

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035631**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.17

(51) Int. Cl. **B22C 1/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201990168

(22) Дата подачи заявки
2017.06.27

(54) **ЧАСТИЦА ЯДРО-ОБОЛОЧКА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ
ДЛЯ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС**

(31) **10 2016 211 948.6**

(56) **WO-A1-2008113765**

(32) **2016.06.30**

WO-A2-2013150159

(33) **DE**

EP-A1-1728571

(43) **2019.06.28**

DE-B3-102005025771

(86) **PCT/EP2017/065812**

DE-A1-102010009146

(87) **WO 2018/002027 2018.01.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС
ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЛЬШАФТ
МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Леманн Сандра, Риманн Клаус,
Циммер Нильс, Либер Херманн,
Хюберт Юрген (DE)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Данное изобретение относится к частицам ядро-оболочка для применения в качестве наполнителя для формовочных масс для получения питателей, включающим (а) ядро, которое включает одну или несколько полостей, и эти полости окружены стенками, при этом ядро (а) имеет средний диаметр в области от 0,15 до 0,45 мм; (b) окружающую ядро оболочку, состоящую из или включающую (b1) частицы, включающие или состоящие из материала из группы, состоящей из кальцинированного каолина или кордиерита, при этом частицы (b1) имеют d10-значение минимально 0,05 мкм и d90-значение максимально 45 мкм, а также (b2) связующее вещество, которое связывает частицы (b1) друг с другом и с ядрами (а).

B1**035631****035631****B1**

Настоящее изобретение относится к частице ядро-оболочка для применения в качестве наполнителя для формовочных масс для получения питателей, к соответствующему сыпучему наполнителю, который включает множество частиц ядро-оболочка по изобретению, к способу получения частиц ядро-оболочка по изобретению или соответственно к сыпучему наполнителю по изобретению, к соответствующей формовочной массе и соответствующему питателю, а также к соответствующему применению. Другие объекты данного изобретения следуют из последующего описания и прилагаемой формулы изобретения.

Понятие "питатель" в рамках данного документа включает как оболочки питателей, вкладыши питателей и крышки питателей, так и нагреватели.

При получении металлических формованных изделий в литейном производстве жидкий металл заливают в литейные формы, и там он затвердевает. Процесс затвердевания связан с уменьшением объема металла, и поэтому часто применяют питатель, то есть открытую или закрытую камеру в литейных формах или на литейных формах для того, чтобы восполнять дефицит объема при затвердевании литых изделий и, таким образом, предотвратить образование усадочной раковины в литом изделии. Питатель соединен с литым изделием или с опасными областями литого изделия и обычно находится выше и/или на стороне полости формы.

В массах для получения питателей и в самих полученных питателях в настоящее время, как правило, применяют легкие наполнители, которые при высокой термостойкости и низком весе должны оказывать хорошее изолирующее действие.

В DE 102005025771 B3 раскрыт изолирующий питатель, включающий керамические полые шарики и стеклянные полые шарики.

В EP 0888199 B1 описан питатель, который в качестве изолирующего огнестойкого материала содержит полые микросферы из силиката алюминия.

В EP 0913215 B1 раскрывают композицию питателя, которая содержит полые микросферы из силиката алюминия с содержанием оксида алюминия менее 38 мас. %.

В WO 9423865 A1 раскрывают композицию питателя, включающую полые содержащие оксид алюминия микросферы с содержанием оксида алюминия по меньшей мере 40 мас. %.

В WO 2006/058347 A2 раскрывают композиции питателей, которые в качестве наполнителей содержат микросферы ядро-оболочка с ядром из полистирола. Однако применение полистирола приводит к нежелательным выделениям в литейном производстве.

В DE 102007012660 A1 раскрывают частицы ядро-оболочка с несущим ядром и окружающей ядро оболочкой, при этом частица ядро-оболочка устойчива до температуры по меньшей мере 1450°C. В качестве материала оболочки предлагаются оксид алюминия, нитрид бора, карбид кремния, нитрид кремния, борид титана, оксид титана, оксид иттрия и оксид циркония.

В US 2006/0078682 A1 описаны "проппанты" с органическим субстратом и органическим материалом оболочки, при этом органический материал оболочки содержит неорганический наполнитель. В качестве неорганического наполнителя предлагаются оксиды, карбиды, нитриды и бориды. В качестве области применения описанных "проппантов" описано применение в гравийной засыпке или в качестве расклинивающего материала. Применение описанных частиц ядро-оболочка в композициях питателей не описано.

В DE 102012200967 A1 описано применение кальцинированного кизельгура в качестве компонента-наполнителя в формуемых композициях для получения питателей или соответственно компонентов питателей для литейного производства в полиуретановом Cold-Box-способе. Также описано применение смеси из кальцинированного кизельгура и других компонентов-наполнителей, таких как, например, каолин, песок, кварцевый песок, шамотный песок и коксовая мелочь. Применение кальцинированного каолина или кордиерита не описано.

В DE 102007051850 A1 описаны формовочная смесь для получения литейных форм для металлообработки, способ получения литейных форм, полученные данным способом литейные формы, а также их применение. Для получения литейных форм применяют огнестойкий формовочный материал-основу, а также основанное на жидком стекле связующее. В случае огнестойкого формовочного материала-основы речь может идти, например, о муллите, корунде, β -кристобалите, TiO_2 или FeO_3 . Применение кальцинированного каолина или кордиерита не описано.

В WO 2013/150159 A2 описаны экзотермический питатель для литейного производства и его применение для уплотняющего питания литых изделий, а также формовочная композиция для получения экзотермических питателей. В качестве пригодных наполнителей среди прочих описаны кордиерит, андалузит, силлиманит, кианит (дистен), муллит, нефелин или полевошпат. Однако эти материалы не раскрываются в качестве компонентов частиц ядро-оболочка.

На практике в промышленности для получения питателей в настоящее время часто применяют полые шарики, которые получают из золы уноса в угольных электростанциях. Однако эти пригодные для применения в питателях полые шарики не имеются неограниченно в необходимом количестве. Также возможно применение синтетических полых шариков. Однако они часто не имеют необходимых свойств для того, чтобы готовый питатель имел хорошие изолирующие свойства. Поэтому задачей данного изобретения является предоставление легкого наполнителя, который можно применять в качестве замены

предпочтительно применяемым в настоящее время полым шарикам.

Предоставляемый легкий наполнитель при этом должен удовлетворять следующим первичным требованиям:

- термическая стабильность для литья чугуна (от 1400°C) и литья стали (от 1600°C);
- достаточная механическая стабильность даже при высоких температурах, например 1400°C;
- низкое прилипание пепла или отсутствие прилипания пыли;
- низкая насыпная плотность;
- высокое изолирующее действие при применении легкого наполнителя в питателях.

Поставленную задачу по изобретению решают с помощью частицы ядро-оболочка для применения в качестве наполнителя для формовочных масс для получения питателей, включающей

- (а) ядро, которое имеет одну или несколько полостей, и эти полости окружены стенками, при этом ядро (а) имеет средний диаметр в области от 0,15 до 0,45 мм;

(б) окружающую ядро оболочку, состоящую из или включающую (b1) частицы, включающие или состоящие из материала, который выбирают из группы, состоящей из кальцинированного каолина или кордиерита,

при этом частицы (b1) имеют d10-значение минимально 0,05 мкм и d90-значение максимально 45 мкм,

а также

- (b2) связующее вещество, которое связывает частицы (b1) друг с другом и с ядром (а).

В собственных исследованиях неожиданно было обнаружено, что комбинация из ядра, которое имеет одну или несколько полостей, и эти полости окружены стенками, и оболочки, которая включает частицы из кальцинированного каолина или кордиерита (предпочтительно кальцинированного каолина), при очень хорошей термической и механической стабильности обладает превосходным изолирующим действием, которого не достигали с помощью до сих пор известных частиц ядро-оболочка.

В одном варианте осуществления данного изобретения предпочтительно, чтобы ядро (а) имело d50-значение в области от 0,15 мм до 0,25 мм. При этом еще предпочтительнее, чтобы ядро (а) имело d10-значение в области от 0,05 до 0,15 мм и d90-значение в области от 0,25 до 0,35 мм и/или средний размер частиц d50 от 0,15 до 0,25 мм, предпочтительно средний размер частиц d50 от 0,17 до 0,22 мм, более предпочтительно средний размер частиц d50 от 0,19 до 0,21 мм.

В альтернативном варианте осуществления данного изобретения предпочтительно, чтобы ядро (а) имело d50-значение в области от 0,3 до 0,48 мм. При этом более предпочтительно, чтобы ядро (а) имело d10-значение в области от 0,2 до 0,3 мм и d90-значение в области от 0,4 до 0,6 мм и/или имело средний размер частиц d50 от 0,30 до 0,48 мм, предпочтительно имело средний размер частиц d50 от 0,33 до 0,45 мм, более предпочтительно имело средний размер частиц d50 от 0,37 до 0,43 мм.

Согласно данному изобретению предпочтительно, чтобы частицы (b1)

i) имели d10-значение больше или равно 0,07 мкм, предпочтительно имели d10-значение 0,1 мкм, более предпочтительно имели d10-значение 0,15 мкм и/или

ii) имели d90-значение меньше или равно 40 мкм, предпочтительно имели d90-значение меньше или равно 20 мкм, более предпочтительно d90-значение меньше или равно 10 мкм.

При этом особенно предпочтительно, чтобы частицы (b1) имели d10-значение больше или равно 0,07 мкм и d90-значение меньше или равно 40 мкм, предпочтительно имели d10-значение больше или равно 0,1 мкм и d90-значение меньше или равно 20 мкм, более предпочтительно d10-значение больше или равно 0,15 мкм и d90-значение меньше или равно 10 мкм.

Также согласно данному изобретению предпочтительно, чтобы частицы (b1) имели d50-значение в области от 0,5 до 12 мкм, предпочтительно имели d50-значение в области от 1 до 8 мкм, более предпочтительно в области от 1 до 5 мкм.

В собственных исследованиях было обнаружено, что ядра (а) и частицы (b1) с указанными выше размерами имеют особенно хорошие свойства при применении в формовочных массах или в сыпучих наполнителях для формовочных масс.

В альтернативном варианте осуществления частиц ядро-оболочка по изобретению ядро (а) имеет бимодальное или мультимодальное распределение размеров, предпочтительно с первым максимумом диаметров в области от 0,1 до 0,3 мм и вторым максимумом диаметров в области от 0,25 до 0,5 мм. Бимодальное распределение размеров согласно данному изобретению является предпочтительным.

Благодаря применению частиц ядро-оболочка с бимодальным или мультимодальным распределением размеров можно достичь более высокой плотности упаковки частиц ядро-оболочка. В собственных исследованиях было обнаружено, что вследствие этого улучшается прочность питателя при применении частиц ядро-оболочка в качестве наполнителя для питателей.

Согласно изобретению предпочтительными являются частицы ядро-оболочка, у которых ядро (а) содержит стекло или состоит из стекла, в частности вспученное стекло или пеностекло.

В собственных исследованиях неожиданно было обнаружено, что частицы ядро-оболочка с ядром, которое содержит стекло или состоит из стекла (в частности из вспученного стекла или пеностекла), имеют очень хорошие изолирующие свойства при применении в качестве наполнителя для формовочных

масс для получения питателей. В частности, при применении для получения питателей для литья стали или чугуна специалисты не стали бы использовать стекло или состоящие из стекла частицы, так как они плавятся при соответствующей стеклу температуре плавления.

Также предпочтительными являются частицы ядро-оболочка по изобретению, в которых

ядро (a) содержит диоксид кремния и оксид алюминия, при этом массовое соотношение между диоксидом кремния и оксидом алюминия предпочтительно составляет 27:1 или больше, предпочтительно составляет 30:1 или больше, более предпочтительно составляет 45:1 или больше;

в частицах (b1) массовое соотношение между диоксидом кремния и оксидом алюминия находится в области от 1:1 до 1:1,6.

В одном варианте осуществления данного изобретения предпочтительно, чтобы частицы ядро-оболочка имели d10-значение в области от 0,1 до 0,2 мм и d90-значение в области от 0,30 до 0,40 мм. При этом, в частности, предпочтительно, чтобы частицы ядро-оболочка имели средний размер частиц d50 от 0,2 до 0,3 мм, предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,22 до 0,27 мм, более предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,24 до 0,26 мм.

В альтернативном варианте осуществления данного изобретения предпочтительно, чтобы частицы ядро-оболочка имели d10-значение в области от 0,30 до 0,40 мм и d90-значение в области от 0,50 до 0,60 мм. При этом, в частности, предпочтительно, чтобы частицы ядро-оболочка имели средний размер частиц d50 от 0,4 до 0,5 мм, предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,42 до 0,47 мм, более предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,44 до 0,46 мм.

В альтернативном варианте осуществления частиц ядро-оболочка по изобретению частицы ядро-оболочка имеют бимодальное или мультимодальное распределение размеров, предпочтительно с первым максимумом диаметров в области от 0,15 до 0,35 мм и вторым максимумом диаметров в области от 0,35 до 0,55 мм. Бимодальное распределение размеров согласно данному изобретению предпочтительно. Частицы ядро-оболочка с бимодальным распределением размеров частиц можно получить, например, таким образом, что вышеописанные частицы ядро-оболочка с двумя разными размерами смешивают друг с другом.

В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения предпочтительно, чтобы бимодальные частицы ядро-оболочка получались путем смешивания

(I) частиц ядро-оболочка с d10-значением в области от 0,1 до 0,2 мм и d90-значением в области от 0,30 до 0,40 мм, при этом, в частности, предпочтительно, чтобы частицы ядро-оболочка имели средний размер частиц d50 от 0,2 до 0,3 мм, предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,22 до 0,27 мм, более предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,24 до 0,26 мм,

с

(II) частицами ядро-оболочка с d10-значением в области от 0,30 до 0,40 мм и d90-значением в области от 0,50 до 0,60 мм, при этом, в частности, предпочтительно, чтобы частицы ядро-оболочка имели средний размер частиц d50 от 0,4 до 0,5 мм, предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,42 до 0,47 мм, более предпочтительно имели средний размер частиц d50 от 0,44 до 0,46 мм.

Размер частиц (например, d10-, d50-, и d90-значения) ядер и частиц ядро-оболочка определяют согласно DIN 66165-2,F и DIN ISO 3310-1.

Размер частиц (b1) определяют с помощью лазерной дифракции.

Предпочтительным связующим веществом (b2) является органическое или неорганическое связующее вещество или смесь из органических или неорганических связующих веществ, и связующее вещество предпочтительно выбирают из группы, состоящей из связующих веществ на основе полимеров, жидкого стекла, фенолформальдегидных смол, полиуретановых связующих веществ, отверждаемых в так называемом Cold-Box-способе, полиуретановых связующих веществ с тетраэтилсиликатом (TEOS) и/или сложными эфирами растительных масел (предпочтительно метиловыми или бутиловыми сложными эфирами) в качестве растворителей, двухкомпонентных систем, которые включают содержащий свободные гидроксильные группы (ОН-группы) компонент-полиол (предпочтительно фенольную смолу) и полиизоцианат в качестве реакционного партнера, полисахаридов и крахмала.

Свободные гидроксильные группы в случае описанных выше двухкомпонентных систем означают то, что гидроксильные группы не этерифицированы. Предпочтительно применяемые в качестве компонентов-полиолов фенольные смолы представляют собой орто-конденсированные фенольные резоны (также обозначаемые как смолы бензиловых простых эфиров), как, например, описано в EP 1057554 B1. Понятие "ортоконденсированный фенольный резол" или соответственно смола бензилового простого эфира включает в обычном профессиональном понимании также соединения со структурой согласно учебнику "Fenolic Resins: A Century of progress" (Herausgeber: L. Pilato, Verlag: Springer, Jahr der Veröffentlichung: 2010) страница 477, фиг. 18.22, а также соединения, которые согласно VDG-Merkblatt R 305 "Urethan-Cold-Box-Verfahren" (Februar 1998) обозначают как "смола простого бензилового эфира (орто-фенольный-резол)" или соответственно которые соответствуют указанной в абзаце 2.2 формуле для бензиловых простых эфир-полиолов.

Среди двухкомпонентных систем, которые включают содержащие свободные гидроксильные группы (ОН-группы) компоненты-полиолы (предпочтительно фенольную смолу) и полиизоцианат в качестве

реакционного партнера, предпочтительны Cold-Box-связующие вещества. Cold-Box-связующее вещество представляет собой связующее вещество, отверждение которого происходит при обработке находящимся в виде тумана или в газообразной форме третичным амином в качестве катализатора ("пропускание газа").

Согласно данному изобретению предпочтительными являются органические связующие вещества, предпочтительно Cold-Box-связующие вещества, при этом отверждение Cold-Box-связующего вещества происходит при пропускании газообразного органического амина.

В другом аспекте данное изобретение относится к сыпучему наполнителю для применения в качестве наполнителя для формовочных масс для получения питателей, включающему или состоящему из множества частиц ядро-оболочка по изобретению.

Сыпучий наполнитель по изобретению предпочтительно включает или состоит из смеси из частиц ядро-оболочка по изобретению и частиц, состоящих из или содержащих кордиерит, при этом в случае частиц, состоящих из или содержащих кордиерит, речь идет не о частицах (b1), относящихся к частицам ядро-оболочка. Частицы, состоящие из или содержащие кордиерит, имеют предпочтительно d10-значение более 0,045 мм. В случае частиц, состоящих из или содержащих кордиерит, речь идет о частицах, которые в сыпучем наполнителе не связаны с помощью связующего вещества с частицами ядро-оболочка по изобретению или с ядром (a) частиц ядро-оболочка.

Собственные исследования показали, что питатель имеет особенно хорошие изолирующие свойства и вместе с этим положительное влияние на образование усадочной раковины и при этом обладает очень хорошей термостойкостью, если сыпучий наполнитель по изобретению содержит смесь из частиц ядро-оболочка по изобретению с частицами, состоящими из или содержащими кордиерит.

При этом предпочтительным является сыпучий наполнитель по изобретению, у которого доля частиц, состоящих из или содержащих кордиерит составляет от 10 до 60%, предпочтительно от 20 до 50%, особенно предпочтительно от 25 до 40% по отношению ко всему весу частиц ядро-оболочка по изобретению и частиц, состоящих из или содержащих кордиерит.

Оказалось, что сыпучий наполнитель по изобретению с такой долей частиц, состоящих из или содержащих кордиерит, имеет особенно хорошие свойства.

Предпочтительным является сыпучий наполнитель по изобретению, у которого частицы, состоящие из или содержащие кордиерит, имеют средний размер частиц в области от 0,1 до 0,4 мм, определяемый с помощью DIN 66165-2,F и DIN ISO 3310-1.

В предпочтительном варианте осуществления частицы, состоящие из или содержащие кордиерит, имеют

- a) d10-значение больше или равно 0,05 мм и d90-значение меньше или равно 0,60 мм, и/или
- b) d50-значение от 0,13 до 0,4 мм, предпочтительно от 0,18 до 0,32 мм.

Предпочтительным является сыпучий наполнитель по изобретению с насыпной плотностью менее 0,8 г/см³, предпочтительно с насыпной плотностью менее 0,7 г/см³, особенно предпочтительно с насыпной плотностью менее 0,6 г/см³.

В другом аспекте данное изобретение относится к способу получения частиц ядро-оболочка по изобретению или сыпучего наполнителя по изобретению со следующими стадиями:

подготовка ядер (a), каждое из которых обладает одной или несколькими полостями и окружающими данные полости стенками,

при этом ядра (a) имеют d50-значение в области от 0,15 до 0,45 мм;

подготовка частиц (b1), включающих или состоящих из материала из группы, состоящей из кальцинированного каолина или кордиерита,

при этом частицы (b1) имеют d10-значение минимально 0,05 мкм и d90-значение максимально 45 мкм;

приведение в контакт ядер (a) с частицами (b1) в присутствии связующего вещества (b2), так что частицы (b1) связываются с ядрами (a) и друг с другом и окружают некоторые или все ядра (a);

отверждение и/или сушка связующего вещества.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению сначала ядра (a) смачивают связующим веществом (b2) и затем добавляют частицы (b1) к смоченным связующим веществом (b2) ядрам (a), так что частицы (b1) связываются с ядрами (a) и друг с другом и окружают некоторые или все ядра (a).

Также предпочтительно способ получения сыпучего наполнителя по изобретению дополнительно включает следующую стадию:

смешивание полученных частиц ядро-оболочка с частицами, состоящими из или содержащими кордиерит, при этом в случае частиц, состоящих из или содержащих кордиерит, речь идет не о частицах (b1) из частиц ядро-оболочка.

Другой аспект в связи с данным изобретением относится к формуемой композиции для получения питателей, состоящей из или включающей:

частицы ядро-оболочка по изобретению или сыпучий наполнитель по изобретению, а также связующее вещество для связывания частиц ядро-оболочка или соответственно сыпучего наполнителя.

Согласно данному изобретению предпочтительной является формуемая композиция, при этом связующее вещество представляет собой органическое или неорганическое связующее вещество или смесь из органических или неорганических связующих веществ, и связующее вещество предпочтительно выбирают из группы, состоящей из связующих веществ на основе полимеров, жидкого стекла, фенол-формальдегидных смол, полиуретановых связующих веществ, отверждаемых так называемым Cold-Box-способом, полиуретановых связующих веществ с тетраэтилсиликатом (TEOS) и/или сложными эфирами растительных масел (предпочтительно метиловых или бутиловых сложных эфиров) в качестве растворителя, двухкомпонентных систем, которые включают содержащий свободные гидроксильные группы (ОН-группы) компонент-полиол (предпочтительно фенольную смолу) и полиизоцианат в качестве реакционного партнера, полисахаридов и крахмалов.

Согласно предпочтительному варианту осуществления данного изобретения формуемая композиция по изобретению имеет содержание связующего вещества от 5 до 25%, предпочтительно от 7 до 20%, особенно предпочтительно от 9 до 17% по отношению ко всему весу частиц ядро-оболочка по изобретению и кордиерита в формуемой композиции.

В другом аспекте данное изобретение относится к питателю, включающему частицы ядро-оболочка, связанные отвержденным и/или высушенным связующим веществом.

Предпочтительными связующими веществами являются органические или неорганические связующие вещества или смеси из органических или неорганических связующих веществ, и связующие вещества предпочтительно выбирают из группы, состоящей из связующих веществ на основе полимеров, жидкого стекла, фенол-формальдегидных смол, полиуретановых связующих веществ, отверждаемых так называемым Cold-Box-способом, полиуретановых связующих веществ с тетраэтилсиликатом (TEOS) и/или сложными эфирами растительных масел (предпочтительно метиловых или бутиловых сложных эфиров) в качестве растворителя, двухкомпонентных систем, которые включают содержащий свободные гидроксильные группы (ОН-группы) компонент-полиол (предпочтительно фенольную смолу) и полиизоцианат в качестве реакционного партнера, полисахаридов и крахмалов.

Согласно данному изобретению предпочтительным является питатель, включающий смесь из частиц ядро-оболочка по изобретению и частиц, состоящих из или содержащих кордиерит, связанных отвержденным и/или высушенным связующим веществом.

Особенно предпочтительным является питатель по изобретению, в котором содержание частиц, состоящих из или содержащих кордиерит составляет от 10 до 60%, предпочтительно от 20 до 50%, особенно предпочтительно от 25 до 40% по отношению ко всему весу частиц ядро-оболочка по изобретению и частиц, состоящих из или содержащих кордиерит.

Также согласно данному изобретению предпочтительным является питатель с плотностью менее $1,0 \text{ г/см}^3$, предпочтительно менее $0,8 \text{ г/см}^3$, особенно предпочтительно менее $0,7 \text{ г/см}^3$.

В рамках данного изобретения особенно предпочтительными являются питатели, которые представляют собой изолирующие питатели.

В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения, в котором питатель представляет собой изолирующий питатель, максимальное содержание легких окисляющихся металлов и окислителей составляет максимально 5 мас.%, предпочтительно максимально 2,5 мас.% по отношению ко всему весу питателя по изобретению. Наиболее предпочтительно изолирующий питатель по изобретению не содержит легких окисляющихся металлов и окислителей. Под легкими окисляющимися металлами в рамках данного изобретения понимают алюминий, магний или кремний или соответствующие сплавы металлов. Под окислителями понимают вещества, которые могут окислять легкие окисляющиеся металлы, за исключением кислорода.

В рамках данного изобретения особенно предпочтительным является питатель, который представляет собой питатель для литья стали и/или литья чугуна.

В другом аспекте данное изобретение относится к применению частиц ядро-оболочка по изобретению или сыпучего наполнителя по изобретению в качестве изолирующего наполнителя для получения питателя или формуемой композиции для получения питателя.

В другом аспекте данное изобретение относится к применению питателя по изобретению для литья чугуна или литья стали.

В рамках данного изобретения предпочтительно одновременно осуществлять несколько из упомянутых выше как предпочтительные аспектов; в частности, предпочтительными являются комбинации таких аспектов и соответствующих признаков, вытекающие из данной заявки.

На фиг. 1 представлен снимок растрового электронного микроскопа шлифа частиц ядро-оболочка по изобретению с ядром из вспученного стекла и оболочкой из кальцинированного каолина.

На фиг. 2 изображено распределение элемента алюминия (Elementmapping) на снимке растрового электронного микроскопа с фиг. 1. Светлые области содержат алюминий. При этом ясно видно, что содержащие алюминий частицы оболочки (b1) расположены вокруг ядра (a).

На фиг. 3 изображено распределение элемента кремния (Elementmapping) на снимке растрового электронного микроскопа с фиг. 1. Светлые области содержат кремний. При этом ясно видно, что как частицы ядер из вспученного стекла (SiO_2), так и частицы оболочки содержат кремний.

На фиг. 4 представлена фотография отрезанного от литого изделия кубика с остатком питателя для испытаний кубиков, подробнее описанных в примерах. Литое изделие отливают с применением полученного согласно примеру варианта осуществления 9 питателя. Самая глубокая часть усадочной раковины находится на глубине 3 мм в литом изделии. Это дает глубину усадочной раковины -3 мм.

На фиг. 5 представлена фотография отрезанного от литого изделия кубика с остатком питателя для испытаний кубиков, подробнее описанных в примерах. Литое изделие отливают с применением полученного согласно примеру варианта осуществления 10 питателя. Самая глубокая часть усадочной раковины находится на 18 мм выше литого изделия в остатке питателя. Это дает глубину усадочной раковины +18 мм.

На фиг. 6 представлена фотография отрезанного от литого изделия кубика с остатком питателя для испытаний кубиков, подробнее описанных в примерах. Литое изделие отливают с применением полученного согласно сравнительному примеру 3 питателя. Самая глубокая часть усадочной раковины находится на глубине 8 мм в литом изделии. Это дает глубину усадочной раковины -8 мм.

На фиг. 7 представлена фотография отрезанного от литого изделия кубика с остатком питателя для испытаний кубиков, подробнее описанных в примерах. Литое изделие отливают с применением полученного согласно сравнительному примеру 4 питателя. Самая глубокая часть усадочной раковины находится на глубине 26 мм в литом изделии. Это дает глубину усадочной раковины -26 мм.

На фиг. 8 представлена фотография отрезанного от литого изделия кубика с остатком питателя для испытаний кубиков, подробнее описанных в примерах. Литое изделие отливают с применением полученного согласно сравнительному примеру 5 питателя. Самая глубокая часть усадочной раковины находится на глубине 7 мм в литом изделии. Это дает глубину усадочной раковины -7 мм.

Далее изобретение подробнее разъясняется с помощью примеров и фигур.

А. Получение частиц ядро-оболочка по изобретению (сыпучий материал).

Пример варианта осуществления 1.

В смеситель типа BOSCH Profi 67 в качестве несущего материала помещали 664 г вспученного стекла Liaver (стандарт - размер частиц от 0,1 до 0,3 мм; фирма Liaver GmbH und Co. KG) и равномерно смачивали 72 г Cold-Vox-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Добавляли 136 г кальцинированного каолина (d50-значение=1,4 мкм, d10-значение=0,4 мкм, d90-значение=7 мкм) и все перемешивали до однородности. Затем для отверждения связующего вещества добавляли примерно 0,5 мл диметилпропиламина. Через несколько секунд получали образовавшиеся частицы ядро-оболочка в виде сыпучего материала, готовые для дальнейшего применения.

Пример варианта осуществления 2.

В смеситель типа BOSCH Profi 67 в качестве несущего материала помещали 640 г вспученного стекла Liaver (стандарт - размер частиц от 0,25 до 0,5 мм; фирма Liaver GmbH und Co. KG) и равномерно смачивали 72 г Cold-Vox-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Добавляли 160 г кальцинированного каолина (d50-значение=1,4 мкм, d10-значение=0,4 мкм, d90-значение=7 мкм) и все перемешивали до однородности. Затем для отверждения связующего вещества добавляли примерно 0,5 мл диметилпропиламина. Через несколько секунд получали образовавшиеся частицы ядро-оболочка в виде сыпучего материала, готовые для дальнейшего применения.

Пример варианта осуществления 3.

В смеситель типа BOSCH Profi 67 в качестве несущего материала помещали 664 г пеностекла Poraver (стандарт - размер частиц 0,1-0,3; фирма Dennert Poraver GmbH) и равномерно смачивали 72 г Cold-Vox-связующего вещества (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Добавляли 136 г кальцинированного каолина (d50-значение=1,4 мкм, d10-значение=0,4 мкм, d90-значение=7 мкм) и все перемешивали до однородности. Затем для отверждения связующего вещества добавляли примерно 0,5 мл диметилпропиламина. Через несколько секунд получали образовавшиеся частицы ядро-оболочка в виде сыпучего материала, готовые для дальнейшего применения.

Пример варианта осуществления 4.

В смеситель типа BOSCH Profi 67 в качестве несущего материала помещали 640 г пеностекла Poraver (стандарт - размер частиц 0,25-0,5; фирма Dennert Poraver GmbH) и равномерно смачивали 72 г Cold-Vox-связующего вещества (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Добавляли 160 г кальцинированного каолина (d50-значение=1,4 мкм, d10-значение=0,4 мкм, d90-значение=7 мкм) и все перемешивали до однородности. Затем для отверждения связующего вещества добавляли примерно 0,5 мл диметилпропиламина. Через несколько секунд получали образовавшиеся частицы ядро-оболочка в виде сыпучего материала, готовые для дальнейшего применения.

В. Получение сравнительных частиц ядро-оболочка (не по изобретению).

Сравнительный пример 1 (не по изобретению).

В смеситель типа BOSCH Profi 67 в качестве несущего материала помещали 700 г Poraver (стандарт -

размер частиц 0,1-0,3; фирма Dennert Poraver GmbH) и равномерно смачивали 120 г Cold-Box-связующего вещества (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Добавляли 300 г порошка карбида кремния (d50-значение размера частиц <5 мкм) и все перемешивали до однородности. Затем для отверждения связующего вещества добавляли примерно 0,5 мл диметилпропиламина. Через несколько секунд получали образовавшиеся частицы ядро-оболочка в виде сыпучего материала, готовые для дальнейшего применения.

Сравнительный пример 2 (не по изобретению).

В смеситель типа BOSCH Profi 67 в качестве несущего материала (несущих ядер) помещали 560 г Poraver (стандарт размер частиц 0,1-0,3; фирма Dennert Poraver GmbH) и равномерно смачивали 72 г Cold-Box-связующего вещества (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Добавляли 240 г порошка оксида алюминия (d50-значение размера частиц примерно 12 мкм) и все перемешивали до однородности. Затем для отверждения связующего вещества добавляли примерно 0,5 мл диметилпропиламина. Через несколько секунд получали образовавшиеся частицы ядро-оболочка в виде сыпучего материала, готовые для дальнейшего применения.

С. Получение формовочной массы, а также крышки питателя и других профильных изделий.

Пример варианта осуществления 5.

Полученные согласно примеру варианта осуществления 1 частицы ядро-оболочка смешивали до однородности с Cold-Box-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (а) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Пример варианта осуществления 6.

Полученные согласно примеру варианта осуществления 2 частицы ядро-оболочка смешивали до однородности с Cold-Box-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (а) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Пример варианта осуществления 7.

Полученные согласно примеру варианта осуществления 3 частицы ядро-оболочка смешивали до однородности с Cold-Box-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (а) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Пример варианта осуществления 8.

Полученные согласно примеру варианта осуществления 4 частицы ядро-оболочка смешивали до однородности с Cold-Box-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (а) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Пример варианта осуществления 9.

Полученные согласно примеру варианта осуществления 1 и 2 частицы ядро-оболочка в массовом соотношении 4:3 смешивали до однородности. Полученную смесь смешивали до однородности с Cold-Box-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (а) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Пример варианта осуществления 10.

Полученные согласно примеру варианта осуществления 1 и 2 частицы ядро-оболочка однородно смешивали в массовом соотношении 4:3. Полученную смесь смешивали до однородности с частицами, состоящими из кордиерита (стандарт - размер частиц < 0,5 мм; České lupkové závody), при этом массовое соотношение частиц ядро-оболочка и частиц, состоящих из кордиерита, получилось 7:3. Данную смесь смешивали до однородности с Cold-Box-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (а) формовали крышки питателей и другие профиль-

ные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Сравнительный пример 3 (не по изобретению).

Полученные согласно сравнительному примеру 1 частицы ядро-оболочка смешивали до однородности с Cold-Vox-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (a) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Сравнительный пример 4 (не по изобретению).

Полученные согласно сравнительному примеру 2 частицы ядро-оболочка смешивали до однородности с Cold-Vox-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (a) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

Сравнительный пример 5 (не по изобретению).

445 г полученных согласно сравнительному примеру 2 частиц ядро-оболочка смешивали до однородности с 250 г алюминия (Al-распыленные частицы с размерами частиц <0,2 мм), 60 г оксида железа, 220 г нитрата калия (сыпучий материал; размер частиц 2 мм) и 25 г средства для взрывания, а также Cold-Vox-связующим веществом (фирма Hüttenes-Albertus: смола простого бензилового эфира на основе "активатор 6324/газовая смола 7241" с соотношением активатор 6324:газовая смола 7241 1:1). Из полученной смеси (a) формовали крышки питателей и другие профильные изделия, а также (b) изготавливали с помощью пескострельной машины (например, Röper, Laempe). Отверждение происходило с помощью обработки газообразным диметилпропиламином.

D Испытания кубиков.

Крышки питателей в соответствии с примерами вариантов осуществления и сравнительными примерами из раздела C подвергали так называемым испытаниям кубиков на эксплуатационную пригодность. В этих испытаниях литое изделие в форме кубика при применении соответствующей крышки питателя должно быть без усадочных раковин.

Более надежное уплотняющее питание было подтверждено для всех вариантов осуществления. В каждом из остатков питателей (выше кубиков) у примеров вариантов осуществления было отмечено улучшенное поведение относительно усадочных раковин по сравнению со сравнительными примерами. Полученные глубины усадочных раковин приведены в таблице. Отрицательное значение глубины усадочной раковины означает, что усадочная раковина, по меньшей мере частично, находится в литом изделии, в то время как положительное значение глубины усадочной раковины означает, что усадочная раковина образуется в соответствующих остатках питателей. Соответствующие кубики - литые изделия с остатками питателей - представлены на фиг. с 4 по 8.

	Пример варианта осуществле ния 9	Пример варианта осуществле ния 10	Сравните льный пример 3	Сравните льный пример 4	Сравните льный пример 5
Определенная глубина усадочной раковины [мм]	-3	+18	-8	-26	-7

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Частица ядро-оболочка для применения в качестве наполнителя для формовочных масс для получения питателей, включающая:

(a) ядро, которое включает одну или несколько полостей, и эти полости окружены стенками, при этом ядро (a) имеет средний диаметр в области от 0,15 до 0,45 мм;

(b) окружающую ядро оболочку, состоящую из или включающую (b1) частицы, включающие или состоящие из материала из группы, состоящей из кальцинированного каолина или кордиерита,

при этом частицы (b1) имеют d10-значение минимально 0,05 мкм и d90-значение максимально 45 мкм,

а также (b2) связующее вещество, которое связывает частицы (b1) друг с другом и с ядром (a).

2. Частица ядро-оболочка по п.1, при этом ядро (a) содержит стекло или состоит из стекла, в частности вспученного стекла или пеностекла.

3. Частица ядро-оболочка по п.1, при этом

ядро (a) содержит диоксид кремния и оксид алюминия, при этом массовое соотношение между диоксидом кремния и оксидом алюминия предпочтительно составляет 27:1 или больше, предпочтительно 30:1 или больше, более предпочтительно 45:1 или больше,

в частицах (b1) массовое соотношение между диоксидом кремния и оксидом алюминия находится в области от 1:1 до 1:1,6.

4. Частица ядро-оболочка по одному из предшествующих пунктов, при этом:

(i) частица ядро-оболочка имеет d10-значение в области от 0,1 до 0,2 мм и d90-значение в области от максимално 0,30 до 0,40 мм, при этом предпочтительно частица ядро-оболочка имеет средний размер частиц d50 от 0,2 до 0,3 мм, предпочтительно имеет средний размер частиц d50 от 0,22 до 0,27 мм, более предпочтительно имеет средний размер частиц d50 от 0,24 до 0,26 мм;

или

(ii) частица ядро-оболочка имеет d10-значение в области от 0,30 до 0,40 мм и d90-значение в области от 0,50 до 0,60 мм, при этом предпочтительно частица ядро-оболочка имеет средний размер частиц d50 от 0,4 до 0,5 мм, предпочтительно имеет средний размер частиц d50 от 0,42 до 0,47 мм, более предпочтительно имеет средний размер частиц d50 от 0,44 до 0,46 мм.

5. Сыпучий наполнитель для применения в качестве наполнителя для формовочных масс для получения питателей, включающий или состоящий из множества частиц ядро-оболочка по одному из предшествующих пунктов.

6. Способ получения частиц ядро-оболочка по одному из пп.1-4 или сыпучего наполнителя по п.5 со следующими стадиями:

подготовка ядер (a), которые включают одну или несколько полостей, и эти полости окружены стенками,

при этом ядро (a) имеет d50-значение в области от 0,15 до 0,45 мм;

подготовка частиц (b1), включающих или состоящих из материала из группы, состоящей из кальцинированного каолина или кордиерита,

при этом частицы (b1) имеют d10-значение минимально 0,05 мкм и d90-значение максимально 45 мкм;

приведение в контакт ядер (a) с частицами (b1) в присутствии связующего вещества (b2) так, что частицы (b1) связываются с ядрами (a) и друг с другом и окружают некоторые или все ядра (a);

отверждение и/или высушивание связующего вещества.

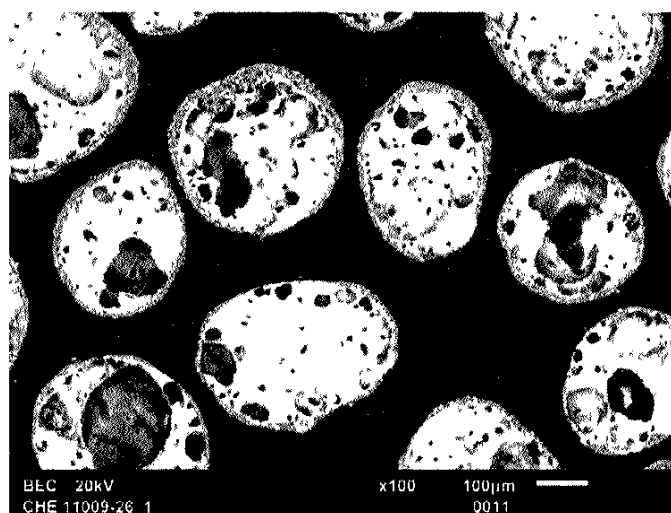
7. Формуемая композиция для получения питателей, состоящая из или включающая частицы ядро-оболочка по одному из пп.1-4 или сыпучий наполнитель по п.5, а также

связующее вещество для связывания частиц ядро-оболочка или соответственно сыпучего наполнителя.

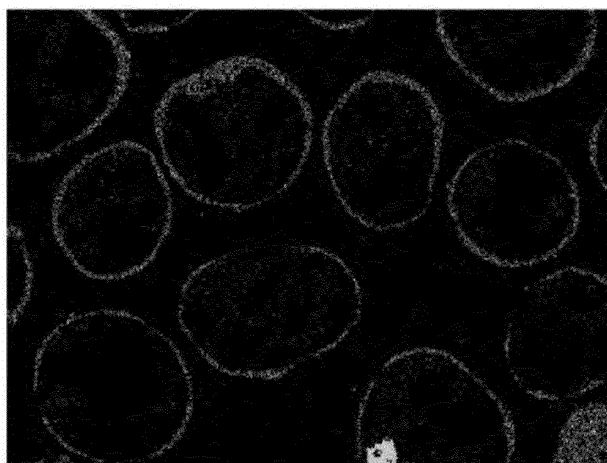
8. Питатель, включающий частицы ядро-оболочка по одному из пп.1-4, связанные связующим веществом.

9. Применение частиц ядро-оболочка по одному из пп.1-4 или сыпучего наполнителя по п.5 в качестве изолирующего наполнителя для получения питателя или формуемой композиции для получения питателя.

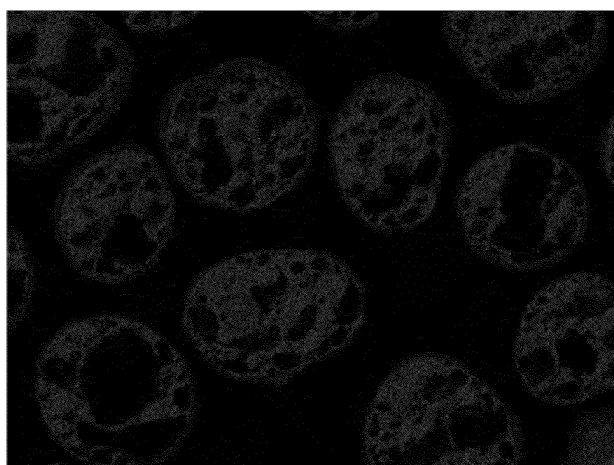
10. Применение питателя по п.8 для литья чугуна и литья стали.



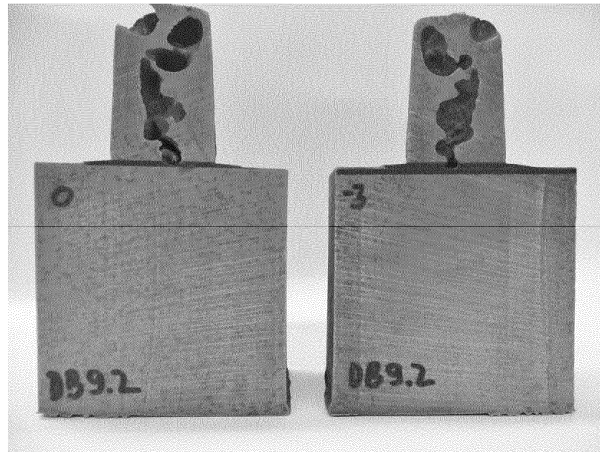
Фиг. 1



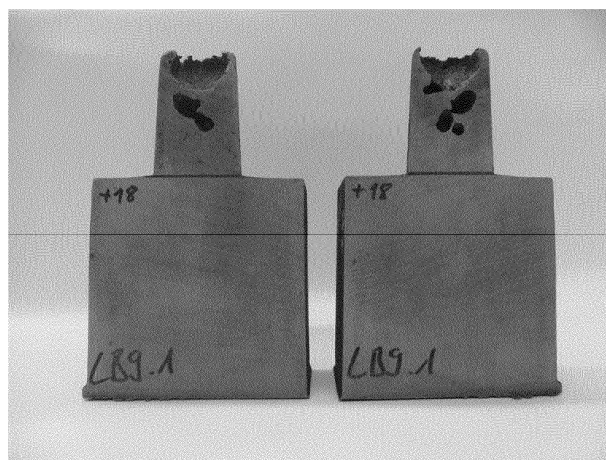
Фиг. 2



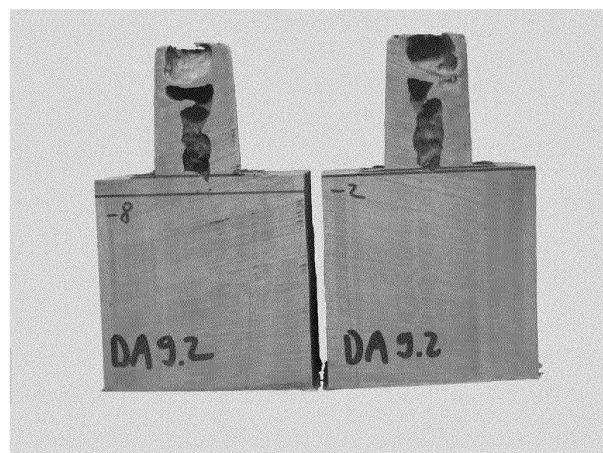
Фиг. 3



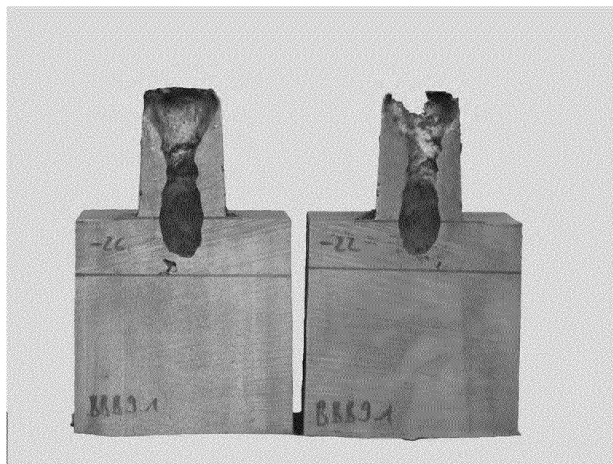
Фиг. 4



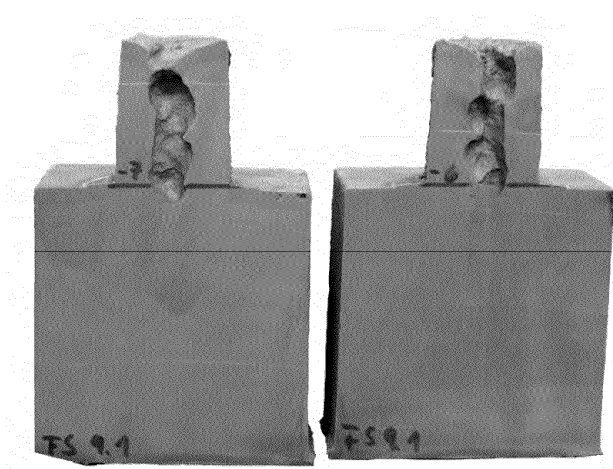
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

