

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 635 541 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94107829.7**

51 Int. Cl.⁸: **C08K 5/54, B22C 1/22**

22 Anmeldetag: **20.05.94**

30 Priorität: **21.07.93 DE 4324384**

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.95 Patentblatt 95/04

D-45764 Marl (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

72 Erfinder: **Peeters, Hermann, Dr.**

**Farnweg 60
D-53721 Siegburg (DE)**

Erfinder: **Matthes, Reinhard, Dr.**
**Froschpfad 8 a
D-51427 Bergisch Gladbach (DE)**

54 **Haftvermittler für Ester-härtende Harzbindemittel für die Giessereiindustrie.**

57 Als Haftvermittler für Ester-härtende Harzbindemittel für die Gießereiindustrie werden organofunktionelle Silane vorgeschlagen. Es werden epoxyfunktionelle Silane oder Gemische aus epoxyfunktionellen Silanen und Alkylsilanen eingesetzt.

EP 0 635 541 A1

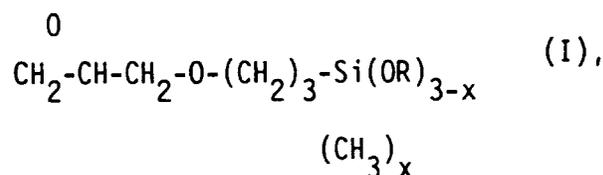
Die Erfindung betrifft die Verwendung von organofunktionellen Silanen als Haftvermittler für Ester-härtende Harzbindemittel für die Gießereiindustrie sowie Harzbindemittel, die solche Haftvermittler enthalten.

Es ist bekannt, Kunstharze als Bindemittel für anorganisch-oxidische Materialien, wie z.B. Sand zur Herstellung von Gießereikörpern, einzusetzen. Eine große Bedeutung haben kalthärtende Harzsysteme auf Basis von z.B. Phenolharzen, Furanharzen oder 2-Komponenten-Polyurethanharzen. Ein seit einigen Jahren eingeführtes Harzsystem ist ein Alkali-Phenol-Formaldehyd-Binder, der durch einen Ester als Begasungsmittel oder als Flüssigkeit zur Härtung gebracht wird. Diese Gießereiharzsysteme sind z.B. in der EP-A1-0085512 und der EP-A1-0086615 beschrieben. Ein solches Harzsystem wird als Ester-härtendes Harz bezeichnet.

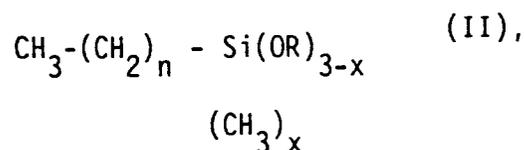
Es ist weiterhin bekannt, daß ausgewählte organofunktionelle Silane die Haftung von Harzen zu anorganisch-oxidischen Materialien verbessern (siehe DE-A1-28 29 669). In den genannten europäischen Patentanmeldungen ist offenbart, daß Aminoalkyltrialkoxysilane, z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan, als Zusatz zu Ester-härtenden Harzen die Haftung verbessern.

Es bestand das Problem, daß für viele Anwendungen die Haftung zwischen dem Harzbindemittel und dem anorganisch-oxidischen Material nur gering und infolgedessen die Festigkeit der daraus hergestellten Formkörper (Kerne oder Schalen, insbesondere von Gießereiformen) unbefriedigend war. Bei der Lösung des Problems war zu beachten, daß die Ester-härtenden Harze wäßrige, hochalkalische Systeme mit einem pH-Wert von mehr als 12 sind. Mit Ausnahme von aminofunktionellen Silanen sind organofunktionelle Silane im wäßrig-alkalischen Medium nicht stabil und kondensieren sehr schnell nach Hydrolyse zu Polysiloxanen (Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 1968; Plueddemann, Silane coupling agents, Plenum, New York, 1982).

Das Problem wurde durch die Verwendung von Silanen der allgemeinen Formel I



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest und x 0 oder 1 bedeuten, oder einer Zubereitung aus einem Silan der allgemeinen Formel I mit einem Alkylsilan der allgemeinen Formel II



in der R und x dieselbe Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I haben und n einen Wert von 1 bis 17 bedeutet,

als Haftvermittler für Ester-härtende Harzbindemittel für die Gießereiindustrie gelöst.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Silane sind in den Ester-härtenden Harzen über einen technisch ausreichenden Zeitraum stabil und bewirken eine wesentlich höhere Festigkeit der mittels der Harze hergestellten Formkörper als aminofunktionelle Silane.

Die epoxyfunktionellen Silane der allgemeinen Formel I und die Alkylsilane der allgemeinen Formel II sind bekannte Verbindungen und werden z.B. als Haftvermittler in nichtwäßrigen Harzsystemen oder für Beschichtungen aus verdünnter organischer oder wäßriger Lösung, bei einem pH-Wert von maximal 7, großtechnisch eingesetzt. Beispiele solcher Verbindungen sind:

- I 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan
- 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan
- 3-Glycidyloxypropyltri-n-propoxysilan
- 3-Glycidyloxypropyltri-iso-propoxysilan

3-Glycidylxypropyl-methyl-dimethoxysilan

3-Glycidylxypropyl-methyl-diethoxysilan

II Methyltri(m)ethoxysilan

Ethyltri(m)ethoxysilan

5 n-Propyltri(m)ethoxysilan

n-Propylmethyldimethoxysilan

iso-Butyltri(m)ethoxysilan

Octyltriethoxysilan

Octadecyltrimethoxysilan

10 Die Silane der allgemeinen Formel I und die Zubereitungen aus Silanen der allgemeinen Formeln I und II werden dem Ester-härtenden Harz nach dessen Herstellung bei einer Temperatur von 0 bis 40 °C, vorzugsweise von weniger als 30 °C, zugesetzt. Die Zugabemenge beträgt 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 Gew.-%. Die haftvermittelnde Wirkung und die Stabilität der erfindungsgemäß verwendeten Silane in den hochalkalischen, wäßrigen Systemen sind überraschend. So erfolgt bei Zugabe von 0,5 Gew.-
15 Teilen 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan zu 99,5 Gew.-Teilen Wasser mit dem pH-Wert 11 innerhalb von weniger als 5 Minuten Bildung eines wasserunlöslichen Feststoffs durch Hydrolyse des Silans und sofort anschließende Kondensation zu Polysiloxanen, die als Haftvermittler unwirksam sind. Die erfindungsgemäß eingesetzten Silane sind in den wäßrigen Alkali-Phenol-Formaldehyd-Harz-Lösungen mit einem pH-Wert von ca. 11 bis 12 während des üblichen Gebrauchszeitraums von 3 Monaten stabil und zeigen eine
20 ausgezeichnete haftvermittelnde Wirkung. Die Silane werden als reines epoxyfunktionelles Silan vom Typ I oder als Zubereitung mit einem Alkylsilan eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von I zu II etwa 1 : 2 bis 10 : 1 beträgt. Besonders geeignet sind die epoxyfunktionellen Silane mit Alkoxygruppen, welche mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten, wie die Triethoxysilane und Tripropoxysilane.

Als Härtungsmittel für die Ester-härtenden Harze werden bei der Gashärtung niedrig siedende und
25 leicht hydrolysierbare Ester, insbesondere Ameisensäuremethylester, eingesetzt, die Begasungszeit beträgt wenige Sekunden. Als Flüssighärter werden insbesondere Ester der Essigsäure mit Polyalkoholen, wie Ethylenglykol oder Glycerin, verwendet. Die Härtermenge des Flüssighärters beträgt ca. 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Harz. Die Harzmenge beträgt üblicherweise 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf den Sand.

30 Die Erfindung wird nachstehend anhand der Beispiele beschrieben. Das darin genannte Harz 1 ist ein wäßrig-alkalisches Phenol-Formaldehyd-Polymeres mit einer Viskosität von 190 cP bei 25 °C, einem pH-Wert von 12,2 und einer Dichte von 1,29 g/cm³ bei 20 °C. Harz 2 ist ein wäßrig-alkalisches Phenol-Formaldehyd-Polymeres mit einer Viskosität von 160 cP bei 25 °C einem pH-Wert von 12,5 und einer Dichte von 1,22 g/cm³ bei 20 °C.

35

Beispiel 1 (Gashärtung)

2 kg Quarzsand H 31 werden in einem Planetenmischer vorgelegt und mit 25 g Harz 1, dem das Silan zu unterschiedlichen Zeiten zugefügt war, ca. 3 Minuten intensiv vermischt. Die Verarbeitung der fertigen
40 Mischung erfolgte innerhalb von 30 Minuten durch Einbringen in eine spezielle +GF+-Form und Verdichtung durch dreimaliges Rammen. Die +GF+-Form besteht aus einem Stahlkörper der Maße 22 x 22 x 170 mm³ mit 4 eingearbeiteten Bodensieben und einer Gaszuführung im fest aufsitzenden Deckel. Es wird 30 Sekunden mit Methylformiat, das von einem Stickstoff-Gasstrom getragen wird, begast und 1 Minute mit Stickstoff gespült. Dann wird entformt, nach unterschiedlichen Lagerzeiten der Prüfkörper bei Normalbedingungen (50% relative Luftfeuchtigkeit, 23 °C, NB) die Biegefestigkeit anhand von 3 Prüfkörpern in einem
45 +GF+-Biegeprüfgerät bestimmt und der Durchschnittswert ermittelt. Die Streubreite der Einzelwerte ist sehr gering.

50

55

Tabelle 1

(Harz 1)						
5	Beispiel	Silan	Silanmenge [Gew.-%]	Lagerzeit Silan/Harz-Mischung [Tage]	Biegefestigkeit [N/cm ²] nach	
					1 Std.	24 Std.
10	1A1	kein Silan	-		10	10
	1B1	3-Aminopropyltriethoxysilan	0,25	1	85	100
	1C1	3-Aminopropyltriethoxysilan, technische Qualität	0,25	1	85	95
15	1D1	wäßriges Aminosilanhydrolysat, alkoholfrei (DYNASYLAN 1151/HÜLS AG)	0,25	1	70	95
	1E1	3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan	0,25	1	90	110
20	1A2	kein Silan	-		10	10
	1B2	3-Aminopropyltriethoxysilan	0,25	40	60	90
	1C2	3-Aminopropyltriethoxysilan, technische Qualität	0,25	40	70	85
	1D2	wäßriges Aminosilanhydrolysat, alkoholfrei (DYNASYLAN 1151/HÜLS AG)	0,25	40	65	85
	1E2	3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan	0,25	40	85	110

25 Die Versuchsergebnisse belegen die haftverbessernde Wirkung des epoxyfunktionellen Silans 3-Glycidylxytrimethoxysilan im Vergleich zu den gemäß dem Stand der Technik eingesetzten Aminosilanen, insbesondere nach längerer Lagerzeit des Silans im Harz.

30 Beispiel 2 (Flüssigesterhärtung)

35 2 kg Quarzsand H 31 werden in einem Planetenmischer vorgelegt und mit 40 g Harz 2, dem 0,12 g Silan zu unterschiedlichen Zeiten zugefügt war, ca. 3 Minuten intensiv vermischt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 8 g Glycerintriacetat und nochmaliges Mischen für einen Zeitraum von 3 Minuten. Die weitere Verarbeitung erfolgt innerhalb von 30 Minuten. Die feuchte Sandmischung wird in eine 10-fach-Form aus Holz mit den Maßen für die Probekörper von 22 x 22 x 170 mm³ gegeben und durch 10 Aufschläge auf einem Schlaggerät verdichtet. Anschließend wird die überstehende Mischung abgezogen. Nach ca. 60 Minuten werden die teilgehärteten Stäbe entformt. Die Messung der Biegefestigkeit erfolgt nach unterschiedlichen Lagerzeiten der Prüfkörper bei Normalbedingungen (50% relative Luftfeuchtigkeit, 23 °C, NB) bzw. nach 24 Stunden Lagerung der Prüfkörper bei Normalbedingungen und anschließender Lagerung von 40 3 Tagen bei 95% relativer Luftfeuchtigkeit und 23 °C (LF) anhand von 3 Prüfkörpern in einem +GF+-Biegeformgerät. Angegeben ist der Durchschnittswert, wobei die Streubreite der Einzelwerte sehr gering ist.

45

50

55

Tabelle 2 (Harz 2)

Beispiel	Silan	Lagerzeit Silan/Harz - Mischung [Tage]	Lagerbe- dingung der Prüf- körper	Biegefestigkeit [N/cm ²]		
				nach 2 h	4 h	24 h
2A1	kein Silan	-	NB	10	10	20
2B1	3-Aminopropyltriethoxysilan, technische Qualität	1	NB	100	120	170
2C1	3-Aminopropyltriethoxysilan,	1	NB	120	130	180
2D1	3-Glycidyoxypropyltrimethoxy- silan	1	NB	120	170	195
2E1	Zubereitung aus 3-Glycidyl- oxypropyltrimethoxysilan und Isobutyltrimethoxysilan im Gewichtsverhältnis 3 : 1	1	NB	110	140	195
2F1	3-Glycidyoxypropyltri- ethoxysilan	1	NB	125	185	225
=====						
2A2	kein Silan	-				0
2B2	3-Aminopropyltriethoxysilan technische Qualität	70	NB			30
2D2	3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan	70	NB			105
2F2	3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan	70	NB			145
=====						
				24 h NB + 3 Tage LF		
2A3	Kein Silan	-	LF			0
2B3	3-Aminopropyltriethoxysilan, technische Qualität	2	LF			160
2C3	3-Aminopropyltriethoxysilan	2	LF			165
2D3	3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan	2	LF			185
2E3	Zubereitung aus 3-Glycidyoxypropyl- trimethoxysilan und Isobutyltrimeth- oxysilan im Gewichtsverhältnis 3 : 1	2	LF			185
2F3	3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan	2	LF			210

Die Versuchsergebnisse belegen die haftverbessernde Wirkung der epoxyfunktionellen Silane, insbesondere von 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan, im Vergleich zu den gemäß dem Stand der Technik eingesetzten Aminosilanen, insbesondere nach längerer Lagerzeit des Silans im Harz und bei hoher Feuchtigkeitsbelastung.

Patentansprüche

1. Verwendung von Silanen der allgemeinen Formel I



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94107829.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
X	<u>US - A - 5 089 540</u> (ARMBRUSTER et al.) * Spalte 4, Zeilen 26-57; Spalte 10, Zeile 19 - Spalte 11, Zeile 27; Ansprüche * --	1,2	C 08 K 5/54 B 22 C 1/22
X	<u>US - A - 5 169 880</u> (YOSHIDA et al.) * Spalte 2, Zeilen 7-50; Spalte 3, Zeilen 61-66; Ansprüche * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 K B 22 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-08-1994	Prüfer TENGLER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			