

(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
03. Oktober 2024 (03.10.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/199584 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B22C 1/02 (2006.01) *B28B 1/00* (2006.01)
B22C 1/18 (2006.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
B22C 9/02 (2006.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
B22C 9/10 (2006.01) *C04B 28/26* (2006.01)

SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2024/100263

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2024 (27.03.2024)

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2023 107 871.2
28. März 2023 (28.03.2023) DE

(71) Anmelder: ASK CHEMICALS GMBH [DE/DE]; Reisholzstr. 16-18, 40721 Hilden (DE).

(72) Erfinder: POLSAKIEWICZ, Dominik; Hensstrasse 14, 53173 Bonn (DE). ZUPAN, Henning; Spichernstrasse 12, 48153 Münster (DE).

(74) Anwalt: MÜLLER SCHUPFNER & PARTNER PATENT- UND RECHTSANWALTSPARTNERSCHAFT MBB; Schellerdamm 19, 21079 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR THE LAYERED CONSTRUCTION OF BODIES BY 3D PRINTING WITH A WATER-GLASS-CONTAINING BINDER AND A PROCESSING ADDITIVE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SCHICHTWEISEN AUFBAU VON KÖRPERN DURCH 3D-DRUCK MIT EINEM WASSERGLASHALTIGEN BINDEMittel UND EINEM VERARBEITUNGSADDITIV

(57) Abstract: The invention relates to a method for the layered construction of moulds and cores, comprising a fire-proof mould base material and a binder containing at least water glass in the form of an aqueous alkali silicate solution and containing at least one processing additive for increasing the nozzle open time or pressure stability. The invention also relates to the binder used in the method and to the moulds or cores thus produced.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Formen und Kernen umfassend feuerfesten Formgrundstoff und ein Bindemittel enthaltend zumindest Wasserglas in Form einer wässrigen Alkalisilikat-Lösung und enthaltend zumindest ein Verarbeitungsadditiv zur Erhöhung der Düsenoffenzeit bzw. Druckstabilität. Weiterhin betrifft die Erfindung das in dem Verfahren eingesetzte Bindemittel und die so hergestellten Formen oder Kerne.



WO 2024/199584 A1

Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Körpern durch 3D-Druck mit einem wasserglashaltigen Bindemittel und einem Verarbeitungsadditiv

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Körpern, insbesondere Formen und Kernen, aus einem Baugrundstoff und einem Bindemittel enthaltend zumindest Wasserglas in Form einer wässrigen Alkalisilikat-Lösung und Verarbeitungsadditiv zur Verbesserung der Verdruckbarkeit und der Düsenoffenzeit. Zur schichtweisen Herstellung im 3D-Druck von Formen und Kernen ist es nötig, einen feuerfesten Formgrundstoff als Teil der Baustoffmischung schichtweise aufzutragen und jeweils mithilfe des Bindemittels selektiv zu bedrucken. Weiterhin betrifft die Erfindung das in dem Verfahren eingesetzte Bindemittel, ein Kit und so hergestellte Formen oder Kerne.

Stand der Technik

Gießformen setzen sich im Wesentlichen aus Kernen und Formen zusammen, welche die Negativformen des herzustellenden Gussstücks darstellen. Diese Kerne und Formen bestehen dabei aus einem feuerfesten Material, beispielsweise Quarzsand, und einem geeigneten Bindemittel, das der Gießform nach der Entnahme aus dem Formwerkzeug eine ausreichende mechanische Festigkeit verleiht. Zur Vereinfachung werden nachfolgend Kerne und Formen einzeln und gemeinsam als Gießform oder Gießformen bezeichnet. Für die Herstellung von Gießformen verwendet man also einen feuerfesten Formgrundstoff, welcher mit einem geeigneten Bindemittel versehen ist. Der feuerfeste Formgrundstoff liegt bevorzugt in einer rieselfähigen Form vor, so dass er in eine geeignete Hohlform eingefüllt werden kann. Durch das Bindemittel wird ein fester Zusammenhalt zwischen den Partikeln/Körnern des Formgrundstoffs erzeugt, so dass die Gießform die erforderliche mechanische Stabilität erhält.

Gießformen müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Beim Gießvorgang selbst müssen sie zunächst eine ausreichende Festigkeit und Temperaturbeständigkeit aufweisen, um das flüssige Metall in den aus einem oder mehreren Gieß(teil)formen gebildeten Hohlraum aufnehmen zu können.

Nach Beginn des Erstarrungsvorgangs wird die mechanische Stabilität des Gussstücks durch eine erstarrte Metallschicht gewährleistet, die sich entlang der Wände der Gießform ausbildet. Weiterhin muss die Gießform gasdurchlässig sein, um erhitzte Gase und verdampfende oder sich in der Hitze während des Gießvorganges zersetzende Bindemittel abzuleiten.

Das Material der Gießform muss sich nun unter dem Einfluss der vom Metall abgegebenen Hitze in der Weise zersetzen, dass es seine mechanische Festigkeit verliert, also der Zusammenhalt zwischen einzelnen Partikeln/Körnern des feuerfesten Materials aufgehoben wird. Gewünscht ist, dass die Gießform wieder zu einem feinen Sand zerfällt, der sich mühelos vom Gussstück entfernen lässt.

Unter der Bezeichnung „Rapid Prototyping“ sind verschiedene Methoden zur Herstellung dreidimensionaler Körper durch schichtweisen Aufbau bekannt. Ein Vorteil dieser Verfahren ist die Möglichkeit, auch komplexe, aus einem Stück bestehende Körper mit Hinterschneidungen und Hohlräumen herzustellen. Mit konventionellen Methoden müssten diese Körper aus mehreren, einzeln gefertigten Teilen zusammengefügt werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass 3D-Drucker in der Lage sind, die Körper ohne Formwerkzeuge direkt aus den CAD-Daten herzustellen.

Es ergeben sich durch die 3-dimensionalen (3D) Druckverfahren neue Anforderungen an Bindemittel, die die Gießform zusammenhalten, wenn das Bindemittel oder eine Bindemittel-Komponente durch die Düsen eines Druckkopfes appliziert werden soll. Dann müssen die Bindemittel nicht nur zu einem ausreichenden Festigkeitsniveau und zu guten Zerfallseigenschaften nach dem Metallguss führen sowie eine ausreichende Thermo- und Lagerstabilität aufweisen, sondern nun auch „verdruckbar“ sein, d.h. die Düsen des Druckkopfes dürfen sich einerseits nicht durch das Bindemittel festsetzen, andererseits sollte das Bindemittel auch nicht direkt aus dem Druckkopf herausfließen können, sondern einzelne Tröpfchen bilden.

Ferner wird darüber hinaus immer häufiger gefordert, dass während der Herstellung der Gießformen sowie während des Gießens und Abkühlens möglichst keine Emissionen in Form von CO₂ oder Kohlenwasserstoffen entstehen, um die Umwelt zu schonen und die Geruchsbelästigung der Umgebung durch Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich durch aromatische Kohlenwasserstoffe, einzuschränken. Um diesen Anforderungen zu genügen, wurden in den vergangenen Jahren anorganische Bindemittelsysteme entwickelt bzw. weiterentwickelt, deren Verwendung dazu führt, dass Emissionen von CO₂ und Kohlenwasserstoffen bei der

Herstellung von Metallformen vermieden oder zumindest deutlich minimiert werden können.

5 Die EP 2392424 B1 offenbart ein anorganisches Bindemittelsystem, mit welchem es möglich ist, Gießformen mit ausreichender Stabilität herzustellen. Das Bindemittelsystem eignet sich insbesondere für die thermische Aushärtung in einer Kernschießmaschine, in welcher eine vorher gemischte Formstoffmischung (Mischung aus zumindest Feuerfestmaterial und Bindemittel) mittels Druck in das beheizte Formwerkzeug befördert wird.

10 Die WO 2012/175072 A1 offenbart ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Modellen, bei welchem ein anorganisches Bindemittelsystem zum Einsatz kommt. Das schichtweise aufgetragene, partikelförmige Material umfasst dabei ein partikelförmiges Baumaterial und eine sprühgetrocknete Alkalisilikatlösung. Die selektive Aktivierung der Härtung erfolgt mithilfe einer Wasser umfassenden Lösung, die über den Druckkopf hinzugegeben wird. Offenbart werden hierbei sowohl reines Wasser als auch modifiziertes Wasser, das rheologische Additive enthält. Als rheologische Additive werden Andicker wie Glycerin, Glycol oder Schichtsilikate beispielhaft erwähnt, wobei insbesondere die Schichtsilikate hervorgehoben werden. Die WO 2012/175072 A1 offenbart nicht-wässrige Alkalisilikat-Lösungen einzusetzen. Das Bindemittel bzw. die Wasserglaslösung wird nicht über den Druckkopf dosiert, sondern ist in fester Form als Alkalisilikat bereits in dem schichtweise aufgetragenen, partikelförmigen Material enthalten.

25 Die DE 102011053205 A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils in Ablagerungstechnik, bei welchem u. a. Wasserglas neben vielen anderen Möglichkeiten als Druckflüssigkeit verwendet wird. Das Wasserglas kann demnach mittels eines Druckkopfes dosiert und auf einen vorbestimmten Teilbereich der jeweils obersten Schicht aufgetragen werden. Es finden sich in der
30 DE 102011053205 A1 allerdings keine Informationen darüber, welche Wasserglas-Zusammensetzungen eingesetzt werden können.

Die WO 2013/017134 A1 offenbart eine wässrige Alkalisilikatlösung mit einer Viskosität bei 20°C von 45 mPas oder weniger, die einen Feststoffanteil in Bezug auf das Alkalisilikat von 39 Gew.-% aufweist. Das Verhältnis zwischen SiO₂ und M₂O (M₂O ist Na₂O und K₂O) wird als Gewichtsverhältnis angegeben. Die engsten
5 Grenzen dieses Gewichtsverhältnisses liegen zwischen 1,58 und 3,30. In den Beispielen der WO2013/017134 A1 wird angegeben, dass die Viskosität von Wasser-
glasbindemitteln mithilfe einer Kugelmühle erniedrigt werden kann. Ein solches
Verfahren ist allerdings sehr aufwendig und kostenintensiv.

10 Die DE 102014118577 A1 beschreibt ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Gießformen umfassend feuerfesten Formgrundstoff und ein Bindemittel ent-
haltend zumindest eine wässrige Alkalisilikat-Lösung und weiterhin ein Phosphat
oder ein Borat oder beides. Das offenbarte Bindemittel soll sehr gut „verdruck-
bar“ sein.

15 Der oben beschriebene Stand der Technik offenbart nichts zur Düsenoffenzeit des Druckfluids, also des Druckverhaltens über eine fortgeschrittene Einsatzdauer.
Vorliegend ist das Bindemittel das Druckfluid. Die Düsenoffenzeit eines Druckflu-
ids ist insbesondere entscheidend für längere Druckprozesse, um eine konstante
20 Qualität über die gesamte Bauteilhöhe sicherstellen zu können. Darüber hinaus
ermöglicht eine hohe Düsenoffenzeit einen reduzierten Reinigungsaufwand des
Druckkopfes im Prozess, was zu einer Zeitersparnis und reduziertem Verbrauch
von Reinigungssubstanzen führt. Während des Druckprozesses kommt es nach
einer im Stand der Technik vorherrschenden Theorie an den Düsen des Druck-
25 kopfes aufgrund von Luftkonvektion zu einer Diffusion von Wasser in die umge-
bende Luft. Dies führt lokal zu einem Viskositätsanstieg des Druckfluids direkt an
der Düsenöffnung. Dieser Viskositätsanstieg kann innerhalb von Sekunden bis Mi-
nuten erfolgen und ist umso ausgeprägter, je länger die Wartezeit zwischen zwei
verdruckten Tropfen ist (Zeitspanne ohne Tropfenapplikation). Die resultierende
30 erhöhte Viskosität des Druckfluids an der Düse kann dazu führen, dass die ent-
sprechende Düse entweder erst verspätet Tropfen bilden kann oder gar keine
Tropfen mehr appliziert werden können, die Düse also verstopft und erneut durch
eine Reinigung wiederhergestellt werden muss. Dies führt dazu, dass zu bedru-
ckende Bereiche erst verspätet, und somit unvollständig, oder gar nicht mehr be-
35 druckt werden. Dies hat Fehlstellen in den hergestellten Körpern zur Folge.

Aufgabe der Erfindung

Die Erfinder haben sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren für das 3D- Drucken von Gießformen zu entwickeln, in welchem ein Wasserglasbindemittel direkt über einen Druckkopf selektiv auf die ausgebreitete Baustoffmischung dosiert wird, wobei das Wasserglasbindemittel eine gute Verdruckbarkeit sowie eine lange Düsenoffenzeit aufweist und andererseits eine möglichst geringe Menge an organischen Substanzen im Bindemittel erfordert, um die Emissionen beim Gießen und Abkühlen möglichst gering zu halten.

Zusammenfassung der Erfindung

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterentwicklungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche oder nachfolgend beschrieben. Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Bindemittel als Druckfluid eingesetzt für den 3D-Druck und ein Kit bestehend aus dem Bindemittel und der Baustoffmischung.

Das Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Körpern umfasst dabei zumindest die folgenden Schritte:

- a) Ausbreiten zumindest einer Schicht einer Baustoffmischung mit einer Schichtdicke von 0,05 mm bis 3 mm, bevorzugt 0,1 mm bis 2 mm und besonders bevorzugt 0,1 mm bis 1 mm der Baustoffmischung,
- b) Bedrucken ausgewählter Bereiche der zumindest einen Schicht mit einem Bindemittel umfassend Wasserglas und mindestens ein Verarbeitungsadditiv, und
- c) mehrfaches Wiederholen zumindest der Schritte b) und c);
wobei das Verarbeitungsadditiv eines oder zwei Mitglieder, vorzugsweise beide Mitglieder ausgewählt aus der Gruppe, umfassend:
 - i) ein Salz eines Lactams mit 3 bis 6 Ring-Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 4 oder 5 Ring-Kohlenstoffatomen, und einer Carboxylgruppe; und
 - ii) ein Salz einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 6, insbesondere 3 oder 4, Kohlenstoffatomen und mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Hydroxygruppen und mit 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2, Carbonsäuregruppen;

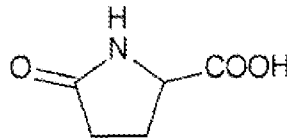
ist.

Bevorzugt sind jeweils die Natriumsalze.

Das Verarbeitungsadditiv ist Verarbeitungsadditiv i) oder Verarbeitungsadditiv ii) oder die Summe aus Verarbeitungsadditiv i) und Verarbeitungsadditiv ii). Das Massenverhältnis von Verarbeitungsadditiv i) zu ii) beträgt insbesondere von 3:1 bis 1:3, bevorzugt 2:1 bis 1:2 und besonders bevorzugt 2:1 bis 1:1.

Insbesondere umfasst das Verarbeitungsadditiv zumindest
i) das Salz eines Lactams mit 3 bis 6 Ring-Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 4 oder 5 Ring-Kohlenstoffatomen, und einer Carboxylgruppe und ggf. zusätzlich
ii) das Salz der Hydroxycarbonsäure.

Ein bevorzugtes Beispiel für das Lactam (cyclisches Amid) mit einer Carboxylgruppe ist Pyrrolidoncarbonsäure bzw. für das Salz des Lactams ist das Natriumsalz der Pyrrolidoncarbonsäure (Natrium-PCA). Die Pyrrolidoncarbonsäure hat 4 Ring-Kohlenstoffatome (Verarbeitungsadditiv i)).



Ein bevorzugtes Beispiel für die Hydroxycarbonsäure ist 2-Hydroxypropansäure bzw. für das Salz der Hydroxycarbonsäure ist das Natriumsalz der 2-Hydroxypropansäure (Natriumlactat) (Verarbeitungsadditiv ii)). Die Menge des Verarbeitungsadditivs im Bindemittel beträgt einzeln, wenn i) und ii) einzeln eingesetzt werden, oder in Summe, wenn i) und ii) gemeinsam eingesetzt werden, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel.

Das Bindemittel enthält das Verarbeitungsadditiv zur Steigerung der Druckstabilität bzw. Düsenoffenzeit. Durch die Zugabe des Verarbeitungsadditivs erhöht sich die Zeitspanne, in der das Wasserglasbindemittel ohne Tropfenapplikation im Druckkopf verbleiben kann, ohne Düsen zuzusetzen bzw. zu verengen und nach welcher eine problemlose Applikation des Bindemittels über den Druckkopf möglich ist.

Die Zeitspanne ohne Tropfenapplikation kann auch sehr kurz sein, z.B. wenige Sekunden, z.B. Zeiträume, wie sie durch Ausbreiten der dünnen Schicht verstreichen, in denen keine Tropfenapplikation erfolgt.

5 Der Körper kann, nach Entfernen der ungebundenen Bereiche der Baustoffmischung, ein Kern oder eine Form (hier einzeln und zusammen auch als Gießform(en) bezeichnet) sein.

10 Bei Verwendung von einem oder mehreren Verarbeitungsadditiven im Bindemittel hat das Verfahren bzw. die damit hergestellten Körper folgende Eigenschaften:

1. Hohe Druck- und Prozessstabilität
2. Reduzierter Einsatz von Reinigungsprozessen im Verfahren
3. Hohe Homogenität und Langzeitstabilität des Bindemittels
4. Gute Festigkeiten, insbesondere nach thermischer Härtung
- 15 5. Sehr gute Lagerstabilität
6. Gute Zerfallseigenschaften nach dem Metallguss
7. Eine minimale Emission von CO₂ oder anderen, organischen, Pyrolyseprodukten während des Gießvorgangs und Abkühlens, da nur eine minimale Menge an organischen Komponenten eingesetzt wird.

20 Überraschend wurde gefunden, dass das Verarbeitungsadditiv eine sehr hohe Kompatibilität und Langzeitstabilität im Bindemittel aufweist und die Düsenoffenzeit des Bindemittels drastisch erhöht.

25 *Detaillierte Beschreibung der Erfindung*

Das erfindungsgemäße Bindemittel ist u.a. für das 3D-Drucken von Gießformen vorgesehen. Das Bindemittel dient als Druckflüssigkeit, mit welcher ein schichtweise aufgetragenes Material wie beispielsweise ein feuerfester Formgrundstoff (z.B. Quarzsand) und ggfs. ein oder mehrere Additive, zusammen als Baustoffmischung bezeichnet, selektiv bedruckt wird. Die Baustoffmischung enthält das Bindemittel noch nicht. Üblicherweise folgt nach dem schichtweisen Auftrag der Baustoffmischung von einer oder mehreren Schichten (z.B. zwei oder drei), insbesondere einer Schicht, jeweils ein selektiver Druckvorgang – dieser Vorgang wiederholt sich so lange bis der gesamte Druckvorgang abgeschlossen ist und die Gießform nach Entfernen der ungebundenen Bereiche der Baustoffmischung erhalten werden kann. Die Härtung des Bindemittels kann auf üblichen Wegen erfolgen. So ist es einerseits möglich, der schichtweise aufgetragenen Baustoffmischung ein oder mehrere

Wasserglashärter zuzusetzen, welche die unmittelbare Aushärtung des aufgedruckten wasserglashaltigen Bindemittels auf chemischem Wege erwirken, vorzugsweise unter Einsatz von Wärme zur thermischen Härtung.

5 Auch ist es möglich, das aufgetragene Wasserglas mithilfe von sauren Gasen wie CO_2 auszuhärten – allerdings ist diese Variante weniger bevorzugt.

Auf der anderen Seite kann auch eine thermische Härtung erfolgen. Es ist beispielsweise möglich, dass nach Abschluss eines oder jeden zweiten oder dritten Druckvorgangs (unmittelbar bevor, während oder nachdem die nächste Schicht der Baustoffmischung aufgetragen wird) eine thermische Härtung erfolgt, indem die Mischung aus Baustoffmischung und Bindemittel beispielsweise mithilfe eines Infrarotlichts bestrahlt wird. In dieser schichtweisen Härtung kann das Infrarotlicht z.B. in Form eines Spots dem Druckkopf nachgeführt werden. Es ist natürlich auch möglich, diese Art der thermischen Härtung erst nach mehreren aufgetragenen Schichten etappenweise durchzuführen. Auch ist es möglich, die thermische Härtung erst nach Beendigung des letzten Druckvorgangs vorzunehmen – die Schritte „Auftragen einer Schicht der Baustoffmischung“ und anschließender „Druckvorgang“ wechseln sich so lange ab, bis die letzte Schicht bedruckt wurde, die nötig ist, um die Gießform vollständig herzustellen. Die aufgetragenen und teilweise bedruckten Schichten verweilen hierfür z.B. in einer sogenannten „Jobbox“, die anschließend z.B. in einen Mikrowellenofen oder in einen Umluftofen, überführt werden kann, um die thermische Härtung durchzuführen. Die thermische Aushärtung erfolgt bevorzugt durch Mikrowellen und vorzugsweise nach Beendigung des gesamten Druckvorgangs im Mikrowellenofen.

Das Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Druckfluid mit allen seinen Bestandteilen wie es durch die Düse(n) des Druckkopfes transportiert wird. Vorzugsweise liegen alle Bestandteile des Bindemittels in gelöster oder flüssiger Form vor.

Das Bindemittel enthält Wassergläser, die beispielsweise durch Lösen von glasartigen Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumsilikaten in Wasser hergestellt werden. Bevorzugt werden Wassergläser, die zumindest Natrium enthalten, dessen Gehalt als Na_2O angegeben wird.

Vorzugsweise ist das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$ (mit jeweils $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ und Li .) im Bindemittel größer als 0,4, bevorzugt größer als 0,5 und weiter bevorzugt größer als

0,6 und insbesondere bevorzugt größer als 0,7, wobei M_2O für die Summe der Stoffmengen von Lithium-, Natrium- und Kalium berechnet als Oxid in dem Bindemittel steht. In einer bevorzugten Ausführungsform ist M_2O gleich Na_2O . Z.B. beträgt das molare Verhältnis Na_2O / M_2O von größer 0,4 bis 1 oder größer 0,7 bis 1, insbesondere 0,98 bis 1.

Das Bindemittel weist nach einer Ausgestaltung ein molares Modul SiO_2 / M_2O von größer 1,4, vorzugsweise größer 1,6, bevorzugt größer 1,8, weiter bevorzugt größer 1,9 auf. Das Wasserglas weist vorzugsweise ein molares Modul von kleiner 2,8, vorzugsweise kleiner 2,6, bevorzugt kleiner 2,5, insbesondere bevorzugt kleiner 2,4 auf, wobei M_2O für die Summe der molare Stoffmengen von Lithium-, Natrium- und Kaliumionen, berechnet jeweils als Oxid. Z.B. beträgt das molare Modul des Wasserglases von größer 1,4 bis kleiner 2,8 oder größer 1,8 bis kleiner 2,4 von Wasserglas.

Das Bindemittel weist nach einer Ausgestaltung einen Feststoffanteil von größer 20 bis kleiner 42 Gew.-%, vorzugsweise größer 24 bis kleiner 38 Gew.-%, bevorzugt größer 27 bis kleiner 37 Gew.-% auf. Der Feststoffanteil wird bestimmt, indem die Flüssigkeit vorsichtig abgedampft wird, das Bindemittel somit getrocknet und anschließend bei 600°C für 1 h in einer Luftatmosphäre erhitzt wird. Das verbleibende oxidische Material wird zur Bestimmung des Feststoffgehalts gewogen. Feststoffanteil meint nicht, dass notwendig Feststoffe in dem Bindemittel vorliegen. Im Gegenteil liegen die so bestimmten Feststoffe in dem Bindemittel vorzugsweise alle gelöst vor.

Unabhängig hiervon ist die Stoffmenge an SiO_2 und M_2O (berechnet als mol%) im Bindemittel i.d.R. jeweils kleiner als 16 mol%, vorzugsweise kleiner als 15 mol%, bevorzugt kleiner als 14 mol%, insbesondere bevorzugt kleiner als 13,5 mol%. Weiterhin ist diese Stoffmenge i.d.R. jeweils größer als 7 mol%, vorzugsweise größer als 8 mol%, bevorzugt größer als 9 mol%, besonders bevorzugt größer als 10 mol% und insbesondere bevorzugt größer als 10,5 mol%.

Das Bindemittel darf nicht zu dünnflüssig, aber auch nicht zu dickflüssig sein. Bei einer Temperatur von 25°C hat das erfindungsgemäße Bindemittel nach einer bevorzugten Ausgestaltung eine Viskosität von kleiner als 45 mPas, vorzugsweise kleiner als 20 mPas, bevorzugt kleiner als 16 mPas und insbesondere bevorzugt kleiner als 14 mPas. Auch unabhängig hiervon hat bei einer Temperatur von 25°C hat das Bindemittel nach einer Ausgestaltung eine Viskosität von größer als 2 mPas, vorzugsweise größer als 4 mPas, bevorzugt größer als 7 mPas und insbesondere bevorzugt größer als 8 mPas.

Die Messung der Viskosität erfolgt jeweils mithilfe eines Brookfield-Rotationsviskosimeters mit der Messgeometrie Spindel 18 bei einer Viskosität bis 16 mPas und einer Geschwindigkeit von 200 U/min und bei einer Viskosität von unter 16 mPas mit der Messgeometrie Spindel UL-Adapter mit einer Geschwindigkeit von 50 U/min.

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung ist die Dichte des Bindemittels (bei 25°C) kleiner als 2,5 g/cm³, bevorzugt kleiner als 2,0 g/cm³ und insbesondere bevorzugt kleiner als 1,5 g/cm³. Auch unabhängig hiervon ist nach einer bevorzugten Ausgestaltung die Dichte größer 1,0 g/cm³, bevorzugt größer als 1,05 g/cm³ und insbesondere bevorzugt größer 1,1 g/cm³. Die Messung der Dichte erfolgt z.B. über die Biegeschwinger-Methode.

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung ist die Oberflächenspannung des Bindemittels kleiner als 60 mN/m, bevorzugt kleiner 50 mN/m und insbesondere bevorzugt kleiner 45 mN/m. Auch unabhängig hiervon ist die Oberflächenspannung des Bindemittels nach einer Ausgestaltung größer als 15 mN/m, bevorzugt größer 20 mN/m und insbesondere größer 25 mN/m. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgt nach der Ringmethode nach Du Noüy (bei 25°C).

Das Bindemittel sollte eine klare Lösung und möglichst frei von Partikeln sein, die in ihrer größten Ausdehnung kleiner als 25 µm sind und beispielsweise aus Verunreinigungen stammen können. Kommerziell erhältliche Wasserglas-Lösungen weisen diese größeren Partikel in der Regel auf.

Die Partikelgrößen im Wasserglas und auch im Bindemittel werden mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung gemäß DIN/ISO 13320 (z.B. Horiba LA 950, Fraunhofer Methode) bestimmt. Der ermittelte D_{90} -Wert (jeweils auf das Volumen bezogen) gilt hierbei als Maß für die größeren Partikel – er bedeutet, dass 90% der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Das erfindungsgemäße Wasserglas weist insbesondere einen D_{90} -Wert (ermittelt durch dynamische Lichtstreuung) kleiner als 20 μm , bevorzugt kleiner als 10 μm und insbesondere bevorzugt kleiner als 5 μm auf.

Auch unabhängig hiervon weist das erfindungsgemäße Wasserglas in Bezug auf darin enthaltenen Feststoff einen D_{100} -Wert von insbesondere kleiner als 25 μm , bevorzugt kleiner als 20 μm und besonders bevorzugt kleiner als 10 μm auf.

Oben beschriebene Wassergläser oder das Bindemittel enthaltend Wassergläser lassen sich beispielsweise durch geeignete Filtration erhalten – beispielsweise eignen sich Filter mit einem Siebdurchmesser von 25 μm , bevorzugt 10 μm und besonders bevorzugt 5 μm . Bevorzugt ist Wasserglas oder ein Bindemittel, das Partikel mit einer Größe von maximal 1 μm enthält, bevorzugt gar keine Partikel enthält.

In einer Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Bindemittel Anteile an Lithium-Ionen aufweisen. Das molare Verhältnis von $\text{Li}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$ kann über weite Bereiche variieren, beispielsweise zwischen 0,01 und 0,3. Vorzugsweise liegt das Verhältnis im Bereich zwischen 0,03 und 0,17, bevorzugt zwischen 0,035 und 0,16 und insbesondere bevorzugt zwischen 0,04 und 0,14.

In einer Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Bindemittel Anteile an Kalium-Ionen aufweisen. Das molare Verhältnis von $\text{K}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$ kann über weite Bereiche variieren, beispielsweise zwischen 0,01 und 0,3. Vorzugsweise liegt das Verhältnis im Bereich zwischen 0,01 und 0,17, bevorzugt zwischen 0,02 und 0,16 und insbesondere bevorzugt zwischen 0,03 und 0,14.

Ein Zusatz von anderen Netzwerkbildnern als Wasserglas/Silikat kann sowohl die Thermostabilität erhöhen als auch die Reaktivität reduzieren. Es kann daher ein Netzwerkbildner aus der Gruppe der Phosphate dem Bindemittel zugesetzt und in dem Bindemittel gelöst sein, insbesondere Alkaliphosphate (z.B. Natriumhexametafosphat oder Natriumpolyphosphate) haben sich als positiv herausgestellt.

Unter den Alkaliphosphaten sind Alkaliorthophosphate wie Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) nicht bevorzugt. Bevorzugt sind insbesondere Natriumpolyphosphate und/oder Natriummetaphosphate.

Andere dem Bindemittel alternativ oder zusätzlich zusetzbare Netzwerkbildner sind Borate, insbesondere Alkaliborate, z.B. di-Natriumtetraborat-Decahydrat. Auch diese sind im Bindemittel gelöst.

5

Die Mengen der Alkalimetalle, die sich aus den Anteilen der Alkaliborate und/oder Alkaliphosphate an der Gesamtmenge des Bindemittels (inklusive Verdünnungsmittel) ergeben, werden als Oxide berechnet und tragen zur Gesamtstoffmenge (d.h. die Summe der einzelnen Stoffmengen) von Lithium-, Natrium- und Kaliumoxid in der gesamten wässrigen Lösung bei. Folglich wird - gemäß dieser Festsetzung - durch die Zugabe von Alkaliboraten und/oder Alkaliphosphaten auch das molare Modul $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ beeinflusst.

10

15

20

Der Gehalt an Boraten im Bindemittel, insbesondere der Gehalt an Alkaliboraten, wird als B_2O_3 berechnet. Das molare Verhältnis von $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ kann über weite Bereiche variieren, beispielsweise von 0 bis 0,5. Vorzugsweise ist dieses Verhältnis kleiner als 0,3, bevorzugt kleiner als 0,2, besonders bevorzugt kleiner als 0,1, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,08 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,06. Vorzugsweise ist dieses Verhältnis größer gleich 0. In einer weiteren Ausführungsform ist dieses Verhältnis bevorzugt größer als 0,01, insbesondere bevorzugt größer als 0,02. Borate im Sinne der Erfindung sind Bor-Verbindungen in der Oxidationsstufe III die nur an Sauerstoff direkt gebunden sind, d.h. Sauerstoffatome sind die direkten Bindungspartner des Bors in der Verbindung.

25

30

Der Gehalt an Phosphaten im Bindemittel, insbesondere der Gehalt an Alkaliphosphaten, wird als P_2O_5 berechnet. Das molare Verhältnis von $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ kann über weite Bereiche variieren, beispielsweise von 0 bis 0,5. Vorzugsweise ist dieses Verhältnis kleiner als 0,4, bevorzugt kleiner als 0,3, weiter bevorzugt kleiner als 0,25, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,2 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,15. Vorzugsweise ist dieses Verhältnis größer 0, bevorzugt größer als 0,01, insbesondere bevorzugt größer als 0,02.

Phosphate im Sinne der Erfindung sind Phosphor-Verbindungen in der Oxidationsstufe V, die nur an Sauerstoff direkt gebunden sind, d.h. Sauerstoffatome sind die direkten Bindungspartner des Phosphors in der Verbindung.

5 In einer weiteren Ausführungsform kann das Bindemittel auch aluminiumhaltig sein, wobei der Anteil des Aluminiums dann als Al_2O_3 berechnet wird. Üblicherweise beträgt der Anteil des Al_2O_3 dann weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform können dem Bindemittel oberflächenaktive Substanzen zugesetzt sein, um die Oberflächenspannung des Bindemittels zu beeinflussen. Der Anteil dieser oberflächenaktiven Substanzen liegt in der Regel zwischen 0,01 und 4,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-%.

15 Geeignete oberflächenaktive Substanzen im Bindemittel sind beispielsweise in der DE 102007051850 A1 beschrieben, darunter vorzugsweise anionische Tenside, die eine Sulfat- und/oder Sulfonatgruppe tragen, insbesondere C8-Alkylsulfate. Weitere geeignete oberflächenaktive Substanzen sind beispielsweise Polyacrylat-Salze (z.B. des Natriums – beispielsweise Dispex N40 - Ciba) oder Silikontenside für
20 wässrige Systeme (z.B. Byk 348, Altana). Auch oberflächenaktive Substanzen auf Trisiloxan- oder Glycol (z.B. Polyethylenglycol) - Basis können eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können dem Bindemittel Polyethylenglykole hinzugesetzt sein, um das Bindemittel etwas „gutmütiger“ bzw. leichter applizierbar zu
25 machen. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Glykolen um Polyethylenglykol, wobei niedermolekulares Polyethylenglykol wie PEG 200 besonders bevorzugt ist. Das eingesetzte Polyethylenglykol hat ein mittleres Molekulargewicht (M_w) kleiner 1000 g/mol, bevorzugt kleiner 500 g/mol und besonders bevorzugt kleiner 400 g/mol und/oder größer 150 g/mol, bevorzugt größer 200 g/mol oder besonders bevorzugt
30 größer 200 g/mol.

Die Zugabe der Polyethylenglykole bezogen auf das Bindemittel liegt im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 0,7 Gew.-%.

35

In einer weiteren Ausführungsform können dem Bindemittel auch Polyole hinzuge-
setzt sein, um das Bindemittel applizierbarer zu machen. Bei den Polyolen handelt
es sich um drei- oder vierwertige Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und ggf.
einer Ethergruppe, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist. Die Zugabe der Polyole,
5 bzw. des Glycerins bezogen auf das Bindemittel liegt im Bereich von 0,01 Gew.-%
bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt
von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-%.

Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden vorzugsweise
10 zwischen 0,5 Gew.-% und 7 Gew.-% des auf Wasserglas basierenden Bindemittels
eingesetzt, bevorzugt zwischen 0,75 Gew.-% und 6 Gew.-%, besonders bevorzugt
zwischen 1 Gew.-% und 5,0 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 1
Gew.-% und 4,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Baugrundstoff. Alle Angaben
15 beziehen sich auf die Gesamtmenge des Bindemittels, einschließlich des (insbe-
sondere wässrigen) Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels und des (etwaigen) Fest-
stoffanteils (zusammen = 100 Gew.-%).

Als feuerfester Formgrundstoff können für die Herstellung von Gießformen übliche
und bekannte Materialien verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Quarz-
20 sand, Zirkonsand oder Chromerzsand, Olivin, Vermiculit, Bauxit, Schamotte sowie
künstliche Formgrundstoffe, wie Glasperlen, Glasgranulat und/oder Aluminiumsili-
katmikrohohlkugeln, insbesondere mehr als 50 Gew.-% Quarzsand bezogen auf
den feuerfesten Formgrundstoff. Um Kosten gering zu halten, beträgt der Anteil an
Quarzsand am feuerfesten Formgrundstoff vorteilhafterweise größer als 70
25 Gew.-%, bevorzugt größer als 80 Gew.-% und insbesondere bevorzugt größer als
90 Gew.-%.

Dabei ist es nicht notwendig, ausschließlich Neusande einzusetzen. Im Sinne einer
Ressourcenschonung und zur Vermeidung von Deponiekosten ist es sogar vorteil-
30 haft, einen möglichst hohen Anteil an regeneriertem Altsand zu verwenden, wie er
aus gebrauchten Formen durch Recyceln erhältlich ist.

Unter einem feuerfesten Formgrundstoff werden Stoffe verstanden, die einen hohen
Schmelzpunkt (Schmelztemperatur) aufweisen. Vorzugsweise ist der Schmelzpunkt
35 des feuerfesten Formgrundstoffs größer als 600°C, bevorzugt größer als 900°C,
besonders bevorzugt größer als 1200°C und insbesondere bevorzugt größer als
1500°C.

Der feuerfeste Formgrundstoff macht vorzugsweise größer 80 Gew.-%, insbesondere größer 90 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 95 Gew.-%, der Baustoffmischung aus.

5

Ein geeigneter feuerfester Formgrundstoff, der auch als Bestandteil der Baustoffmischung eingesetzt werden kann, wird z.B. in der WO 2008/101668 A1 (= US 2010/173767 A1) beschrieben. Gleichfalls geeignet sind Regenerate einsetzbar, die durch Waschen und anschließende Trocknung zerkleinerter gebrauchter Formen erhältlich sind. In der Regel können die Regenerate mindestens ca. 70 Gew.-% des feuerfesten Formgrundstoffs ausmachen, bevorzugt mindestens ca. 80 Gew.-% und besonders bevorzugt größer 90 Gew.-%.

10

In einer Ausführungsform der Erfindung kann es für bestimmte Anwendungen vorteilhaft sein, Regenerate einzusetzen, die durch rein mechanische Behandlung gewonnen wurden. Unter einer mechanischen Behandlung wird verstanden, dass zumindest ein Teil des im Altsand verbliebenen Bindemittels durch ein Schleif- oder Prallprinzip vom Sandkorn entfernt wird. Diese Regenerate können je nach Bedarf eingesetzt werden. Der Anteil dieser Regenerate kann beispielsweise größer 5 Gew.-%, bevorzugt größer 20 Gew.-%, weiter bevorzugt größer 50 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt größer 80 Gew.-% des feuerfesten Formgrundstoffs ausmachen. Solche Regenerate werden beispielsweise eingesetzt, um eine (Vor- bzw. Teil-)Härtung des aufgetragenen Bindemittels zu erwirken.

15

20

25

Die mittlere Partikelgröße des feuerfesten Formgrundstoffs liegt in der Regel zwischen 30 µm und 500 µm, vorzugsweise zwischen 40 µm und 400 µm, bevorzugt zwischen 50 µm und 250 µm und besonders bevorzugt zwischen 100 µm und 200 µm. Die Partikelgröße lässt sich z.B. durch Siebung nach DIN 66165 Teil 2 bestimmen. Besonders bevorzugt sind Teilchenformen/Körnungen mit größter Längenausdehnung zu kleinster Längenausdehnung (rechtwinkelig zueinander und jeweils für alle Raumrichtungen) von 1:1 bis 1:5 oder 1:1 bis 1:3, d.h. solche die z.B. nicht faserförmig sind. Der feuerfeste Formgrundstoff weist einen rieselfähigen Zustand auf.

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Baustoffmischung einen Anteil eines partikulären amorphen Siliziumdioxids enthalten, um das Festigkeitsniveau der Gießformen zu erhöhen. Eine Steigerung der Festigkeiten der Gießformen, insbesondere die Steigerung der Heißfestigkeiten, kann im automatisierten Fertigungsprozess vorteilhaft sein. Synthetisch hergestelltes amorphes Siliziumdioxid ist besonders bevorzugt.

Die mittlere Partikelgröße (inkl. etwaiger Agglomerate) des amorphen Siliziumdioxids beträgt vorzugsweise weniger als 300 µm, bevorzugt weniger als 200 µm, insbesondere bevorzugt weniger als 100 µm. Der Siebrückstand des partikulären amorphen SiO₂ bei einem Durchgang durch ein Sieb mit 125 µm Maschenweite (120 Mesh) beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,15 bis 2 Gew.-%. Unabhängig hiervon beträgt der Siebrückstand auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 63 µm weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 8 Gew.-%. Die Bestimmung des Siebrückstands erfolgt dabei nach dem in der DIN 66165 (Teil 2) beschriebenen Maschinensiebverfahren, wobei zusätzlich ein Ketterring als Siebhilfe verwendet wird.

Das nach der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eingesetzte partikuläre amorphe Siliziumdioxid hat einen Wassergehalt von kleiner 15 Gew.-%, insbesondere kleiner 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von kleiner 1 Gew.-% (Trocknung bis zur Massenkonstanz bei 105°C).

Das partikuläre amorphe SiO₂ wird als Pulver (einschließend Stäube) eingesetzt.

Als amorphes SiO₂ können sowohl synthetisch hergestellte als auch natürlich vorkommende Kieselsäuren eingesetzt werden. Letztere sind z.B. aus DE 102007045649 A1 bekannt, sind aber nicht bevorzugt, da sie i.d.R. nicht unerhebliche kristalline Anteile enthalten und deshalb als karzinogen eingestuft sind. Unter *synthetisch* wird nicht natürlich vorkommendes amorphes SiO₂ verstanden, d. h. dessen Herstellung eine bewusst durchgeführte chemische Reaktion umfasst, wie sie von einem Menschen veranlasst wird, z.B. die Herstellung von Kieselolen durch Ionenaustauschprozesse aus Alkalisilikatlösungen, die Ausfällung aus Alkalisilikatlösungen, die Flammhydrolyse von Siliziumtetrachlorid, die Reduktion von Quarzsand mit Koks im Lichtbogenofen bei der Herstellung von Ferrosilizium und Silizium.

Das nach den beiden letztgenannten Verfahren hergestellte amorphe SiO_2 wird auch als pyrogenes SiO_2 bezeichnet.

5 Gelegentlich wird unter synthetischem amorphen Siliziumdioxid nur Fällungskieselsäure (CAS-Nr. 112926-00-8) und flammhydrolytisch hergestelltes SiO_2 (Pyrogenic Silica, Fumed Silica, CAS-Nr. 112945-52-5) verstanden, während das bei der Ferrosilizium- bzw. Siliziumherstellung entstandene Produkt lediglich als amorphes Siliziumdioxid (Silica Fume, Microsilica, CAS-Nr. 69012-64-12) bezeichnet wird. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird auch das bei der Ferrosilizium- bzw.
10 Siliziumherstellung entstandene Produkt als partikuläres amorphes SiO_2 verstanden.

Bevorzugt eingesetzt werden Fällungskieselsäuren und pyrogenes, d.h. flammhydrolytisch oder im Lichtbogen hergestelltes Siliziumdioxid. Insbesondere bevorzugt
15 eingesetzt werden durch thermische Zersetzung von ZrSiO_4 hergestelltes amorphes Siliziumdioxid (beschrieben in der DE 102012020509 A1) sowie durch Oxidation von metallischem Silizium mittels eines sauerstoffhaltigen Gases hergestelltes SiO_2 (beschrieben in der DE 102012020510 A1). Bevorzugt ist auch Quarzglaspulver (hauptsächlich amorphes Siliziumdioxid), das durch Schmelzen und rasches Wiederabkühlen aus kristallinem Quarz hergestellt wurde, so dass die Partikel kugelförmig und nicht splittrig vorliegen (beschrieben in der DE 102012020511 A1).
20

Die mittlere Primärpartikelgröße des partikulären amorphen Siliziumdioxids kann zwischen $0,05 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$, insbesondere zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$, besonders
25 bevorzugt zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ betragen. Die Primärpartikelgröße (wie die Partikelgröße im Allgemeinen) kann z.B. mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung (z.B. Horiba LA 950) bestimmt sowie durch Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen mit z.B. Nova NanoSEM 230 der Firma FEI) überprüft werden. Des Weiteren konnten mit Hilfe der REM-Aufnahmen Details der Primärpartikelform
30 bis in die Größenordnung von $0,01 \mu\text{m}$ sichtbar gemacht werden. Die Siliziumdioxid-Proben wurden für die REM-Messungen in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend auf einem mit Kupferband beklebten Aluminiumhalter aufgebracht, bevor das Wasser verdampft wurde.

Des Weiteren wurde die spezifische Oberfläche des partikulären amorphen Siliziumdioxids mithilfe von Gasadsorptionsmessungen (BET-Verfahren, Stickstoff) nach DIN 66131 bestimmt. Die spezifische Oberfläche des partikulären amorphen SiO_2 liegt zwischen 1 und 200 m^2/g , insbesondere zwischen 1 und 50 m^2/g , besonders bevorzugt zwischen 1 und 30 m^2/g . Ggfs. können die Produkte auch gemischt werden, z.B. um gezielt Mischungen mit bestimmten Partikelgrößenverteilungen zu erhalten.

Je nach Herstellungsart und Produzent kann die Reinheit des amorphen SiO_2 stark variieren. Als geeignet haben sich Typen mit einem Gehalt von mindestens 85 Gew.-% Siliziumdioxid erwiesen, bevorzugt von mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 95 Gew.-%. Je nach Anwendung und gewünschtem Festigkeitsniveau werden zwischen 0,1 Gew.-% und 2 Gew.-% des partikulären amorphen SiO_2 eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 1,8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den feuerfesten Formgrundstoff.

Bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels (einschließlich Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel) ist das amorphe SiO_2 vorzugsweise in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 60 Gew.-%, in der Baustoffmischung enthalten, besonders bevorzugt von 3 bis 55 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 4 bis 50 Gew.-%. Oder unabhängig hiervon bevorzugt, bezogen auf das Verhältnis Feststoffanteil des wasserglasbasierten Bindemittels (bezogen auf die Oxide, d.h. Gesamtmasse aus Alkalimetalloxiden M_2O und Siliziumdioxid) zu amorphem SiO_2 von 10:1 bis 1:1,2 (Gewichtsteile).

Das amorphe SiO_2 ist der Baustoffmischung zugegeben. Das erfindungsgemäße Verfahren ist bei Verwendung von amorphem SiO_2 somit weiterhin durch eines oder mehrere der nachfolgenden Merkmale gekennzeichnet:

- (a) Das amorphe Siliziumdioxid wird nur der Baustoffmischung zugesetzt.
- (b) Das amorphe Siliziumdioxid weist eine nach BET bestimmte Oberfläche zwischen 1 und 200 m^2/g , vorzugsweise größer gleich 1 m^2/g und kleiner gleich 30 m^2/g , besonders bevorzugt von kleiner gleich 15 m^2/g auf.

- 5 (c) Das amorphe Siliziumdioxid ist aus der Gruppe bestehend aus: Fällungskieselsäure, flammhydrolytisch oder im Lichtbogen hergestelltem pyrogenen Siliziumdioxid, durch thermische Zersetzung von $ZrSiO_4$ hergestelltes amorphes Siliziumdioxid, durch Oxidation von metallischem Silizium mittels eines sauerstoffhaltigen Gases hergestelltes Siliziumdioxid, Quarzglaspulver mit kugelförmigen Partikeln, das durch Schmelzen und rasches Wiederabkühlen aus kristallinem Quarz hergestellt wurde, und deren Mischungen ausgewählt und ist vorzugsweise durch thermische Zersetzung von $ZrSiO_4$ hergestelltes amorphes Siliziumdioxid.
- 10 (d) Das amorphe Siliziumdioxid wird vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,15 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Baustoffmischung eingesetzt.
- (e) Das amorphe Siliziumdioxid weist einen Wassergehalt von kleiner 5 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-% auf.
- 15 (f) Das amorphe Siliziumdioxid ist partikuläres amorphes Siliziumdioxid, vorzugsweise mit einem mittleren durch dynamische Lichtstreuung bestimmten primären Partikeldurchmesser zwischen 0,05 μm und 10 μm , insbesondere zwischen 0,1 μm und 5 μm und besonders bevorzugt zwischen 0,1 μm und 2 μm .

20

In einer weiteren Ausführungsform ist der Baustoffmischung vor der Bindemittelzugabe fakultativ ein anorganischer Härter für Bindemittel auf Wasserglasbasis zugesetzt. Solche anorganischen Härter sind z.B. Phosphate wie beispielsweise Lithopix P26 (ein Aluminiumphosphat der Fa. Zschimmer und Schwarz GmbH & Co KG Chemische Fabriken) oder Fabutit 748 (ein Aluminiumphosphat der Fa. Chemische Fabrik Budenheim KG). Andere anorganische Härter für Bindemittel auf Wasserglasbasis sind beispielsweise Calciumsilikate und deren Hydrate, Calciumaluminat und deren Hydrate, Aluminiumsulfat, Magnesium- und Calciumcarbonat.

30

Das Verhältnis von Härter zu Bindemittel kann je nach gewünschter Eigenschaft, z.B. Verarbeitungszeit und/oder Ausschaltzeit der Baustoffmischungen, variieren. Vorteilhaft liegt der Härteranteil (Gewichtsverhältnis von Härter zu Bindemittel und im Falle von Wasserglas die Gesamtmasse der Silikatlösung oder anderen in Lösungsmitteln aufgenommenen Bindemitteln) bei größer gleich 5 Gew.-%, vorzugsweise bei größer gleich 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei größer gleich 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel.

35

Die oberen Grenzen liegen bei kleiner gleich 25 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel, vorzugsweise bei kleiner gleich 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bei kleiner gleich 15 Gew.-%.

5 Unabhängig hiervon werden zwischen 0,05 Gew.-% und 2 Gew.-% des anorganischen Härters eingesetzt, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 0,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Formgrundstoff.

10 In einer weiteren Ausführungsform ist der Baustoffmischung ein Graphit zugesetzt. Solche Graphit-Zusätze sind beispielsweise Glaspudergraphit oder Graphit-Silberpuder. Die Einsatzmenge beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,15 Gew.-% und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Baustoffmischung. Die Partikelgröße des Graphits beträgt vorzugsweise weniger als 300 µm, bevorzugt weniger als 200 µm, insbesondere bevorzugt weniger als 100 µm. Die Partikelgröße des Graphits beträgt vorzugsweise mehr als 1 µm, bevorzugt mehr als 3 µm, insbesondere bevorzugt mehr als 5 µm.

20 Sobald die Festigkeiten es gestatten, kann die ungebundene Baustoffmischung im Anschluss von der Gießform entfernt und die Gießform der weiteren Behandlung, z.B. der Vorbereitung zum Metallguss zugeführt werden. Das Entfernen der ungebundenen von der gebundenen Baustoffmischung gelingt beispielsweise durch einen Auslauf, sodass die ungebundene Baustoffmischung herausrieseln kann. Die gebundene Baustoffmischung (Gießform) kann beispielsweise mithilfe von Druckluft oder durch Pinseln von Resten der ungebundenen Baustoffmischung befreit werden.

30 Die ungebundene Baustoffmischung kann für einen neuen Druckvorgang wiederverwendet werden.

Das Bedrucken erfolgt z.B. mit einem eine Vielzahl von Düsen aufweisenden Druckkopf, wobei die Düsen vorzugsweise einzeln selektiv ansteuerbar sind. Nach einer weiteren Ausgestaltung wird der Druckkopf zumindest in einer Ebene von einem Computer gesteuert bewegt und die Düsen tragen das flüssige Bindemittel schichtweise und selektiv entsprechend der vorliegenden Daten auf. Der Druckkopf kann z.B. ein Drop-on-Demand Druckkopf mit Bubble-Jet oder vorzugsweise Piezo-Technik sein.

Versuchsbeispiele

Die Erfindung wird im Weiteren anhand von Versuchsbeispielen erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

5

Sofern keine anderen Angaben gegeben sind, beziehen sich alle Verhältnisse und Prozentangaben auf das Gewicht.

10

Um die Druckstabilität unterschiedlicher Wasserglasbindemittel vergleichen zu können wurde die Qualität der Tropfenbildung im Druckkopf nach einer definierten Stillstandszeit untersucht.

15

Die Versuche wurden auf einem kommerziellen Drucksystem (VX 200 der Firma
Voxeljet AG) durchgeführt. Zur Bestimmung eines Startwertes wurde der Druckkopf
des Drucksystems zunächst gereinigt und dann ein Testdruck auf einem Thermo-
papier durchgeführt (Testdruck „Start“). Im Anschluss wurde der Druckkopf erneut
gereinigt, im Anschluss 20 Minuten ohne zu drucken im System belassen und an-
schließend ein erneuter Testdruck durchgeführt (Testdruck „20 min“). Die Testaus-
drucke wurden anschließend mit einem Scanner in einer Auflösung von 600 dpi
digitalisiert und in jeden Testdruck ein fester Bildausschnitt (1640 x 520 Pixel) iso-
liert und dieser über die Software ImageJ (Open source) in ein schwarz-weiß-Bild
konvertiert, so dass nur noch schwarze und weiße Pixel in dem Bild vorhanden sind.
Über die Software kann nun die Anzahl der schwarzen Pixel, die die durch Tinte
benetzten Bereiche repräsentieren, bestimmt und in ein Verhältnis zur Anzahl aller
Pixel auf der gesamten Fläche gesetzt werden (vorliegend 1640 x 520 Pixel).
Dadurch erhält man jeweils eine Flächenfüllung für den Testdruck. Der Testdruck
nach der Wartezeit von 20 Minuten wird analog verarbeitet. Im Anschluss wurde der
relative Verlust der Druckqualität in Prozent nach der Formel

25

30

$$\text{Relativer Verlust} = \left(1 - \frac{\text{Flächenfüllung}_{20 \text{ min}}}{\text{Flächenfüllung}_{\text{start}}}\right) * 100$$

berechnet. Es wurden folgende Bindemittel miteinander verglichen:

- Bindemittel 1: Ein kommerziell verfügbares Bindemittel mit einer Viskosität von 11 mPas bei 25°C (INOTEC™ Binder EP 5061 der Firma ASK Chemicals) (nicht erfindungsgemäß)
- 5 Bindemittel 2: Ein Wasserglasbindemittel mit einer Viskosität von 10 mPas bei 25°C (INOTEC Binder EP 5061 der Firma ASK Chemicals verdünnt mit Wasser zum Erhalt einer annähernd gleichen Viskosität) (nicht erfindungsgemäß)
- 10 Bindemittel 3: Bindemittel 2 mit einer Viskosität von 11 mPas bei 25°C enthaltend weiterhin 2,5 Gew.-% des Natriumsalzes der Pyrrolidoncarbonsäure (Natrium-PCA) als Verarbeitungsadditiv (erfindungsgemäß)
- 15 Bindemittel 4: Bindemittel 2 mit einer Viskosität von 11 mPas bei 25°C enthaltend weiterhin 2,5 Gew.-% Natrium-PCA als Verarbeitungsadditive und zusätzlich 2,5 Gew.-% Glycerin (erfindungsgemäß)
- 20 Bindemittel 5: Bindemittel 2 mit einer Viskosität von 11 mPas bei 25°C enthaltend zusätzlich 2 Gew.-% Natrium-PCA, und 1 Gew.-% Natriumlactat als Verarbeitungsadditive und zusätzlich 2 Gew.-% Glycerin (erfindungsgemäß)
- 25 Bindemittel 6: Bindemittel 2 mit einer Viskosität von 10,5 mPas bei 25°C enthaltend weiterhin 1 % Natrium-PCA und 0,5 Gew.-% Natriumlactat als Verarbeitungsadditive und zusätzlich 1 Gew.-% Glycerin (erfindungsgemäß)
- 30 Bindemittel 7: Bindemittel 2 mit einer Viskosität von 11 mPas bei 25°C enthaltend weiterhin 2 Gew.-% Natriumlactat als Verarbeitungsadditive (erfindungsgemäß)
- 35 Bindemittel 8: Bindemittel 2 mit einer Viskosität von 11 mPas bei 25°C enthaltend weiterhin 2 Gew.-% Natrium-PCA und 1 Gew.-% Natriumlactat als Verarbeitungsadditive (erfindungsgemäß)

Tabelle 1: Relativer Verlust der Druckqualität nach 20 min Stillstandszeit für unterschiedliche Bindemittel

Probenbezeichnung	Relativer Verlust der Druckqualität nach 20 min in %
Bindemittel 1	61,2
Bindemittel 2	69,1
Bindemittel 3	21,9
Bindemittel 4	30,0
Bindemittel 5	16,0
Bindemittel 6	28,5
Bindemittel 7	40,5
Bindemittel 8	34,3

5

Die Resultate in Tabelle 1 zeigen für die erfindungsgemäßen Bindemittel einen signifikant geringeren relativen Verlust der Druckqualität im Vergleich mit einem kommerziellen Bindemittel (Bindemittel 1) oder einem Bindemittel ohne Verarbeitungsadditive (Bindemittel 2). Diese geringen Qualitätsverluste der erfindungsgemäßen Bindemittel erlauben eine deutliche Reduzierung der Reinigungszyklen für den Druckkopf, was eine Zeit- und Materialeinsparung im Druckprozess zur Folge hat. Darüber hinaus gewährleistet die hohe Druckstabilität eine gleichbleibende Bauteilqualität über den ganzen Herstellungsprozess. Somit werden Schwachstellen im hergestellten Bauteil vermieden.

10

15

Patentansprüche

1. Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Körpern umfassend zumindest die folgenden Schritte:

- 5 a) Ausbreiten zumindest einer Schicht eines Baugrundstoffs mit einer Schichtdicke von 0,05 mm bis 3 mm;
- b) Bedrucken ausgewählter Bereiche der zumindest einen Schicht des Baugrundstoffs mit einem Bindemittel umfassend zumindest Wasser, Wasserglas und ein Verarbeitungsadditiv;
- 10 c) mehrfaches Wiederholen zumindest der Schritte a) und b);

wobei das Verarbeitungsadditiv ist:

- i) ein Salz eines mit einer Carboxylgruppe substituierten Lactams mit 3 bis 6 Ring-Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 4 oder 5 Ring-Kohlenstoffatomen;
- 15 oder
- ii) ein Salz einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, und mit 1 bis 4 Hydroxygruppen, insbesondere 1 oder 2 Hydroxygruppen,
- 20 und mit 1 bis 3 Carbonsäuregruppen, insbesondere 1 oder 2 Carbonsäuregruppen;
- oder
- eine Mischung aus i) und ii).
- 25

2. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei jeweils unabhängig voneinander das Verarbeitungsadditiv

- i) das Salz der Pyrrolidoncarbonsäure ist, insbesondere das Natriumsalz; und/oder
- 30 ii) das Salz der 2-Hydroxypropansäure ist, insbesondere Natriumlaktat.

3. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge des Verarbeitungsadditives im Bindemittel 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel beträgt.

35

4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Massenverhältnis i) zu ii) von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 und besonders bevorzugt 2:1 bis 1:1 beträgt.

5 5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bindemittel weiterhin ein Polyol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, 3 oder 4 Hydroxy-Gruppen und ggf. einer Ethergruppe umfasst, vorzugsweise Glycerin; insbesondere in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-%.

10

6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bindemittel durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

15

- das Wasserglas weist ein molares Modul $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ von größer 1,4 bis kleiner 2,8, vorzugsweise größer 1,6 bis kleiner 2,6, bevorzugt größer 1,8 bis kleiner 2,5 und weiter bevorzugt größer 1,9 bis kleiner 2,4 auf, wobei M_2O für die Summe der molare Stoffmengen von Lithium-, Natrium- und Kaliumionen, berechnet jeweils als Oxid, steht;

20

- das Bindemittel weist eine dynamische Viskosität bei einer Temperatur von jeweils 25°C von kleiner als 45 mPas, vorzugsweise kleiner als 20 mPas, insbesondere bevorzugt kleiner als 14 mPas auf;

25

- das Bindemittel weist eine dynamische Viskosität bei einer Temperatur von jeweils 25°C von größer als 2 mPas, vorzugsweise größer als 4 mPas, insbesondere bevorzugt größer 7 mPas, besonders bevorzugt 7 bis 14 mPas, auf;

- etwaige partikuläre Bestandteile im Bindemittel weisen einen D_{90} -Wert von kleiner als 20 μm , bevorzugt kleiner als 10 μm und insbesondere bevorzugt kleiner als 5 μm auf;

30

- das Bindemittel enthält zumindest ein Phosphat oder zumindest ein Borat oder ein Phosphat und ein Borat, insbesondere Alkaliphosphate und besonders bevorzugt Natriumhexametaphosphat und/oder Natriumpolyphosphate.

35

7. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bindemittel weiterhin oberflächenaktive Substanzen enthält, vorzugsweise Tenside, insbesondere zwischen 0,01 und 4,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-%.

8. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bindemittel weiterhin Polyethylenglykole umfasst, insbesondere

- 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel; und/oder
- die Polyethylenglykole ein mittleres Molekulargewicht (M_w) von größer 150 bis kleiner 1000 g/mol, bevorzugt größer 200 bis kleiner 500 g/mol, besonders bevorzugt größer 200 bis kleiner 400 g/mol aufweisen.

9. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Baustoffmischung einen feuerfesten Formgrundstoff umfasst und der feuerfeste Formgrundstoff vorzugsweise Quarzsand, Zirkonsand, Chromerzsand, Olivin, Vermiculit, Bauxit, Schamotte, Glasperlen, Glasgranulat, Aluminiumsilikatmikrohohlkugeln und deren Mischungen ist.

10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Baustoffmischung oder der feuerfeste Formgrundstoff nach Anspruch 9 einen mittleren Partikeldurchmesser von 30 μm bis 500 μm , bevorzugt von 40 μm bis etwa 400 μm , und besonders bevorzugt von 50 μm bis etwa 250 μm aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei größer 80 Gew.-%, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, und besonders bevorzugt größer 95 Gew.-% der Baustoffmischung feuerfester Formgrundstoff ist.

12. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Baustoffmischung weiterhin partikuläres amorphes Siliziumdioxid umfasst, insbesondere

- zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% und bevorzugt zwischen 0,15 Gew.-% und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Baustoffmischung und/oder
- das partikuläre amorphe Siliziumdioxid eine Partikelgröße von weniger als 300 μm , bevorzugt weniger als 200 μm , insbesondere bevorzugt weniger als 100 μm , aufweist.

13. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Baustoffmischung weiterhin Graphit umfasst, insbesondere

- zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% und bevorzugt zwischen 0,15 Gew.-% und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Baustoffmischung und/oder
- das Graphit eine Partikelgröße von weniger als 300 µm, bevorzugt weniger als 200 µm, insbesondere bevorzugt weniger als 100 µm aufweist.

14. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche umfassend weiterhin die folgenden Schritte:

- i) thermische Härtung des Baukörpers nach Beendigung des schichtweisen Aufbaus, ggfs. in einem Ofen oder mittels Mikrowelle, zum Erhalt eines zumindest teilgehärteten Baukörpers, und nachfolgendes
- ii) Entfernen der ungebundenen Baustoffmischung von dem zumindest teilgehärteten Baukörper.

15. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bedrucken mit einem eine Vielzahl von Düsen aufweisenden Druckkopf erfolgt, wobei die Düsen vorzugsweise einzeln selektiv ansteuerbar sind, wobei der Druckkopf insbesondere ein Drop-on-Demand Druckkopf mit Bubble-Jet oder Piezo-Technik ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der Druckkopf zumindest in einer Ebene von einem Computer gesteuert bewegbar ist und die Düsen zumindest das Bindemittel schichtweise auftragen.

17. Form oder Kern herstellbar nach dem Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche für den Metallguss, insbesondere den Eisen-, Stahl-, Kupfer- oder Aluminium-Guss.

18. Bindemittel umfassend zumindest Wasser, Wasserglas und ein Verarbeitungsadditiv, wobei das Verarbeitungsadditiv ist:

- i) ein Salz eines mit einer Carboxylgruppe substituierten Laktams mit 3 bis 6 Ring-Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 4 oder 5 Ring-Kohlenstoffatomen,

oder

- ii) ein Salz einer Hydroxycarbonsäure
mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 3 oder 4, Kohlenstoffato-
men, und
5 mit 1 bis 4 Hydroxygruppen, insbesondere 1 oder 2 Hydroxygruppen,
und
mit 1 bis 3 Carbonsäuregruppen, insbesondere 1 oder 2 Carbonsäure-
gruppen; und

oder

- 10 eine Mischung aus i) und ii).

19. Bindemittel nach Anspruch 18, wobei das Bindemittel eine dynamische Vis-
kosität bei einer Temperatur von jeweils bei 25°C von kleiner als 45 mPas, vor-
zugsweise kleiner als 20 mPas, insbesondere bevorzugt kleiner als 14 mPas auf-
15 weist.

20. Bindemittel nach Anspruch 18 oder 19 weiter gekennzeichnet durch eines
oder mehrere der Merkmale der Ansprüche 2 bis 8.

20 21. Kit umfassend das Bindemittel nach zumindest einem der Ansprüche 18 bis
20 und getrennt hiervon eine Baustoffmischung umfassend feuerfesten Form-
grundstoff und vorzugsweise weiterhin partikuläres amorphes Siliziumdioxid
und/oder Graphit.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2024/100263**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B22C 1/02(2006.01)i; **B22C 1/18**(2006.01)i; **B22C 9/02**(2006.01)i; **B22C 9/10**(2006.01)i; **B28B 1/00**(2006.01)i;
B33Y 70/00(2020.01)i; **B33Y 80/00**(2015.01)i; **C04B 28/26**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22C; B29C; B28B; B33Y; C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102017107531 A1 (HUETTENES ALBERTUS CHEMISCHE WERKE GMBH [DE]) 11 October 2018 (2018-10-11)	17
A	Claims 1 and 3	1-16, 18-21
X	CN 105062247 A (TIANCHANG JULONG VEHICLE & VESSEL COATING LTD CO) 18 November 2015 (2015-11-18)	18-21
A	paragraphs [0001] - [0006]	1-17
Y	DE 102014118577 A1 (ASK CHEMICALS GMBH [DE]) 16 June 2016 (2016-06-16) cited in the application paragraphs [0001], [0005], [0013], [0015], [0016], [0018] - [0023], [0025], [0029], [0034], [0039], [0053], [0054], [0056] - [0067], [0077] claim 1	1-21
Y	WO 2016030452 A1 (OCE TECH BV [NL]) 03 March 2016 (2016-03-03) page 1, line 7 - line 9 page 2, line 16 - page 3, line 8	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2024

Date of mailing of the international search report

05 July 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)
 Telephone No. (+31-70)340-2040
 Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Grave, Christian

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/DE2024/100263

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102017107531	A1	11 October 2018	BR	112019021024	A2	05 May 2020
				CN	110869145	A	06 March 2020
				DE	102017107531	A1	11 October 2018
				EA	201992392	A1	19 February 2020
				EP	3606690	A1	12 February 2020
				ES	2874789	T3	05 November 2021
				HU	E055172	T2	29 November 2021
				JP	7100662	B2	13 July 2022
				JP	2020516460	A	11 June 2020
				KR	20190133774	A	03 December 2019
				MY	193593	A	19 October 2022
				PL	3606690	T3	22 November 2021
				US	2021107055	A1	15 April 2021
				WO	2018185251	A1	11 October 2018

CN	105062247	A	18 November 2015	NONE			

DE	102014118577	A1	16 June 2016	BR	112017012507	A2	09 January 2018
				CN	107000322	A	01 August 2017
				CN	117067581	A	17 November 2023
				DE	102014118577	A1	16 June 2016
				EP	3230046	A1	18 October 2017
				EP	4234132	A2	30 August 2023
				ES	2949097	T3	25 September 2023
				JP	7049112	B2	06 April 2022
				JP	2017538585	A	28 December 2017
				JP	2021049584	A	01 April 2021
				KR	20170098246	A	29 August 2017
				PL	3230046	T3	02 October 2023
				RU	2017124624	A	15 January 2019
				US	2017320128	A1	09 November 2017
				US	2023059329	A1	23 February 2023
				WO	2016091249	A1	16 June 2016

WO	2016030452	A1	03 March 2016	EP	3186317	A1	05 July 2017
				WO	2016030452	A1	03 March 2016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE2024/100263

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. B22C1/02	B22C1/18	B22C9/02
B33Y70/00	B33Y80/00	C04B28/26
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22C B29C B28B B33Y C04B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2017 107531 A1 (HUETTENES ALBERTUS CHEMISCHE WERKE GMBH [DE]) 11. Oktober 2018 (2018-10-11)	17
A	Ansprüche 1,3	1-16, 18-21

X	CN 105 062 247 A (TIANCHANG JULONG VEHICLE & VESSEL COATING LTD CO) 18. November 2015 (2015-11-18)	18-21
A	Absätze [0001] - [0006]	1-17

	- / - -	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Juni 2024		05/07/2024
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Grave, Christian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2014 118577 A1 (ASK CHEMICALS GMBH [DE]) 16. Juni 2016 (2016-06-16) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0005], [0013], [0015], [0016], [0018] - [0023], [0025], [0029], [0034], [0039], [0053], [0054], [0056] - [0067], [0077] Anspruch 1 -----	1-21
Y	WO 2016/030452 A1 (OCE TECH BV [NL]) 3. März 2016 (2016-03-03) Seite 1, Zeile 7 - Zeile 9 Seite 2, Zeile 16 - Seite 3, Zeile 8 -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2024/100263

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102017107531 A1	11-10-2018	BR 112019021024 A2	05-05-2020
		CN 110869145 A	06-03-2020
		DE 102017107531 A1	11-10-2018
		EA 201992392 A1	19-02-2020
		EP 3606690 A1	12-02-2020
		ES 2874789 T3	05-11-2021
		HU E055172 T2	29-11-2021
		JP 7100662 B2	13-07-2022
		JP 2020516460 A	11-06-2020
		KR 20190133774 A	03-12-2019
		MY 193593 A	19-10-2022
		PL 3606690 T3	22-11-2021
		US 2021107055 A1	15-04-2021
		WO 2018185251 A1	11-10-2018

CN 105062247 A	18-11-2015	KEINE	

DE 102014118577 A1	16-06-2016	BR 112017012507 A2	09-01-2018
		CN 107000322 A	01-08-2017
		CN 117067581 A	17-11-2023
		DE 102014118577 A1	16-06-2016
		EP 3230046 A1	18-10-2017
		EP 4234132 A2	30-08-2023
		ES 2949097 T3	25-09-2023
		JP 7049112 B2	06-04-2022
		JP 2017538585 A	28-12-2017
		JP 2021049584 A	01-04-2021
		KR 20170098246 A	29-08-2017
		PL 3230046 T3	02-10-2023
		RU 2017124624 A	15-01-2019
		US 2017320128 A1	09-11-2017
		US 2023059329 A1	23-02-2023
WO 2016091249 A1	16-06-2016		

WO 2016030452 A1	03-03-2016	EP 3186317 A1	05-07-2017
		WO 2016030452 A1	03-03-2016
