

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 387 682**
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90104330.7**51 Int. Cl.⁵: **B22C 1/16, B22C 1/18,**
B22C 1/2022 Anmeldetag: **07.03.90**30 Priorität: **16.03.89 DE 3908560**43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.09.90 Patentblatt 90/3864 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)72 Erfinder: **Pesch, Wolfgang**
Noithausener Strasse 10
D-4048 Grevenbroich(DE)
Erfinder: **Bunte, Reinhard, Dr.**
Bismarckstrasse 30
D-4047 Dormagen 11(DE)
Erfinder: **Beuer, Bernd**
Grazer Strasse 43
D-4019 Monheim 2(DE)54 **Bindemittel auf Basis wässriger Alkalimetallsilikatlösungen und deren Verwendung.**57 Gegenstand der Erfindung sind Bindemittel auf Basis wässriger Alkalimetallsilikatlösungen mit einem SiO₂-Gehalt von 22 bis 33 Gew.-% sowie einem Gehalt an Glycerin und Polyglycerinen, welche enthalten:

a) 70 bis 99 Gew.-% einer wässrigen Alkalimetallsilikatlösung mit einem SiO₂-Gehalt von 23 bis 37 Gew.-% und einem Molverhältnis SiO₂ : Me₂O von (2,0 bis 3,3) : 1, wobei Me Natrium und/oder Kalium und/oder Lithium bedeutet, und

b) 1 bis 30 Gew.-% eines in der Alkalimetallsilikatlösung gelösten Gemisches aus Glycerin und Polyglycerinen mit einer OH-Zahl im Bereich von 1560 bis 1200, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gemisch:

70 bis 15 Gew.-% Glycerin,

40 bis 6 Gew.-% Diglycerin,

5 bis 20 Gew.-% Triglycerin,

3 bis 13 Gew.-% Tetraglycerin,

12 bis 30 Gew.-% höhere Polyglycerine,

wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

EP 0 387 682 A2

Bindemittel auf Basis wäßriger Alkalimetallsilikatlösungen und deren Verwendung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Bindemittel auf Basis wäßriger Alkalimetallsilikatlösungen mit einem SiO₂-Gehalt von 22 bis 33 Gew.-%, die in der Alkalimetallsilikatlösung gelöste Gemische aus Glycerin und Polyglycerinen enthalten. Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung derartiger Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern aus feinteiligen Füllstoffen, insbesondere von Formen und/oder Kernen für den Metallguß, unter Zusatz an sich bekannter anorganischer und/oder organischer Härter.

Wäßrige Alkalimetallsilikatlösungen, d.h. Wasserglaslösungen, werden seit Jahren in der Industrie als Bindemittel für Sand zur Herstellung von Gießformen und Gießkernen für den Metallguß verwendet.

Hierbei wird üblicherweise die Alkalimetallsilikatlösung mit Sand gemischt und aus der resultierenden Mischung eine Form oder ein Kern gebildet. Kohlendioxidgas wird dann durch die Form oder durch den Kern geblasen, wobei aufgrund einer chemischen Reaktion zwischen dem Alkalimetallsilikat und dem Kohlendioxid eine gebundene Form oder ein gebundener Kern entsteht. Nach einer anderen Arbeitsweise werden Sand, Alkalimetallsilikatlösung sowie ein organischer Härter, der in vielen Fällen aus Estern, beispielsweise einer Mischung aus Di- und Triacetin, besteht, gemischt und aus dieser Mischung Formen oder Kerne hergestellt, die anschließend aufgrund einer chemischen Reaktion zwischen dem Härter und dem Alkalimetallsilikat erhärten.

Die Nachteile dieser Verfahren bestehen darin, daß einerseits die Festigkeitsentwicklung bei den Formen und Kernen nicht zufriedenstellend verläuft und andererseits nach dem Gießen die Formen und Kerne schlecht zerfallen, d.h., daß sich die Formkörper nach dem Metallguß nur äußerst schwer zerbrechen und von den erstarrten Gußteilen trennen lassen.

Beim CO₂-Verfahren ergibt sich insbesondere das Problem, daß einerseits die Festigkeit der Formen oder Kerne bei kurzen, also wirtschaftlichen Begasungszeiten nicht ausreichend hoch ist, so daß sie nur schlecht oder überhaupt nicht ausgeschalt werden können, und daß es andererseits bei langen Begasungszeiten, wie sie bei größeren Formen oder Kernen notwendig sind, schnell zu einer Übergasung kommt, wodurch die Festigkeit wieder verloren geht. Bei nicht übergasten Formen und Kernen steigt die Festigkeit normalerweise bei einer anschließenden Trocknung an, unter feuchten Lagerbedingungen hingegen resultiert nur ein geringfügiger Anstieg der Festigkeit.

Bereits früher wurde durch Einarbeitung diverser Zusätze versucht, die beschriebenen Nachteile der Alkalimetallsilikatbinder zu beseitigen.

In der Patentliteratur werden Glycosesirup (GB-PS 1 299 779), Polyhydroxyverbindungen, z.B. verschiedene Zuckerarten, Tri- und Tetrasaccharide oder mehrwertige Alkohole, (BE-PS 555 362), Polyhydroxyverbindungen wie Zucker, Sorbit und Glycerin (DE-OS 15 08 634) oder hydrierte Stärkehydrolysate (DE-AS 26 41 249) den Alkalimetallsilikatlösungen zugesetzt, um das Zerfallsverhalten der fertigen Formkörper zu verbessern. Eine hinreichende Verbesserung der Festigkeitseigenschaften der Formkörper, insbesondere der Anfangsfestigkeit, resultiert hierbei jedoch nicht.

Weiterhin ist es aus der DE-PS 27 50 294 bekannt, als Bindemittel für Formsand eine Alkalimetallsilikatlösung zu verwenden, die als Zusatz einen hydrierten Stärkehydrolysatsirup sowie ein Alkalimetallborat, Alkalimetallstannat, Alkalimetallgermanat, Alkalimetalltellurit oder Alkalimetallarsenit enthält.

In Chemical Abstracts, Band 104 (1986), Seite 264, Referat 104:54 950 u (SU-PS 1 171 179) werden derartige Bindemittel auf Basis wäßriger Wasserglaslösungen beschrieben, die als Zusätze Magnesiumoxid, ein Schichtsilikat sowie ein Gemisch aus Glycerin und Polyglycerinen enthalten. Dieses Gemisch aus Glycerin und Polyglycerinen weist die folgende Zusammensetzung auf:

4 bis 5 % Glycerin,
71 bis 75 % Diglycerin,
4 bis 5 % Triglycerin,
12 bis 13 % Tetraglycerin sowie
5 bis 6 % Wasser.

Die in den beiden vorstehenden Patentschriften beschriebenen Zusätze zur Alkalimetallsilikatlösung sollen sowohl die Festigkeitseigenschaften der Formkörper als auch deren Zerfallsverhalten verbessern. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die hiermit erzielten Verbesserungen der Festigkeitseigenschaften der Formkörper für die Bedürfnisse der Praxis nicht ausreichend sind.

Die Wünsche der Praxis machen es vielmehr erforderlich, einerseits die Festigkeit der Formkörper, insbesondere sofort nach deren Begasen mit Kohlendioxid (Grünfestigkeit), weiterhin zu verbessern und andererseits das hierbei erzielte Festigkeitsniveau beim nachfolgenden Trocknen der Formkörper (Trocknungsfestigkeit) noch zu steigern. Ferner ist es erwünscht, daß solche Bindemittel auf Basis von

Alkalimetallsilikatlösungen als sogenannte Einkomponenten-Formulierungen vorliegen, d.h., daß die erforderlichen Zusätze mit den wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen zu homogenen und lagerstabilen Bindemittelzubereitungen vermischt werden können. Mit derartigen Produkten kann nämlich eine gleichmäßige Verteilung des Bindemittels in Sand schnell erreicht und die Herstellung der Formkörper vereinfacht und weitgehend automatisiert werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand mithin in der Entwicklung von Bindemitteln auf Basis wäßriger Alkalimetallsilikatlösungen, die bei der Verarbeitung mit Sand zu Gießformen und Gießkernen führen, die möglichst hohe Festigkeitswerte nach dem Begasen mit Kohlendioxid aufweisen. Darüber hinaus sollten die fertigen Formkörper einen weiteren Anstieg der Festigkeitseigenschaften sowohl unter trockenen als auch unter feuchten Lagerbedingungen zeigen. Ferner sollten die Formkörper eine möglichst hohe Übergangsfestigkeit auch bei Verwendung von weniger alkalischen Wassergläsern sowie gute Zerfallseigenschaften nach dem erfolgten Metallguß aufweisen.

Die vorstehende Aufgabenstellung wird durch die Bindemittel gemäß der Erfindung gelöst.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung Bindemittel auf Basis wäßriger Alkalimetallsilikatlösungen mit einem SiO₂-Gehalt von 22 bis 33 Gew.-% sowie einem Gehalt an Glycerin und Polyglycerinen, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten:

a) 70 bis 99 Gew.-% einer wäßrigen Alkalimetallsilikatlösung mit einem SiO₂-Gehalt von 23 bis 37 Gew.-% und einem Molverhältnis SiO₂ : Me₂O von (2,0 bis 3,3) : 1, wobei Me Natrium und/oder Kalium und/oder Lithium bedeutet, und

b) 1 bis 30 Gew.-% eines in der Alkalimetallsilikatlösung gelösten Gemisches aus Glycerin und Polyglycerinen mit einer OH-Zahl im Bereich von 1560 bis 1200, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gemisch:

70 bis 15 Gew.-% Glycerin,

40 bis 6 Gew.-% Diglycerin,

5 bis 20 Gew.-% Triglycerin,

3 bis 13 Gew.-% Tetraglycerin,

12 bis 30 Gew.-% höhere Polyglycerine,

wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß der Zusatz der vorstehend definierten Gemische aus Glycerin und Polyglycerinen -nachstehend auch kurz "Polyglyceringemische" genannt - zu den gleichfalls definierten wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen zu solchen Bindemitteln führt, die die gestellten Anforderungen der Praxis, insbesondere hinsichtlich der erhöhten Festigkeitseigenschaften sowohl der Grünfestigkeit als auch der Trocknungsfestigkeit, voll erfüllen. Darüber hinaus zeigen die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln und Sand hergestellten Formkörper nach dem erfolgten Metallguß sehr gute Zerfallseigenschaften.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Bindemittel dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Glycerin und Polyglycerinen eine OH-Zahl im Bereich von 1500 bis 1200 aufweist und, jeweils bezogen auf das Gemisch,

65 bis 20 Gew.-% Glycerin,

35 bis 9 Gew.-% Diglycerin,

7 bis 18 Gew.-% Triglycerin,

4 bis 12 Gew.-% Tetraglycerin,

13 bis 28 Gew.-% höhere Polyglycerine

enthält, wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

Für die in den erfindungsgemäßen Bindemitteln einzusetzenden Gemische aus Glycerin und Polyglycerinen gilt das Folgende: Von wesentlicher Bedeutung für die Wirksamkeit dieser Polyglyceringemische sind deren OH-Zahl sowie deren Zusammensetzung, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der OH-Zahl zu sehen ist. So ist ein bestimmter Gehalt an Glycerin wichtig für die Löslichkeit dieser Polyglyceringemische in den wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen. Für die Wirksamkeit der Polyglyceringemische im Sinne der vorliegenden Erfindung ist hingegen der Gehalt an Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin sowie an höheren Polyglycerinen ausschlaggebend. Unter "höheren Polyglycerinen" werden hierbei solche Polyglycerine verstanden, die einen höheren Polymerisationsgrad als das Tetraglycerin aufweisen, beispielsweise Pentaglycerin, Hexaglycerin, Heptaglycerin und dergleichen. Für die Wirksamkeit des Polyglyceringemisches ist ein bestimmter Gehalt an diesen sogenannten höheren Polyglycerinen gleichfalls von Bedeutung.

Somit sind alle der angeführten Einzelkomponenten der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyglyceringemische wichtig für deren Wirksamkeit. Mit anderen Worten heißt dies, daß jede der angegebenen

Einzelkomponenten des Gemisches mindestens im Rahmen der angegebenen Gewichtsprozent-Grenzen im Gemisch enthalten sein muß, wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen müssen.

Die Herstellung solcher Polyglyceringemische ist an sich literaturbekannt - vgl. hierzu beispielsweise "Die Nahrung", Band 28 (1984), Seiten 815 bis 835. So lassen sich derartige Polyglyceringemische z.B. durch direkte Kondensation, d.h. Dehydratisierung, von Glycerin gewinnen, wobei diese Kondensationsreaktion durch beispielsweise Kupfersulfat, Natriumsulfat oder Basen wie Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid katalysiert werden kann; Man kommt auf diese Weise beispielsweise zu Polyglyceringemischen mit OH-Zahlen im Bereich von 1000 bis hin zu 1830, wobei der letztgenannte Wert die OH-Zahl des Glycerins selber darstellt. Hierbei sind die OH-Zahl und damit auch die Zusammensetzung des Gemisches direkt abhängig von der Menge des bei der Kondensationsreaktion abgetrennten Wassers. Mit anderen Worten heißt dies, daß eine umso geringere OH-Zahl resultiert, je mehr Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Außer diesem Herstellungsverfahren durch direkte Kondensation besteht natürlich auch die Möglichkeit, solche Polyglyceringemische durch Mischen der Einzelkomponenten zu gewinnen, wobei diese Einzelkomponenten auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden können. Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Herstellung von Polyglyceringemischen mit einer bestimmten OH-Zahl besteht darin, daß man Polyglyceringemische mit unterschiedlicher OH-Zahl, welche durch direkte Kondensation von Glycerin erhalten wurden, miteinander vermischt. So können beispielsweise Gemische mit niederen OH-Zahlen mit solchen mit höheren OH-Zahlen gemischt werden. Auch ist es möglich, Polyglyceringemische mit niederen OH-Zahlen direkt mit Glycerin, welches eine OH-Zahl von 1830 aufweist, zu vermischen. Auf diese Weise lassen sich im Sinne der vorliegenden Erfindung ungeeignete Polyglyceringemische, d.h. solche, deren OH-Zahl nicht im vorstehend angegebenen Bereich liegt, auf eine gewünschte OH-Zahl einstellen. Liegt die OH-Zahl eines gegebenen Polyglyceringemisches zu hoch, was eine ungenügende Wirksamkeit bedeutet, so können beispielsweise Polyglyceringemische mit niederen OH-Zahlen zugemischt werden. Ist hingegen die OH-Zahl eines gegebenen Polyglyceringemisches zu niedrig, was eine zu geringe Löslichkeit in der Wasserglaslösung bedeutet, so läßt sich die OH-Zahl beispielsweise durch Zumischen von Glycerin auf höhere Werte einstellen.

Als im Sinne der Erfindung zu verwendende wäßrige Alkalimetallsilikatlösungen kommen handelsübliche Wasserglaslösungen in Frage, wobei das Alkalimetall aus der Gruppe Natrium, Kalium und/oder Lithium ausgewählt ist. Mit anderen Worten heißt dies, daß handelsübliche Natronwassergläser, Kaliwassergläser oder Lithiumwassergläser sowie auch deren Gemische für die Zwecke der Erfindung Verwendung finden können. Derartige handelsübliche Wassergläser, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, weisen in der Regel einen SiO_2 -Gehalt im Bereich von 30 bis 37 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 32 bis 35 Gew.-%, auf. Je nach der Konzentration, d.h. dem SiO_2 -Gehalt, können diese Wassergläser noch mit Wasser verdünnt werden, um den SiO_2 -Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen auf Werte im angegebenen Bereich einzustellen. Das Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkalimetallsilikatlösungen soll im angegebenen Bereich von (2,0 bis 3,3) : 1 liegen.

Im Sinne der Erfindung werden bevorzugt solche wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen eingesetzt, die einen SiO_2 -Gehalt von 25 bis 35 Gew.-% und ein Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ von (2,3 bis 2,8) : 1 aufweisen, wobei Me Natrium und/oder Kalium bedeutet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Bindemittel:

- a) 75 bis 96 Gew.-% der wäßrigen Alkalimetallsilikatlösung und
- b) 4 bis 25 Gew.-% des Gemisches aus Glycerin und Polyglycerinen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Gemisch aus Glycerin und Polyglycerinen eingesetzt, das eine OH-Zahl im Bereich von 1400 bis 1200 aufweist und, jeweils bezogen auf das Gemisch,

- 39 bis 20 Gew.-% Glycerin,
- 30 bis 25 Gew.-% Diglycerin,
- 12 bis 16,5 Gew.-% Triglycerin,
- 5 bis 11,5 Gew.-% Tetraglycerin,
- 14 bis 27 Gew.-% höhere Polyglycerine

enthält, wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

Im Rahmen des Vorstehenden ist es insbesondere bevorzugt, ein solches Polyglyceringemisch einzusetzen, das eine OH-Zahl im Bereich von 1350 bis 1250 aufweist und, jeweils bezogen auf das Gemisch,

- 34,3 bis 24,7 Gew.-% Glycerin,
- 28,7 bis 26,2 Gew.-% Diglycerin,

13,2 bis 15,4 Gew.-% Triglycerin,
 6,6 bis 9,8 Gew.-% Tetraglycerin,
 17,2 bis 23,9 Gew.-% höhere Polyglycerine
 enthält, wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-%
 5 ergänzen.

Bezüglich der beiden zuletzt genannten, bevorzugten Polyglyceringemische ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung weiterhin bevorzugt, daß man derartige Polyglyceringemische durch katalytische, partielle Dehydratisierung von Glycerin, insbesondere unter Zusatz von Kaliumhydroxid, herstellt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines Bindemittels der vorstehend beschriebenen Art
 10 zur Herstellung eines Gegenstandes aus gebundenem, teilchenförmigen Material, bei dem ein Gemisch aus teilchenförmigem Material, vorzugsweise Sand, und dem Bindemittel der vorangehend beschriebenen Zusammensetzung zu der gewünschten Gestalt geformt und das Gemisch anschließend zur Härtung gebracht wird.

Insbesondere finden die erfindungsgemäßen Bindemittel Verwendung zur Herstellung von Formkörpern
 15 aus feinteiligen Füllstoffen, insbesondere von Formen und/oder Kernen für den Metallguß, unter Zusatz an sich bekannter anorganischer und/oder organischer Härter.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel weisen - im Vergleich zu denjenigen des Standes der Technik - die folgenden Vorteile auf: Aufgrund der Löslichkeit der speziell ausgewählten Polyglyceringemische in den wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen resultieren bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel
 20 homogene und lagerstabile Mischungen, die bei der Anwendung derselben eine gleichmäßige Verteilung des Bindemittels in Sand gewährleisten. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel selbst ist völlig problemlos und kann durch einfaches Vermischen der - gegebenenfalls mit Wasser verdünnten - wäßrigen Alkalimetallsilikatlösungen mit dem jeweiligen Polyglyceringemisch erfolgen. Der SiO₂-Gehalt der erfindungsgemäßen Bindemittel läßt sich problemlos über einen Bereich von 22 bis 33 Gew.-% variieren und
 25 gewährleistet - je nach den gestellten Anforderungen - eine gute Festigkeit der hiermit hergestellten Formkörper. Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel zeigen die hiermit hergestellten Formkörper hohe Anfangsfestigkeiten, die sowohl bei guten als auch bei weniger guten Trocknungsbedingungen - d.h. sowohl bei trockener als auch bei feuchter Lagerung - noch weiter ansteigen. Darüber hinaus zeigen die aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln und Sand hergestellten Formen und Kerne nach
 30 erfolgtem Metallguß sehr gute Zerfallseigenschaften.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Hierbei betreffen die Beispiele II,1 bis II,18 erfindungsgemäße Bindemittel sowie deren Anwendung zur Herstellung von Formkörpern. Zum Vergleich sind diesen erfindungsgemäßen Beispielen die Vergleichsbeispiele III,1 bis III,5 (A bis O)
 35 gegenüber gestellt, welche Bindemittel gemäß dem Stand der Technik betreffen. Zu beachten sind hierbei jeweils die angegebenen Kerndruckfestigkeiten, jeweils nach 1 min sowie nach 24 h, wobei die Begasungsbedingungen mit Kohlendioxid sowie die Trocknungsbedingungen jeweils gleich gehalten wurden. Die angegebenen Beispiele zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln sowohl nach 1 min als auch nach 24 h höhere Kerndruckfestigkeiten resultierten, als mit den Bindemitteln gemäß dem Stand der Technik.

Wie eine Gegenüberstellung der Beispiele II,1 und II,2 mit den Vergleichsbeispielen III,5, N und O zeigt,
 40 wird mit einem erfindungsgemäßen, durch direkte Kondensation von Glycerin erhaltenen Polyglyceringemisch mit einer OH-Zahl von 1328 im Vergleich zu einem im Patent SU 1171179 beschriebenen Polyglyceringemisch mit einer OH-Zahl von 1329 unter Verwendung des gleichen Natronwasserglases ein hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften unterschiedliches Bindemittel erhalten: Dies zeigt
 45 sich deutlich in einer um 50 % erhöhten Anfangsdruckfestigkeit nach dem Begasen mit CO₂ und einer um 12 bis 25 % erhöhten Druckfestigkeit nach einer 24-stündigen Trocknung bei Anwendung des erfindungsgemäßen Bindemittels.

Schließlich zeigen die unter Punkt IV zusammengefaßten anwendungstechnischen Untersuchungen die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Bindemittel hinsichtlich der erzielten Kerndruckfestigkeiten bei unterschiedlichen Begasungszeiten mit Kohlendioxid im Vergleich zu solchen Bindemitteln,
 50 wie sie dem Stand der Technik entsprechen. Bestimmt wurden hierbei jeweils die Kerndruckfestigkeiten unmittelbar nach dem Begasen sowie nach 24-stündiger Lagerung, sowohl bei trockenen als auch bei feuchten Bedingungen. Üblicherweise steigen die erzielten Kerndruckfestigkeiten mit längerer Begasungsdauer an. Doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß eine längere Begasungsdauer wesentlich kostenintensiver ist als eine kürzere. Ferner zeigt sich hier deutlich der unterschiedliche Einfluß einer trockenen Lagerung zu einer feuchten Lagerung auf die erzielten Kerndruckfestigkeiten. Eine feuchte Lagerung bedingt bekanntlich schlechtere Kerndruckfestigkeiten als eine trockene. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte zeigen eindeutig die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln verbundenen Vorteile: Die
 55

erzielten Anfangsdruckfestigkeiten sind überraschend hoch. Ferner resultiert bei trockener Lagerung, d.h. bei guten Trocknungsbedingungen, ein überraschend hoher Anstieg der Kerndruckfestigkeiten. Darüber hinaus ist aber auch bei feuchter Lagerung, d.h. schlechten Trocknungsbedingungen, noch ein Anstieg der Kerndruckfestigkeiten - verglichen mit den Anfangswerten - zu verzeichnen. Der negative Einfluß einer Übergasung auf die Kerndruckfestigkeiten ist bei den erfindungsgemäßen Bindemitteln wesentlich geringer als bei den Bindemitteln gemäß dem Stand der Technik.

Beispiele

10

I. Herstellung von Gemischen aus Glycerin und Polyglycerinen (Polyglyceringemische)

15 Beispiel I,1

Im folgenden Beispiel wird die Herstellung eines Gemisches aus Glycerin und Polyglycerinen - nachstehend auch "Polyglyceringemisch" genannt - durch direkte Kondensation von Glycerin beschrieben.

In einen 21-Dreihalskolben, versehen mit Flügelrührer, Kontaktthermometer, Wasserabscheider und Intensivkühler, wurden 1500 g Glycerin - Qualität: PH. EUR 99,5 % (Reinheit des Glycerins gemäß der Europäischen Pharmakopöe) und 36,5 g Kaliumhydroxid (85 %ig) eingefüllt. Bei ca. 400 Upm wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 240 °C erhitzt. Das bei der Reaktion freiwerdende Kondensationswasser wurde über den Wasserabscheider aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden wurde eine klare, gelbliche, viskose Flüssigkeit mit den folgenden Kenndaten erhalten:

OH-Zahl : 1328

n_D^{20} : 1,4865

Viskosität: 5600 mPa.s (nach Höppler bei 30 °C).

Das gewonnene Polyglyceringemisch wurde mittels Hochdruck-Flüssigchromatographie analysiert - HPLC-Säule: Lichrosorb 250-4, Diol 7 µm (Fa. Merck, Deutschland); Eluent: Acetonitril/Wasser (85 : 15 Vol.-%); Detektor: Waters 410.

Es wies die folgende Zusammensetzung auf:

32,2 Gew.-% Glycerin,

28,3 Gew.-% Diglycerin,

35 13,5 Gew.-% Triglycerin,

7,4 Gew.-% Tetraglycerin,

18,6 Gew.-% höhere Polyglycerine.

In analoger Weise wurden weitere Polyglyceringemische mit unterschiedlichen OH-Zahlen hergestellt, die auch unterschiedliche Zusammensetzungen aufwiesen.

Hierbei erfolgte die Steuerung des Kondensationsgrades hauptsächlich über die Reaktionsdauer: Mit zunehmender Reaktionsdauer resultierten Polyglyceringemische mit geringeren OH-Zahlen; geringere Reaktionszeiten bedingen höhere OH-Zahlen. Zu beachten ist ferner, daß sich die Reaktionszeit mit zunehmender Temperatur - bis maximal 290 °C (Siedepunkt des Glycerins) - und steigender Katalysatormenge (KOH) verkürzt.

Die nachstehende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über OH-Zahlen und Zusammensetzungen von Polyglyceringemischen, die auf diese Weise durch direkte Kondensation von Glycerin erhalten wurden.

50

55

Tabelle 1

Zusammensetzung und OH-Zahlen von Polyglyceringemischen														
5 Zusammensetzung in Gew.-%	OH - Zahlen													
	1109	1162	1200	1206	1226	1250	1263	1316	1328	1350	1353	1369	1400	1416
10 Glycerin	11,3	16,6	20,0	20,6	22,5	24,7	25,6	30,8	32,2	34,3	34,6	35,8	39,0	40,4
Diglycerin	22,6	23,8	25,0	25,1	25,6	26,2	26,8	28,1	28,3	28,7	28,8	29,4	30,0	30,4
Triglycerin	18,6	17,3	16,5	16,4	16,0	15,4	15,2	13,8	13,5	13,2	13,1	12,8	12,0	11,7
Tetraglycerin	14,5	12,8	11,5	11,2	10,6	9,8	9,3	7,8	7,4	6,6	6,5	5,8	5,0	4,4
höhere Polyglycerine	33,0	29,5	27,0	26,7	25,3	23,9	23,1	19,5	18,6	17,2	17,0	16,2	14,0	13,1

15

Beispiel I,2

20

Das nachstehende Beispiel betrifft die Gewinnung eines im Sinne der Erfindung zu verwendenden Polyglyceringemisches durch Vermischen zweier Polyglyceringemische, die in der vorstehend angegebene Art und Weise durch direkte Kondensation von Glycerin erhalten wurden.

Es wurden miteinander gemischt:

25

45 Gew.-% Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1416 mit

55 Gew.-% Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1263.

Die Zusammensetzung dieser Polyglyceringemische ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

Es resultierte ein Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1332, das die folgende Zusammensetzung aufwies:

30

32,3 Gew.-% Glycerin,

28,4 Gew.-% Diglycerin,

13,6 Gew.-% Triglycerin,

7,1 Gew.-% Tetraglycerin,

18,6 Gew.-% höhere Polyglycerine.

35

Beispiel I,3

40

Das nachstehende Beispiel betrifft die Gewinnung eines im Sinne der Erfindung zu verwendenden Polyglyceringemisches durch Vermischen eines im Sinne der Erfindung ungeeigneten Polyglyceringemisches, gleichfalls hergestellt durch direkte Kondensation von Glycerin, mit Glycerin.

Es wurden miteinander gemischt:

51,67 Gew.-% Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1162 (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) mit

48,33 Gew.-% Glycerin, OH-Zahl 1830.

45

Es resultierte ein Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1485, das die folgende Zusammensetzung aufwies:

56,9 Gew.-% Glycerin,

12,3 Gew.-% Diglycerin,

8,9 Gew.-% Triglycerin,

50

6,6 Gew.-% Tetraglycerin,

15,3 Gew.-% höhere Polyglycerine.

Beispiel I,4

55

Analog zum vorstehenden Beispiel I,3 wurden miteinander vermischt:

40,28 Gew.-% Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1109 (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) mit

59,72 Gew.-% Glycerin, OH-Zahl 1830.

Es resultierte ein Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1540, das die folgende Zusammensetzung

aufwies:

- 64,3 Gew.-% Glycerin,
- 9,1 Gew.-% Diglycerin,
- 7,5 Gew.-% Triglycerin,
- 5 5,8 Gew.-% Tetraglycerin,
- 13,3 Gew.-% höhere Polyglycerine.

Anwendungsbeispiele, allgemeine Angaben

10

Die in den nachstehenden erfindungsgemäßen Beispielen angeführten Bindemittel wurden jeweils durch Vermischen von handelsüblichen Wasserglaslösungen mit Wasser und dem jeweilig angegebenen Polyglyceringemisch hergestellt (Angaben jeweils in Gew.-%). Sie sind jeweils charakterisiert durch die Angabe ihrer Dichte, ihrer Viskosität sowie durch ihren SiO₂-Gehalt.

15

Zum Test der Druckfestigkeiten, die in den nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispielen und Vergleichsbeispielen aufgeführt sind, wurden 40 Gewichtsteile des jeweiligen Bindemittels mit 1000 Gewichtsteilen Quarzsand F 32 (Quarzwerke GmbH, Frechen) gemischt und aus diesem Gemisch standardisierte AFS-Zylinderkerne mit einer Höhe von 50 mm und einem Durchmesser von 50 mm hergestellt: Jeweils 160 g des Gemisches wurden in einer Rammapparatur nach Georg Fischer mit 3 Rammschlägen zu den

20

zylindrischen Kernen verdichtet. Die Kerne wurden bei 23 °C mit Kohlendioxid bei einem Leitungsdruck von 1,5 bar fünf Sekunden begast.

Die Druckfestigkeiten wurden dann:

25

- 1 Minute nach dem Begasen und
 - nach 24 h Lagerung unter sehr guten Trocknungsbedingungen bei 30 ° C und 15 % relativer Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank (Fa. Heraeus)
- mit dem Festigkeitsprüfgerät nach Georg Fischer gemessen.

Die angegebenen Viskositätswerte der jeweiligen Bindemittel wurden mit einem Rheomat 30 (Fa. Contraves) bei der Scherstufe 27 gemessen.

30

II. Erfindungsgemäße Anwendungsbeispiele

Die für die nachstehenden Beispiele II,1 bis II,15 eingesetzten Polyglyceringemische wurden jeweils durch direkte Kondensation von Glycerin gemäß Beispiel I,1 gewonnen. Ihre Zusammensetzung ist aus

35

Tabelle 1 unter der jeweilig angegebenen OH-Zahl ersichtlich.

Beispiel II,1

40 90,0 % Natronwasserglas, Gewichts-Verhältnis (GV) SiO₂/Na₂O = 2,40 : 1, Molverhältnis (MV) = 2,48 :

1; SiO₂-Gehalt:

33,3 Gew.-%,

4,0 % Wasser

6,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328

45

$\rho_{20} = 1,502 \text{ g/cm}^3$

$\eta_{20} = 775 \text{ mPas}$

SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 30 Gew.-%

Kerndruckfestigkeiten:

nach 1 Minute 5,8 kp/cm²

50

nach 24 Stunden 101,0 kp/cm²

Beispiel II,2

55 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂

4,0 % Wasser

12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328

$\rho_{20} = 1,485 \text{ g/cm}^3$

$\eta_{20} = 1010$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 9,0 kp/cm²
5 nach 24 Stunden 106,0 kp/cm²

Beispiel II,3

10 80,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂
5,0 % Wasser
15,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328
 $\rho_{20} = 1,468$ g/cm³
 $\eta_{20} = 917$ mPas
15 SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 26,6 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 9,5 kp/cm²
nach 24 Stunden 95,0 kp/cm²

20

Beispiel II,4

76,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂
6,0 % Wasser
25 18,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328
 $\rho_{20} = 1,470$ g/cm³
 $\eta_{20} = 876$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 25,3 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
30 nach 1 Minute 10,2 kp/cm²
nach 24 Stunden 85,0 kp/cm²

Beispiel II,5

35

84,0 % Natronwasserglas, GV 2,50 : 1 (MV 2,58 : 1) mit 33,25 Gew.-% SiO₂
4,0 % Wasser
12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328
 $\rho_{20} = 1,480$ g/cm³
40 $\eta_{20} = 995$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 10,0 kp/cm²
nach 24 Stunden 102,0 kp/cm²

45

Beispiel II,6

84,0 % Natronwasserglas, GV 2,60 : 1 (MV 2,69 : 1) mit 33,2 Gew.-% SiO₂
50 4,0 % Wasser
12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328
 $\rho_{20} = 1,470$ g/cm³
 $\eta_{20} = 980$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 27,9 Gew.-%
55 Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 11,5 kp/cm²
nach 24 Stunden 98,0 kp/cm²

Beispiel II,7

- 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,70 : 1 (MV 2,79 : 1) mit 33,15 Gew.-% SiO₂
4,0 % Wasser
5 12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328
 $\rho_{20} = 1,461 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 1052 \text{ mPas}$
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 27,85 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
10 nach 1 Minute 13,0 kp/cm²
nach 24 Stunden 92,0 kp/cm²

Beispiel II,8

- 15 85,0 % Kaliwasserglas, GV 1,58 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,1 Gew.-% SiO₂
3,0 % Wasser
12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328
 $\rho_{20} = 1,538 \text{ g/cm}^3$
20 $\eta_{20} = 560 \text{ mPas}$
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28,1 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 14,0 kp/cm²
nach 24 Stunden 46,0 kp/cm²
25

Beispiel II,9

- 83,6 % Natronwasserglas, GV 3,06 : 1 (MV 3,16 : 1) mit 32,35 Gew.-% SiO₂
30 4,8 % Wasser
11,6 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1328
 $\rho_{20} = 1,408 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 824 \text{ mPas}$
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 27 Gew.-%
35 Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 14,5 kp/cm²
nach 24 Stunden 45,0 kp/cm²

40 Beispiel II,10

- 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂
4,0 % Wasser
12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1400
45 $\rho_{20} = 1,489 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 995 \text{ mPas}$
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 7,2 kp/cm²
50 nach 24 Stunden 103,0 kp/cm²

Beispiel II,11

- 55 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂
4,0 % Wasser
12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1353
 $\rho_{20} = 1,490 \text{ g/cm}^3$

- $\eta_{20} = 1059$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 8,4 kp/cm²
5 nach 24 Stunden 104,0 kp/cm²

Beispiel II,12

- 10 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,70 : 1 (MV 2,79 : 1) mit 33,15 Gew.-% SiO₂
4,0 % Wasser
12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1316
 $\rho_{20} = 1,460$ g/cm³
 $\eta_{20} = 1021$ mPas
15 SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 27,85 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 13,6 kp/cm²
nach 24 Stunden 95,0 kp/cm²

20

Beispiel II,13

- 79,0 % Natronwasserglas, GV 2,70 : 1 (MV 2,79 : 1) mit 33,15 Gew.-% SiO₂
25 9,0 % Wasser
12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1263
 $\rho_{20} = 1,425$ g/cm³
 $\eta_{20} = 394$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 26,2 Gew.-%
30 Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 13,1 kp/cm²
nach 24 Stunden 86,5 kp/cm²

35 Beispiel II,14

- 77,35 % Natronkaliwasserglas (MV 2,68 : 1) mit 33,5 Gew.-% SiO₂
10,65 % Wasser
12,00 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1226
40 $\rho_{20} = 1,441$ g/cm³
 $\eta_{20} = 381$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 25,91 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 13,8 kp/cm²
45 nach 24 Stunden 88,0 kp/cm²

Beispiel II,15

- 50 77,0 % Natronwasserglas, GV 2,86 : 1 (MV 2,96 : 1) mit 32,6 Gew.-% SiO₂
11,2 % Wasser
11,8 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1206
 $\rho_{20} = 1,394$ g/cm³
55 $\eta_{20} = 271$ mPas
SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 25,1 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute 14,5 kp/cm²

nach 24 Stunden 68,0 kp/cm²

Die für die nachstehenden Beispiele II,16 bis II,18 eingesetzten Polyglyceringemische wurden durch Abmischen gemäß Beispiel I,2 bis I,4 hergestellt.

5

Beispiel II,16

84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48:1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂
4,0 % Wasser

10 12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1332, gemäß Beispiel I,2

$\rho_{20} = 1,485 \text{ g/cm}^3$

$\eta_{20} = 1006 \text{ mPas}$

SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%

Kerndruckfestigkeiten:

15 nach 1 Minute 9,0 kp/cm²

nach 24 Stunden 105,0 kp/cm²

Beispiel II,17

20

84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂

4,0 % Wasser

12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1485, gemäß Beispiel I,3

$\rho_{20} = 1,485 \text{ g/cm}^3$

25 $\eta_{20} = 905 \text{ mPas}$

SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%

Kerndruckfestigkeiten:

nach 1 Minute 7,6 kp/cm²

nach 24 Stunden 101,0 kp/cm²

30

Beispiel II,18

84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1) mit 33,3 Gew.-% SiO₂

35 4,0 % Wasser

12,0 % Polyglyceringemisch mit der OH-Zahl 1540, gemäß Beispiel I,4

$\rho_{20} = 1,485 \text{ g/cm}^3$

$\eta_{20} = 865 \text{ mPas}$

SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%

40 Kerndruckfestigkeiten:

nach 1 Minute 6,7 kp/cm²

nach 24 Stunden 99,0 kp/cm²

45 III. Vergleichsbeispiele

III,1 Reine Natronwassergläser verschiedener Konzentration.

50 Um die absolute Wirksamkeit des Polyglycerins in den erfindungsgemäßen Bindemitteln beurteilen zu können, wurden zum Vergleich reine Natronwassergläser mit abgestufter Alkalisilikatkonzentration geprüft (Vergleichsbeispiele A bis E):

A Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)

mit 33,3 Gew.-% SiO₂

55 $\rho_{20} = 1,552 \text{ g/cm}^3$

$\eta_{20} = 1764 \text{ mPas}$

Kerndruckfestigkeiten:

nach 1 Minute 1,3 kp/cm²

- nach 24 Stunden 128,0 kp/cm²
 B Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 31,8 Gew.-% SiO₂
 $\rho_{20} = 1,518 \text{ g/cm}^3$
 5 $\eta_{20} = 618 \text{ mPas}$
 Kerndruckfestigkeiten:
 nach 1 Minute 1,8 kp/cm²
 nach 24 Stunden 114,0 kp/cm²
 C Natronwasserglas, GV 2,40 :1 (MV 2,48 : 1)
 10 mit 30 Gew.-% SiO₂
 $\rho_{20} = 1,478 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 262 \text{ mPas}$
 Kerndruckfestigkeiten:
 nach 1 Minute 3,0 kp/cm²
 15 nach 24 Stunden 98,0 kp/cm²
 D Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 28 Gew.-% SiO₂
 $\rho_{20} = 1,436 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 99 \text{ mPas}$
 20 Kerndruckfestigkeiten:
 nach 1 Minute 3,1 kp/cm²
 nach 24 Stunden 65,0 kp/cm²
 E Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 25,2 Gew.-% SiO₂
 25 $\rho_{20} = 1,385 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 36 \text{ mPas}$
 Kerndruckfestigkeiten:
 nach 1 Minute 3,6 kp/cm²
 nach 24 Stunden 45,0 kp/cm²
 30

III.2 Verschiedene bekannte organische Zusätze zum Wasserglas

- 35 Sucrose (Rohrzucker)
 F 90,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 33,3 Gew.-% SiO₂
 4,0 % Wasser
 40 6,0 % Sucrose
 $\rho_{20} = 1,526 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 1065 \text{ mPas}$
 SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 30 Gew.-%
 Kerndruckfestigkeiten:
 45 nach 1 Minute 2,4 kp/cm²
 nach 24 Stunden 74,0 kp/cm²
 G 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 33,3 Gew.-% SiO₂
 4,0 % Wasser
 50 12,0 % Sucrose
 $\rho_{20} = 1,519 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 2203 \text{ mPas}$
 SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%
 Kerndruckfestigkeiten:
 55 nach 1 Minute 3,2 kp/cm²
 nach 24 Stunden 53,0 kp/cm²
 H 75,7 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 33,3 Gew.-% SiO₂

13,4 % Wasser
10,9 % Sucrose
 $\rho_{20} = 1,453 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 313 \text{ mPas}$

- 5 SiO_2 -Gehalt des Bindemittels: 25,2 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute $4,4 \text{ kp/cm}^2$
nach 24 Stunden $39,0 \text{ kp/cm}^2$

10 III.3 Glycerin als Zusatz zum Wasserglas

I 90,0 Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
mit 33,3 Gew.-% SiO_2
4,0 % Wasser

- 15 6,0 % Glycerin
 $\rho_{20} = 1,498 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 605 \text{ mPas}$
 SiO_2 -Gehalt des Bindemittels: 30 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:

- 20 nach 1 Minute $1,3 \text{ kp/cm}^2$
nach 24 Stunden $113,0 \text{ kp/cm}^2$

K 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
mit 33,3 Gew.-% SiO_2
4,0 % Wasser

- 25 12,0 % Glycerin
 $\rho_{20} = 1,485 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 625 \text{ mPas}$
 SiO_2 -Gehalt des Bindemittels: 28 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:

- 30 nach 1 Minute $1,6 \text{ kp/cm}^2$
nach 24 Stunden $100,0 \text{ kp/cm}^2$

III.4 Hydrierter Stärkehydrolysatsirup als Zusatz zum Wasserglas

35 L 80,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
mit 33,3 Gew.-% SiO_2
20,0 % Hydrierter Stärkehydrolysatsirup (ca. 65 %ig)
Dextroseäquivalent < 0,2 gemäß Patent
DE 26 41 249

- 40 $\rho_{20} = 1,492 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 760 \text{ mPas}$
 SiO_2 -Gehalt des Bindemittels: 26,6 Gew.-%
Kerndruckfestigkeiten:

- 45 nach 1 Minute $1,8 \text{ kp/cm}^2$
nach 24 Stunden $80,0 \text{ kp/cm}^2$

M 80,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
mit 33,3 Gew.-% SiO_2
18,6 % Hydrierter Stärkehydrolysatsirup (ca. 65 %ig)
Dextroseäquivalent < 0,2

- 50 1,4 % Natriumtetraborat, wasserfrei
gemäß Patent DE 27 50 294
 $\rho_{20} = 1,493 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 790 \text{ mPas}$
 SiO_2 -Gehalt des Bindemittels: 26,6 Gew.-%

- 55 Kerndruckfestigkeiten:
nach 1 Minute $2,5 \text{ kp/cm}^2$
nach 24 Stunden $85,0 \text{ kp/cm}^2$

III,5 Polyglyceringemisch als Zusatz zum Wasserglas (gemäß SU 1 171 179)

N 90,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 33,3 Gew.-% SiO₂
 5 4,0 % Wasser
 6,0 % Polyglyceringemisch gemäß Patent SU 1 171 179,
 OH-Zahl des Gemisches: 1329
 4,5 % Glycerin
 73,0 % Diglycerin
 10 4,5 % Triglycerin
 12,5 % Tetraglycerin
 5,5 % Wasser
 $\rho_{20} = 1,502 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 765 \text{ mPas}$
 15 SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 30,0 Gew.-%
 Kerndruckfestigkeiten:
 nach 1 Minute 3,8 kp/cm²
 nach 24 Stunden 90,0 kp/cm²

20 O 84,0 % Natronwasserglas, GV 2,40 : 1 (MV 2,48 : 1)
 mit 33,3 Gew.-% SiO₂
 4,0 % Wasser
 12,0 % Polyglyceringemisch gemäß Patent SU 1 171 179
 (Zusammensetzung siehe Vergleichsbeispiel N)
 25 $\rho_{20} = 1,486 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{20} = 985 \text{ mPas}$
 SiO₂-Gehalt des Bindemittels: 28,0 Gew.-%
 Kerndruckfestigkeiten:
 nach 1 Minute 6,0 kp/cm²
 30 nach 24 Stunden 85,0 kp/cm²

IV. Weitere anwendungstechnische Untersuchungen

35 Um das hervorragende Verhalten der erfindungsgemäßen Bindemittel beim unterschiedlich langen
 Begasen der damit hergestellten Sandkerne mit Kohlendioxid zu demonstrieren, wurden die Druckfestigkei-
 ten der Kerne 1 Minute nach der Begasung sowie nach 24stündiger Lagerung unter
 a) trockenen Bedingungen bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit und
 b) feuchten Bedingungen bei 20 °C und 96 % relativer Luftfeuchtigkeit, also höheren Luftfeuchtig-
 keitswerten als bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, gemessen.

40 Eingesetzt wurde das Bindemittel gemäß Beispiel II,2 und im Vergleich dazu die bekannten Binder nach
 den Vergleichsbeispielen L (gemäß Patent DE 26 41 294) und M (gemäß Patent DE 27 50 294).

40 Gewichtsteile des jeweiligen Bindemittels wurden mit 1000 Gewichtsteilen Quarzsand F 32 gut
 vermischt. Die Gemische aus Sand und Bindemittel wurden anschließend zur Herstellung von standardisier-
 ten AFS-Zylinderkernen mit einer Höhe und einem Durchmesser von jeweils 50 mm verwendet.

45 Die Kerne wurden nun unter anderen Druckbedingungen als zu Beginn der vorstehenden Beispiele
 beschrieben, also bei 23 °C mit Kohlendioxid bei einem Leitungsdruck von 0,36 bar und einer Strömungs-
 geschwindigkeit von 5,5 l pro Minute begast. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

50

55

Tabelle 2

Kerndruckfestigkeit (kp/cm ²)										
5	Begasungszeit (s)		5	10	20	30	60	90	120	150
	Bindemittel Bsp. II,2	nach Begasung	4,1	6,2	10,6	13,5	17,7	21,2	22,8	26,1
		trockene Lagerung	41,7	37,4	34,6	32,2	31,8	31,1	30,7	30,2
10		feuchte Lagerung	17,6	19,1	22,3	24,1	23,5	21,8	21,5	22,0
	Bindemittel Bsp. L (Stand der Technik)	nach Begasung	1,0	3,1	6,2	8,0	10,1	10,6	11,1	12,5
		trockene Lagerung	23,2	16,6	15,2	10,2	6,1	5,5	5,1	4,6
15		feuchte Lagerung	12,0	10,2	8,8	8,4	8,0	7,8	7,7	7,1
	Bindemittel Bsp. M (Stand der Technik)	nach Begasung	1,6	3,7	6,6	9,1	12,4	13,2	14,6	15,8
		trockene Lagerung	35,4	30,9	23,4	18,8	15,5	14,9	14,4	13,0
20		feuchte Lagerung	14,2	12,6	11,3	10,7	8,9	8,8	8,5	7,8

Ansprüche

25

1. Bindemittel auf Basis wäßriger Alkalimetallsilikatlösungen mit einem SiO₂-Gehalt von 22 bis 33 Gew.-% sowie einem Gehalt an Glycerin und Polyglycerinen, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten:

a) 70 bis 99 Gew.-% einer wäßrigen Alkalimetallsilikatlösung mit einem SiO₂-Gehalt von 23 bis 37 Gew.-% und einem Molverhältnis SiO₂ : Me₂O von (2,0 bis 3,3) : 1, wobei Me Natrium und/oder Kalium und/oder Lithium bedeutet, und

b) 1 bis 30 Gew.-% eines in der Alkalimetallsilikatlösung gelösten Gemisches aus Glycerin und Polyglycerinen mit einer OH-Zahl im Bereich von 1560 bis 1200, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gemisch:

- 70 bis 15 Gew.-% Glycerin,
 - 35 40 bis 6 Gew.-% Diglycerin,
 - 5 bis 20 Gew.-% Triglycerin,
 - 3 bis 13 Gew.-% Tetraglycerin,
 - 12 bis 30 Gew.-% höhere Polyglycerine,
- wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Glycerin und Polyglycerinen eine OH-Zahl im Bereich von 1500 bis 1200 aufweist und, jeweils bezogen auf das Gemisch,

- 65 bis 20 Gew.-% Glycerin,
 - 35 bis 9 Gew.-% Diglycerin,
 - 45 7 bis 18 Gew.-% Triglycerin,
 - 4 bis 12 Gew.-% Tetraglycerin,
 - 13 bis 28 Gew.-% höhere Polyglycerine
- enthält, wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen.

3. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten:

- a) 75 bis 96 Gew.-% der wäßrigen Alkalimetallsilikatlösung und
- b) 4 bis 25 Gew.-% des Gemisches aus Glycerin und Polyglycerinen.

4. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Alkalimetallsilikatlösung einen SiO₂-Gehalt von 25 bis 35 Gew.-% und ein Molverhältnis SiO₂ : Me₂O von (2,3 bis 2,8) : 1, wobei Me Natrium und/oder Kalium bedeutet, aufweist.

5. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Glycerin und Polyglycerinen eine OH-Zahl im Bereich von 1400 bis 1200 aufweist und, jeweils bezogen auf das Gemisch,

39 bis 20 Gew.-% Glycerin,
30 bis 25 Gew.-% Diglycerin,
12 bis 16,5 Gew.-% Triglycerin,
5 bis 11,5 Gew.-% Tetraglycerin,
5 14 bis 27 Gew.-% höhere Polyglycerine
enthält, wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-%
ergänzen.

6. Bindemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Glycerin und Polygly-
cerinen eine OH-Zahl im Bereich von 1350 bis 1250 aufweist und, jeweils bezogen auf das Gemisch,
10 34,3 bis 24,7 Gew.-% Glycerin,
28,7 bis 26,2 Gew.-% Diglycerin,
13,2 bis 15,4 Gew.-% Triglycerin,
6,6 bis ,9,8 Gew.-% Tetraglycerin,
17,2 bis 23,9 Gew.-% höhere Polyglycerine
15 enthält, wobei sich die Anteile der angegebenen Einzelbestandteile des Gemisches jeweils auf 100 Gew.-%
ergänzen.

7. Bindemittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus
Glycerin und Polyglycerinen durch katalytische, partielle Dehydratisierung von Glycerin, insbesondere unter
Zusatz von Kaliumhydroxid, hergestellt worden ist.

20 8. Verwendung eines Bindemittels nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern aus
feinteiligen Füllstoffen, insbesondere von Formen und/oder Kernen für den Metallguß, unter Zusatz an sich
bekannter anorganischer und/oder organischer Härter.

25

30

35

40

45

50

55