous une forme pulvérulente et dans une proportion de 0,25 à 1% en poids.
2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le en ce eue le NaO₂ et le SiO₂ se trouvent dans un rapport de 1:2 à 1:3 dans le silicate de sodium de la solution de silicate de sodium.
3. Liant selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'hydrolysate d'amidon non hygroscopique ayant un pouvoir réducteur de 6 a 15% est ajouté sous forme de poudre de 0.149 mm (100 mesh) a 0,074 mm (200

mesh).

4. Mélange de liant selon l'une des revendications 1 à 3. caractérisé en ce que le lubrifiant est ajouté sous forme pulvérulente dans une proportion de 1 à 2% en poids de la quantité de sable. 5
5. Mélange de liant selon la revendication 4. caractérisé en ce que le lubrifiant est ajouté sous forme d'huile dans une proportion de 0,10 à 0,25 % en poids de la quantité de sable. 10
6. Liant selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur est un composé d'ester ou de l'acide carbonique. 15
7. Liant selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé d'ester est un ester d'un polyalcool et d'un acide organique. 20
8. Utilisation du mélange de liant selon l'une des revendications 1 à 7 pour la fabrication de moules de fonderie, l'amidon non hygroscopique et l'oxyde de fer étant ajoutés au sable de moulage avant l'addition de la solution de silicate de sodium et de l'hydrolysat d'amidon non hygroscopique ayant un pouvoir réducteur de 6 à 15% 25

30

35

40

45

50

55