(11) Veröffentlichungsnummer:

0 006 973

**A1** 

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(1) Anmeldenummer: 79101054.9

(22) Anmeldetag: 06.04.79

(5) Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 22 C 1/00**B 22 C 1/20, B 22 C 1/22
C 08 G 8/10

(30) Priorität: 06.07.78 DE 2829669

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.01.80 Patentblatt 80/2

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL SE Anmelder: DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT Patentabteilung Postfach 1209 D-5210 Troisdorf, Bez. Köln(DE)

(72) Erfinder: Jünger, Hans, Dr. Emil-Müller-Strasse 21 D-5210 Troisdorf(DE)

72) Erfinder: Seiler, Claus-Dietrich, Dr. In der Klus 10 D-7888 Rheinfelden(DE)

(54) Harzbindemittel mit lagerstabilen Haftvermittlern.

(57) Es wird ein Bindemittel für anorganisch-oxydisches Material beschrieben, das seine guten Hafteigenschaften über einen sehr langen Zeitraum beibehält.

Es kann deshalb längere Zeit ohne Verlust seiner Bindefähigkeit gelagert werden als vergleichbare bekannte Bindemittel. Das Bindemittel ist vorzugsweise ein an sich bekanntes Phenolharz, das als Haftvermittler alkylsubstituierte Organoaminosilane untergemischt enthält. Die Bindemittel eignen sich besonders gut zur Herstellung von Gießereiformen.

OZ 78057 Dr.Sk/Hs.

1

10

# DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT Troisdorf Bez. Köln

5. Harzbindemittel mit lagerstabilen Haftvermittlern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kunstharz-Silan-Gemische mit besonders guter Lagerstabilität zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Gießereiformen. Sie bestehen aus duroplastischen Harzen, insbesondere Phenolharzen, denen zur Haftungsverbesserung gegenüber anorganisch oxydischem Material Aminoalkylsilane untergemischt sind.

- 15 Es ist bekannt, daß Aminoalkyltrialkoxysilane, z.B. Y-Aminopropyl-trimethoxysilan, die Haftung von duroplastischen Harzen zu anorganisch oxydischem Material verbessert.

  Es ist weiterhin auch bekannt, daß man diese Aminosilane kalt- und wärmehärtbaren Phenolharzen untermischen kann, um diese Harze dann direkt mit Sanden oder anderem anorganisch oxydischem Material zu vermischen und anschließend unter Formgebung fest zu verbinden (vgl. DE-AS 12 52 853 und DE-PS 14 94 381).
- 25 Auch die Verwendung von N-(Aminoalkyl)-aminoalkylsilanen als Haftungsverbesserer zwischen duroplastischen Harzen und anorganischem oxydischem Material ist bekannt. Diese

- 1 Verbindungen werden in gleicher Weise wie die am Stickstoff-Atom unsubstituierter Aminosilane eingesetzt (vgl. US-PS 32 34 159).
- 5 Sowohl die am Stickstoff-Atom nichtsubstituierten als auch die durch Aminoalkylgruppen substituierten Aminoalkylsilane, die im folgenden als Aminosilane bezeichnet werden, verbessern die Haftung von kalt- und wärmehärtbaren Phenolharzen an anorganisch oxydischen Substanzen in praktisch gleichem Umfang, wenn sie den Harzen untergemischt sind. Diese Haftungsverbesserung nimmt jedoch im Laufe der Zeit ab, wenn diese aminosilanhaltigen Harze längere Zeit bei Raumtemperatur lagern. Bereits nach einer Lagerzeit von 14 Tagen ist die haftverbessernde Wirkung von Aminosilanen
- 15 um etwa 40 % abgesunken und bereits nach Ablauf eines Monats ist die Wirkung von Y-Aminopropyltriäthoxysilan in Phenolharz auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes herabgesunken.
- Die Abnahme der haftvermittelnden Wirkung der Aminosilane im Gemisch mit duroplastischen Harzen beruht wahrscheinlich auf einer Zersetzung dieser Silane in den Harzen.
  Es bestand deshalb die Aufgabe, Haftvermittler zu finden, die sich im Gemisch mit Duroplasten nicht oder nur sehr wenig zersetzen und ihre haftvermittelnde Wirkung auch nach einer längeren Lagerzeit des Harzes in gleicher oder nur geringfügig reduzierter Weise zeigen und somit Binde-
- Gießereisande auf der Basis von aminosilanhaltigen Phenol-30 harzen darstellen, die auch bei einer längeren Lagerzeit eine gleichbleibende oder nur geringfügig reduzierte Wirksamkeit aufweisen.

mittel für anorganisch oxydische Materialien, wie z.B.

In Erfüllung dieser Aufgabe wurde nun ein Bindemittel für anorganisch oxydische Materialien auf der Basis von duro-

- 1 plastischen Harzen, deren Härtungsvermögen durch Aminosilane verbessert ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es solche Aminosilane untergemischt enthält, die am Stickstoff- und/oder Silicium-Atom zusätzlich
- 5 alkyliert sind.

Überraschenderweise zeigen duroplastische Harze, z.B. Phenolformaldehydharze, die die beanspruchten substituierten Aminosilane untergemischt enthalten, nur einen

10 geringfügigen oder gar keinen Abfall ihres Haftungsvermögens zu anorganisch oxydischen Materialien, wobei das absolute Haftungsvermögen dieser Bindemitel gleich oder teilweise noch größer ist als dasjenige von unsubstituierten Amonosilanen.

15

Die Stabilität von Aminosilanen in Duroplasten wird bereits stark verbessert, wenn nur ein Wasserstoffatom der Aminooder Iminogruppe der Aminosilane durch eine Alkylgruppe ersetzt ist. Auch genügt es, wenn sich nur am Si-Atom 20 eine zusätzliche Alkylgruppe befindet.

Die Stabilität wird noch erhöht, wenn sowohl eines der Wasserstoffatome der Aminogruppe durch eine Alkylgruppe substituiert ist als auch eine weitere Alkylgruppe sich entweder am Si-Atom oder dem zweiten Stickstoff-Atom befindet. Bei solchen zweifach substituierten Aminosilanen findet praktisch kein Abfall der haftvermittelnden Wirkung dieser Silene im Gemisch mit Duroplasten bei einer längeren Lagerzeit statt.

**3**0

Die Silane leiten sich entweder von w-Aminoalkyltrialkoxysilanen der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si (OR)<sub>3</sub>, in der n = 2 - 4
und R ein C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkylrest ist, oder von N-(Aminoalkyl)aminoalkylsilanen der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si (OR)<sub>3</sub>
35 ab (m = 2 oder 3), wobei letztere auch als Diaminosilane
bezeichnet werden (n = 1 - 3).

- 1 In diesen Formeln ist entweder mindestens eines der Wasserstoffatome an einem oder beiden Stickstoff-Atomen oder eine der Alkoxygruppen durch eine Alkylgruppe ersetzt. Als Alkylgruppen kommen hauptsächlich die Methyl-, Äthyl-
- 5 oder Butylgruppen in Frage.

Beispiele für einsetzbare Aminosilane sind demzufolge:

N-Methyl- V-aminopropyltriäthoxysilan, N-Äthyl- V-amino
propyl-trimethoxysilan, N-Methyl- B-aminoäthyltrimethoxy
10 silan, V-Aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-Methyl- V-ami
nopropylmethyldimethoxysilan, N-(B-N-methylaminoäthyl)
V-aminopropyltriäthoxysilan, N-(V-aminopropyl)- V-amino
propylmethyldimethoxysilan, N-(V-aminopropyl)-N-methyl
V-aminoproxylmethyldimethoxy-silan und V-Aminopropyl
äthyldiäthoxysilan.

Die einzusetzenden Silane sind an sich bekannte Verbindungen. Ihre Herstellung kann auf mehrere, an sich bekannte Weise erfolgen, wie sie z.B. in den deutschen Patent20 schriften 10 23 462, 11 38 773 oder der DE-AS 11 52 695 beschrieben sind.

Die duroplastischen Harze, deren Haftung an anorganisch oxydischen Materialien durch die substituierten Amino25 silane verbessert sind, sind ebenfalls an sich bekannte Verbindungen. Unter dem Begriff "duroplastische Harze" sollen erfindungsgemäß hauptsächlich Phenol-Formaldehydharze und Harze auf Basis Furfuryalkohol und Gemischen von Furfuryalkohol mit Harnstoff/Formaldehyd-Vorkondensaten,
30 die auch als Furanharze bezeichnet werden, verstanden werden. Die Phenol-Formaldehydharze werden im allgemeinen durch alkalische Kondensation von Phenolen und Formaldehyd im Verhältnis 1: = 1 und anschließendem Abdestillieren des in dem Kondensationsgemisch enthaltenden Wassers auf den gewünschten Festharzgehalt erhalten. Sie können auch mit Harnstoff und/oder Furfuryalkohol modifiziert sein.

Der pH-Wert der Harze liegt im allgemeinen über 7. Sie liegen im allgemeinen in flüssiger Form vor, können aber auch als Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln eingesetzt werden.

5

15

3

Das Untermischen der Silane unter das Harz erfolgt ebenfalls auf an sich bekannte Weise. Die Menge der Silane, die in dem Harz enthalten ist, liegt in der gleichen Größenordnung wie diejenige von den bisher bekannten Bin-10 demitteln auf Phenolharzbasis, die Aminosilane untergemischt enthalten. Es genügen bereits Mengen von 0,1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Harzes, um eine deutliche Wirkung zu erhalten. Im allgemeinen enthält das Harz zwischen 0.2 und 2 Gew.-% der Silane; jedoch ist es auch möglich bis zu 5 % an Silanen, bezogen auf das Gewicht des Harzes, unterzumischen.

Die Lagerstabilität ergibt sich sowohl mit kalt- als auch mit warmhärtbaren Phenolharzen, wenn sie die alkylsubsti-20 tuierten Aminosilane untergemischt enthalten. Die verbessernde Wirkung zeigt sich besonders bei kalthärtbaren Phenolharzen.

Die neuen Bindemittel eignen sich hauptsächlich zur Her-25 stellung von Verbundkörpern mit Sand als anorganisch oxydischen Füllstoff. Solche Verbundkörper werden z.B. in der Gießereiindustrie eingesetzt. Es lassen sich jedoch auch Verbundkörper mit anderen, anorganisch oxydischen Materialien herstellen, wie z.B. mit Glas in seinen verschiedenen 30 Verarbeitungsformen (Fasern, Gespinste, Kugeln), Quarz, Silikate, Aluminiumoxyd oder Titanoxyd.

Die Prüfung der haftvermittelnden Wirkung und der Lagerbeständigkeit des neuen Bindemittels erfolgt am zweck-35 mäßigsten durch Messen der Biegefestigkeit von Prüfkörpern aus Sand, der mit Hilfe der neuen Bindemittel verfestigt

- 1 ist. Nach dem Vermischen des Sandes mit dem Bindemittel und Härter läßt man die Prüfkörper aushärten und prüft nach verschieden langen Aushärtzeiten die Biegefestigkeit mit dem +GF+-Biegeprüfgerät. Da die Aushärtung bzw. die
- 5 Festigkeiten von vielerlei Faktoren abhängig sind, wurden in allen folgenden Beispielen immer die Biegefestigkeit von drei Proben nach 1- bzw. 2- bzw. 4- bzw. 6- bzw. 24-stündigem Aushärten bestimmt; die Mittelwerte der einzelnen Bestimmungen wurden mit den Ergebnissen der Mes-
- 10 sungen nach den übrigen Aushärtezeiten wiederum gemittelt.
  Bei den auf diese Weise erhaltenen Mittelwerten ist der
  Einfluß der äußeren Bedingungen auf die Aushärtung weitgehend kompensiert; sie lassen sich gut vergleichen mit
  den entsprechend ermittelten Mittelwerten aus Probekörpern,
- 15 die mit dem gleichen Bindemittel nach einer kürzeren oder längeren Lagerzeit erhalten wurden.

20

25

### 1 Beispiele 1 - 5:

Für diese Beispiele wurde ein kalthärtbares, handelübliches Phenolharz verwendet (Handelsname: T 775, Hersteller: Dynamit Nobel AG, Troisdorf), das ein Molverhältnis
Phenol: Formaldehyd von 1: 1,6 aufweist und deren Alkaligehalt bei 0,9 % (pH = 7,9) lag. Die in der folgenden
Tabelle 1 genannten Silane wurden dem Harz in Mengen von
jeweils 0,2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtharz, untergemischt.
Das Gemisch wurde im Labor bei Temperaturen zwischen 20°
und 26°C gelagert.

Nach einer Lagerzeit von etwa 12 Stunden wurden von jedem Gemisch Prüfkörper folgendermaßen hergestellt: 100 Gew.15 Teile Halterner Sand H 32 wurden mit 0,48 Vol.-Teilen,

bezogen auf Harz, einer 65 %igen wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung vermischt. Nach einer gleichmäßigen Durchfeuchtung des Sandes wurden 1,2 Gew.-Teile, bezogen auf Sand, des Harzes untergemischt.

20

Zur Herstellung der Prüfkörper wurde die erhaltene erdfeuchte, gut rieselfähige Mischung in eine +GF+-Prüfstabform gegeben und mit einem +GF+-kammgerät durch dreimaliges
Rammen verdichtet. Anschließend urden die Prüfkörper auf
25 eine Glasplatte entformt. Dort hänteten sie dann aus.

Nach einer Aushärtezeit von einer Stunde wurden von jeweils drei Prüfkörpern die Biegefestigkeiten in einem +GF+-Biegeprüfgerät bestimmt und der Durchschnittswert er30 m elt. Die Streubreite dieser Einzelwerte war sehr gering

hen einer Lagerzeit der Prüfkörper von zwei Stunden wurden die gleichen Messungen mit jeweils drei weiteren Prüfkörpern vorgenommen. In gleicher Weise wurden nach Lager35 zeit von vier Stunden, bzw. sechs Stunden bzw. vierundzwanzig Stunden die Biegefestigkeiten bestimmt. Die je-

1 weils erhaltenen Mittelwerte wurden wiederum gemittelt und in der folgenden Tabelle 1 als  $M_{A1}$  eingetragen.

Weiterhin wurden von den Harz/Silan-Mischungen nach einer 5 Lagerzeit von 14 bzw. 30 Tagen in gleicher Weise wie nach der Lagerzeit von einem Tag Prüfkörper hergestellt und deren Biegefestigkeit nach dem Aushärten bestimmt. Die erhaltenen Mittelwerte sind in der Tabelle als MA14 bzw. MA30 eingetragen.

10

In die Tabelle 1 wurden weiterhin die erhaltenen Biegefestigkeitswerte aufgenommen, die sich beim Einsatz eines
Harzes ergeben, das kein Silan untergemischt enthält sowie bei Harzen, die \*Aminopropyl-äthoxysilan unterge-

15 mischt enthalten. Diese Werte dienen zu Vergleichszwecken (Beispiele 1 und 2).

Ein Maß für die Lagerbeständigkeit ist die Festigkeitsabnahme (in %) der Prüfkörper, bezogen auf die Lagerzeit des
20 Bindemittels. Ein weiteres Maß für die Lagerbeständigkeit
ist die Festigkeitssteigerung in %, die gegenüber einem
Harz erhalten wird, das kein Silan enthält, wobei hier nur
ein Vergleich der Werte nach einer Lagerzeit der Harze von
30 Tagen von Interesse ist.

25

...

## 1 Beispiele 7 - 11:

In analoger Weise wie in den Beispielen 1 - 6 wurde ein kalthärtbares Phenolharz mit einem Phenol-Formaldehyd-

5 verhältnis von 1: 1,6 und einem Alkaligehalt von 0,9 % (pH = 7,9) mit den in der Tabelle 2 genannten Silanen in Mengen von jeweils 0,2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtharz, vermischt. Die Gemische wurden bei Temperaturen zwischen 20 und 26°C gelagert.

10

Nach einer Lagerzeit von jeweils 1 Tag, bzw. 14, bzw. 30 Tagen wurden Proben analog den Beispielen 1 - 6 zu Prüf-körpern verarbeitet und deren Biegefestigkeit, wie in den Beispielen 1 - 5 angegeben, gemessen und gemittelt. Die

15 Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 angegeben. Die Beispiele 7 und 8 sind Vergleichsbeispiele.

20

25

30

	<del></del>					0006973
·	7	- 2	. 9	00	7	Bei- spiele
*) = Zunai	HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N CH <sub>3</sub> C	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		e]e
hme	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(	и(сн <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -si сн <sub>3</sub> сн	3NH(CH <sub>2</sub> )3-	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	i	Silan
	OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
	8 22			15,2	5,8	Biego Biego (1
• .	<u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>	19,0	14,6	9,7	5,5	Tabelle  Tabelle  Biegefestigkeiten (kp/cm²)  A1 Ma14 Ma30
	12,9	19,1	7,4,7	9,7	5,3	11- 1 1 e %eiten MA30
	(40,2*)	6,9	21,9	36,2	5,2	Pestigl
		(0,5*)	3,4	0	3,6	2 Festigkeitsabnahme zwischen 1.u.14. 14.u.30. 1
	(57,3*)	4	24,6	36,2	8,6	hme (%)
	143	260	166	83	ı	Steigerung gegenüber Beispiel 7
	33	97	45			rung (%) ber el 8 MA30
	*) = Zunahme	$HN(CH_2)_2N-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 8,2 11,5 12,9 (40,2*) (12,2*) (57,3*) 143 $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$	$H_2N(CH_2)_3N(CH_2)_3 - Si(OCH_3)_2$ 20,4 19,0 19,1 6,9 (0,5*) 6,4 260 $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $(CH_2)_2N - (CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 8,2 11,5 12,9 (40,2*) (12,2*) (57,3*) 143 $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$ $CH_3$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 15,2 9,7 9,7 36,2 0 36,2 83 H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 18,7 14,6 14,1 21,9 3,4 24,6 166 CH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 20,4 19,0 19,1 6,9 (0,5*) 6,4 260 CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 8,2 11,5 12,9 (40,2*) (12,2*) (57,3*) 143 CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

### 1 Beispiele 12 - 16:

Es wurden jeweils 0,2 Gew.-Teile der in Tabelle 3 genannten Silane mit einem handelsüblichen Phenolharz (Molver-5 hältnis Phenol: Formaldehyd = 1: 1,4) vermischt, dessen Alkaligehalt 1,5 % (pH = 8,5), betrug. Dem Harz wurden nach Abdestillieren des Wassers noch 5 Gew.-% Phenol, bezogen auf die Gesamtharzmenge, beigemischt. Die erhaltenen Mischungen wurden bei Temperaturen zwischen 20° und 24°C 10 im Labor insgesamt 30 Tage gelagert. Nach einer Lagerzeit von jeweils einem, bzw. 14, bzw. 30 Tagen wurden Proben des Harzes in der bei Beispielen 1 - 6 beschriebenen Art zu Prüfstäben verarbeitet, deren Biegefestigkeit, wie dort beschrieben, ermittelt und gemittelt wurde. Ergebnisse 15 der Messungen sind in Tabelle 3 angegeben. Die Beispiele

12 und 13 sind Messungen zu Vergleichszwecken.

<b>j</b>			<del></del>	<del></del>		000697.
	<u> </u>	<u>م</u> 7	14	73	2	Bei- spiele
1 5	$\frac{H_2N(CH_2)_3}{CH_3} \frac{N-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2}{CH_3}$	HN-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	HN -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	I	ele
	15,8	16,2	13,8	14,6	. 6	Biego (1
15	15,9	้ง วั	12,7	8,0	5,6	4 4 1 6
20	15,1	15,0	11,7	7,6	5,0	- 13 - a b e l l e l'estigkeiten b/cm²) MA14 MA30
	0	6 N	7,9	45,2	9,7	Festigk zw 1.u.14.
25	5,0	, ,	7,8	5,0	10,7	Festigkeitsabnahme (%) zwischen 1.u.14. 14.u.30. 1.u.3 Tag Tag Tag
30	4,4	7,4	15,2	47,9	19,4	hme (%)
	202	200	134	52	ı	Steige gegenü Beispi 12 MA30
35	99	27	ţ	ı	· <b>I</b>	Steigerung (%) gegenüber Beispiel 12 13 MA30 MA30

# 1 Beispiel 17:

Es wurden 0,2 Gew.-Teile N-Methyl- y-aminopropxyltrimethoxysilan einem warmhärtbaren modifizierten Phenolharz un-

- 5 tergemischt, das entsprechend dem Verfahren der DE-PS
  18 15 897 hergestellt wurde und einen pH-Wert von 7,5 hatte. Das silanhaltige Harz wurde 39 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach Lagerung von einem Tag bzw. nach 13 und
  39 Tagen wurden aus dem Harz Prüfkörper folgendermaßen
- 10 hergestellt:

In einem Mischer wurden 100 Gew.-Teile Halterner Sand H 32 vorgelegt und mit 16 Vol.-Teilen, bezogen auf Harz, einer handelsüblichen wäßrigen Härterlösung auf Basis von

- 15 NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub>/ Harnstoff/Sulfitablauge versetzt. Nach Untermischen der Härterlösung wurden dem Sand 1,2 Gew.-Teile, bezogen auf Sand, o.g. Harzes untergemischt. Nach einer Mischzeit von etwa 4 Minuten lag ein homogenes Gemisch vor Dieses Harz/Sand-Gemisch wurde auf einer Kernschieß-
- 20 maschine bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 7 bar zu Prüfstäben verschossen. Nach Verweilzeiten (Härtungszeiten) von 10 bzw. 15 bzw. 30 bzw. 60 sec in der Kernschießmaschine wurde die erhaltenen Prüfkörper der Form entnommen und ihre Biegefestigkeit (heiß) direkt
- 25 gemessen (Heißbiegefestigkeit). Außerdem wurden Prüfstäbe der verschiedenen Härtungszeiten drei Stunden zugluftfrei gelagert und danach deren Biegefestigkeit (kalt) gemessen.
- Die Werte nach den verschiedenen Härtungszeiten wurden wiederum gemittelt und sind in der Tabelle 4 angegeben (Probe A). Zum Vergleich dient ein Harz (Probe B), das X-Aminopropyltriäthoxysilan als Haftvermittler in den gleichen Mengen untergemischt enthielt und auf die gleiche Weise verarbeitet wurde.

## Tabelle 4

	Lagerzeit des Harzes		Biegefe heiß	stigkeit (k	(kp/cm <sup>2</sup> ) kalt		
<u>د</u> .		•	A ·	В	<b>A</b> ·	В	
	1		19,3	17,0	<b>37,</b> 5	34,6	
	12	•	15,7	14,3	35,8	31,9	
	39		12,6	11,8	31,8	27,7	

10 Die Versuche zeigen, daß auch in wärmehärtbaren Harzen alkylsubstituierte Aminosilane eine bessere Lagerfähigkeit besitzen als unsubstituierte Aminosilane. Die Verbesserung zeigt sich darin, daß mit den erfindungsgenäßen Harzen nach einer Lagerzeit von etwa 6 Wochen Verbundkörper her-

15 gestellt werden können, deren Biegefestigkeit um etwa 15 % besser ist als diejenige von Verbundkörpern, die mit einem bekannten Harz nach dessen Lagerung während 6 Wochen erhalten wurden.

#### - 1 - 0Z 78057 Dr.Sk/Hs.

### 1 Patentansprüche:

- 1. Bindemittel für anorganisch oxydische Materialien auf der Basis von duroplastischen Harzen, deren Haftungsvermögen durch Aminosilane verbessert ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie solche Aminosilane enthalten, die am Stickstoff- und/
- 10 2. Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aminosilane solche der Formel

oder am Si-Atom zusätzlich alkyliert sind.

- enthalten, wobei n = 1 3, m = 0 oder 1, p = 0 oder 1 sein kann R für einen  $C_1 C_3$  Alkylrest steht.
  - 3. Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aminosilane solche der Formel

$$R NH-(CH_2)_p N H_{1-m}-(CH_2)_n-Si (OR)_{3-m}$$
 $R_m R_m$ 

enthalten, wobei n = 1 - 3, r = 0 oder 1, p = 2 oder 3 sein können und R für einen  $C_1 - C_3$ -Alkylrest steht.

30

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeidung

EP 79 101 054.9

	EINSCHL	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>2</sup> )		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumer maßgeblichen Teile	nts mit Angabe, soweit erforderlich, der	betrifft Anspruch	The state of the s
х	DE - A - 2 430	951 (DOW CORNING LTD.)	1-3	B 22 C 1/00
	* Ansprüche 1 b:	is 3;		B 22 C 1/20
	Seite 2, Zeile	en 1 bis 14 *		B 22 C 1/22
	& GB - A - 1 462	2 366	[ [	C 08 G 8/10
		-		
A	DE - A - 2 254 1  * Anspruch 1 *	117 (DYNAMIT NOBEL)	1	
A	DF - A - 2 205 /	27 (500) 000		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
	CO.)	37 (THE QUAKER OATS	1	
	* Anspruch 2 *			B 22 C 1/20 B 22 C 1/22
A	GB - A - 1 143 3  REFINING COMPA  * Anspruch 3 *	51 (ASHLAND OIL AND NY)	1	
	- F			
				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung
				A: technologischer Hintergrund     O: nichtschriftliche Offenbarung     P: Zwischenliteratur
				T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsatze E: kollidierende Anmeldung
				D: in der Anmeidung angeführtes Dokument L: aus andern Grunden angeführtes Dokument
$\lambda$	Der vorliegende Recherchent	l l	&: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument	
Recherche	nort Berlin	Pruter	GOLDSCHMIDT	