

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C08G 18/54

B22C 1/22

(45) 공고일자 1993년07월24일

(11) 공고번호 특 1993-0006917

(21) 출원번호

특 1985-0007307

(65) 공개번호

특 1986-0003284

(22) 출원일자

1985년10월04일

(43) 공개일자

1986년05월23일

(30) 우선권주장

660170 1984년10월12일 미국(US)

(71) 출원인

애크미 레진 코오포레이션 풀 아아르 보우보우 쥬니어

미합중국 이리노이주 포리스트 파아크시 써클 아바뉴 1401

(72) 발명자

로버트 에이 레이타

미합중국 이리노이주 60515 웃드릿지시 크랩트리 아바뉴 2533

에두아르도 고메즈

미합중국 이리노이주 60639 시카고시 노오스 몬티셀로 6330

(74) 대리인

차윤근, 차순영

심사관 : 강석주 (책자공보 제3351호)**(54) 알록시 변형 폐놀계 레졸 수지의 제법 및 수지를 사용한 주물용 코아나 형의 제법****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

알록시 변형 폐놀계 레졸 수지의 제법 및 수지를 사용한 주물용 코아나 형의 제법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 결합제 조성물, 결합제와 응집물질(aggregate material)을 함유하는 성형용 조성물, 성형용 조성물로부터 만들어지는 코아(cores)나 형(型) 및 이들을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 주물용 결합제 조성물, 주물용 결합제와 응집물질을 포함하는 성형용 조성물 및 이들로부터 만들어지는 주물용 코아 또는 형에 관한 것이며, 이들의 제조방법도 포함한다.

주물용 코아와 형에 대한 결합제나 결합제 시스템은 잘 알려져 있다. 주조 기술분야에서, 금속 주물은 만들기 위한 코아 또는 형은 응집물질, 예컨대 모래(sand) 및 결합제나 결합제 시스템의 결합량을 훌륭한 물질로부터 보통 제조된다. 전형적으로, 응집물질과 결합제를 혼합시킨 후, 결과 생성된 혼합물을 주입하거나(rammed) 취입(吹入 : blown)시키거나 그렇지 않으면 원하는 모양이나 형태로 형성시킨 다음, 촉매 및/ 또는 열을 사용하여 고형의 경화 상태로 경화시킨다.

주물용 형과 코아의 생산에 사용되는 수지 결합제류는 종종 고온에서 경화시켜 주조에서 요구되는 급속-경화 과정을 이룩할 수 있다. 그러나, 최근 몇년동안, 수지 결합제가 저온에서 경화될 수 있도록 개발되어, 고 에너지를 요구하고 종종 불필요한 매연을 초래케하였던 고온경화 조작의 필요를 제거하게 되었다.

수지 결합제를 경화하기 위하여 가열을 요구하지 않는 일련의 공정을 "콜드-박스(cold-box)"고정이라 한다. 이 공정에서는 결합제 성분이 모래와 같은 응집 물질위에 피복되며, 이 물질을 원하는 모양의 상자안으로 취입된다. 결합제의 경화는 성형된 수지-피복 물질을 통하여 주위 온도에서 기상 촉매를 통과시킴으로써 진행된다. 이 제법에서 결합제 성분은 보통 폴리히드록시 성분과 폴리이소시아네이트 성분으로 구성된다. 이 성분들은 기상 아민 촉매 존재하에서 경화되어 폴리우레탄을 형성한다.

경화하기 위하여 가스공급이나 가열 과정을 요하지 않는 다른 일련의 결합제 시스템은 "노-베이크(no-bake)" 시스템으로서 공지되어 있다. 이 "노-베이크" 시스템들도 또한 폴리히드록시 성분과 폴리이소시아네이트 성분으로 피복된 모래와 같은 응집물질을 종종 사용한다. 이 경우, 보통 피복 모래는 대기상태나 코아상자 속으로 들어가기 직전에 액상 3급 아민 촉매와 혼합해주며, 이 물질을 주위 온도나 또는 약간 더 높은 온도에서 경화시킨다.

"콜드-박스" 또는 "노-베이크" 공정에 따라 가공될 수 있는 수지 결합제 시스템의 개발로 인해 유용한 시스템들을 공급할 수 있었지만, 우레탄 결합제로 된 이러한 시스템들은 여전히 어떤 결정이 노출되고 있다. 예를 들어, 이러한 결합제로 만들어진 코아와 형은 상대적으로 낮은 열간 강도(烈間強度)를 갖는다. 열간 강도가 낮으면 주물용 코아와 형에서 반점, 부식 및 침식과 같은 주형 결정이 발생하기 쉽다. 이러한 결정은 어떤 철과 강 주조용도에서 우레탄 결합제를 포함한 시스템의 사용을

제한하게 된다. 이같은 주형 결점을 감소시킨다면 주조에 있어서 상당히 가치있는 일이 될 것이다.

이제, 본 발명에 의하여, "노-베이크"와 "콜드-박스"공정에서 어떤 변형된 폴리하이드록시 성분을 사용하여 이 결점을 극복하고 코아와 형이 더큰 열간 강도를 가질 수 있음이 밝혀졌다.

본 발명에 의하면 폴리하이드록시 성분이 6개의 폐놀 핵마다 최소한 하나의 알콕시 메틸렌기를 함유하는 알콕시변형 폐놀 레졸 수지로 필수적으로 구성되며 이때, 상기한 수지의 폐놀 핵과 결합하고 있는 우세한 브릿지(bridge)가 오르토-오르토 벤질 에테르 브릿지인 것을 특징으로 하는 폴리하이드록시 성분, 20이상의 관능자를 갖는 이소시아네이트 성분, 및 폴리하이드록시 성분과 이소시아네이트 성분 사이의 반응을 실질적으로 완전히 촉매 작용할 수 있는 충분한 촉매로 구성되는 결합제 조성물이 제공된다.

또, 본 발명에 의하면, 폴리하이드록시 성분이 6개의 폐놀핵마다 최소한 하나의 알콕시 메틸렌기를 함유하는 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지로 필수적으로 구성되며 이때, 상기한 수지의 폐놀 핵과 결합하고 있는 우세한 브릿지가 오르토-오르토 벤질 에테르 브릿지인 것을 특징으로 하는, 폴리하이드록시 성분, 20이상의 관능자를 가지는 이소시아네이트 성분 및 폴리하이드록시 성분과 이소시아네이트 성분 사이의 반응을 실질적으로 완전히 촉매작용할 수 있는 충분한 촉매로 구성되는 결합제 조성물과 주물사와 같은 응집물질로 구성되는 성형용 조성물이 제공된다.

마지막으로 본 발명에 의하면, 주물사류 같은 응집물질과, 폴리하이드록시 성분, 2개 이상의 관능자를 가지는 이소시아네이트 성분 및 폴리하이드록시 성분과 이소시아네이트 성분 사이의 반응을 실질적으로 완전히 촉매 작용할 수 있는 충분한 촉매로 구성되는 결합제 조성물(폴리하이드록시 성분이 6개의 폐놀 핵마다 최소한 하나의 알콕시 메틸렌기를 함유하는 알콕시변형 폐놀 레졸 수지로 필수적으로 구성되며 이때, 상기한 수지의 폐놀 핵과 결합하고 있는 우세한 브릿지는 오르토-오르토 벤질 에테르 브릿지인 것을 특징으로함)의 결합량을 혼합하여 주는 것으로 구성되는 주물용 코아나 형을 제조하는 방법도 제공된다.

본 발명의 실시에서 사용된 폴리하이드록시 성분은 알콕시변형 폐놀 레졸 수지이다. 이 수지는 2가의 금속 이온 촉매 존재하에서 알데하يد, 폐놀 및 저급 일가 지방족 알콜의 혼합물을 가열함으로써 생성될 수 있다.

대신에, 알콕시변형 레졸 수지는 2-단계 공정에 의해 제조될 수 있다. 변형되지 않은 폐놀 레졸 수지는 촉매 존재하에서 알데하يد와 폐놀을 가열함으로써 제조된다. 다음 이 수지는 약 6.5이하의 pH에서 저급 일가 지방족 알콜을 가열한 다음 탈수시켜 알콜과의 반응에서 생성된 물을 제거함으로써 변형된다.

본 발명의 실시에서 사용된 알콕시 변형 폐놀 수지를 생성하기 위한 바람직한 방법은 폐놀, 지방족 알콜 및 수성 포름알데하يد를 2가 금속이온 촉매 존재하의 높은 온도에서 반응시키는 것이다. 과량의 물은 감압하에서 증발시켜 제거한다. 원한다면, 탈수 생성물은 생성물의 점도를 증가시키기 위하여 높은 온도의 진공하에서 유지될 수도 있다. 결과 생성된 수지는 충분한 용매로써 희석시켜 원하는 점도를 갖는 생성물을 얻는다.

본 발명의 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지를 제조하기에 적절한 폐놀은 보통 폐놀 수지의 생성에 이용될 수 있는 임의의 폐놀류이며 치환되지 않은 폐놀 그 자체 뿐 아니라 치환된 폐놀도 포함된다. 이 치환체의 성질은 상당히 변화가 심하며 대표적인 치환폐놀류에는 알킬-치환폐놀, 아릴-치환폐놀, 사이클로알킬-치환폐놀, 알콕시-치환폐놀, 아릴옥시-치환폐놀 및 할로겐-치환 폐놀이 있다. 적절한 대표적인 구체적 폐놀에는 폐놀자체를 포함하여 o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3,5-크렌실올, 3,4-크실렌올, 3,4,5-트리메틸 폐놀, 3-에틸폐놀, 3,5-디에틸 폐놀, p-부틸폐놀, 3,5-디부틸폐놀, p-아밀폐놀, p-사이클로 헥실 폐놀, p-옥틸 폐놀, 3,5-디사이클로헥실 폐놀, p-페닐폐놀, p-크로릴 폐놀, 3,5-디메톡시 폐놀, 3,4,5-트리메톡시폐놀, p-에톡시 폐놀, p-부톡시 폐놀, 3-메틸-4-메톡시폐놀, 및 p-페녹시 폐놀이 포함된다. 바람직한 폐놀 화합물은 폐놀 그 자체이다.

본 발명에 인용된 알콕시변형 폐놀 레졸 수지 생성에 사용된 알데하يد도 역시 상당히 변화할 수 있다. 적절한 알데하يد는 포름알데하يد, 아세트알데하يد, 프리피온알데하يد 및 벤즈알데하يد와 같은, 폐놀수지의 생성에 사용된 전술한 임의의 알데하يد를 포함한다. 일반적으로 사용되는 알데하يد는 탄소원자를 1-8개 포함된다. 가장 바람직한 알데하يد는 포름알데하يد이며, 이는 그의 수용액으로서 사용되거나 파라포름알데하드처럼 그의 고체 중합체의 하나로서 그의 비수성 형태로 사용되기도 한다.

본 발명의 액상 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지를 제조하는데 유용한 알콜은 일반적으로 탄소 원자를 1-8개 함유하는 1급과 2급 일가 지방족 알콜이다. 유용한 알콜의 예는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 헥산올이다. 메탄올이 바람직한 알콜이다.

본 발명의 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지의 제조에 유용한 금속 이온 촉매는 2가 이온인 Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca 및 Ba의 염들이다. 바람직한 촉매는 아연 아세테이트이다. 이 촉매들은 폐놀핵과 결합하는 우세한 브릿지가 일반식 $-CH_2(OCH_2)_n-$ (여기에서 n은 작은 양의 정수이다.)의 오르토-오르토 벤질 에테르 브릿지인 폐놀 레졸 수지를 생성시킨다.

폐놀 몰당 알데하يد 몰과량을 사용하여 본 발명의 레졸 수지를 만든다. 알데하يد와 폐놀의 몰비는 약 1.2 : 1-약 2.2 : 1의 범위가 바람직하다.

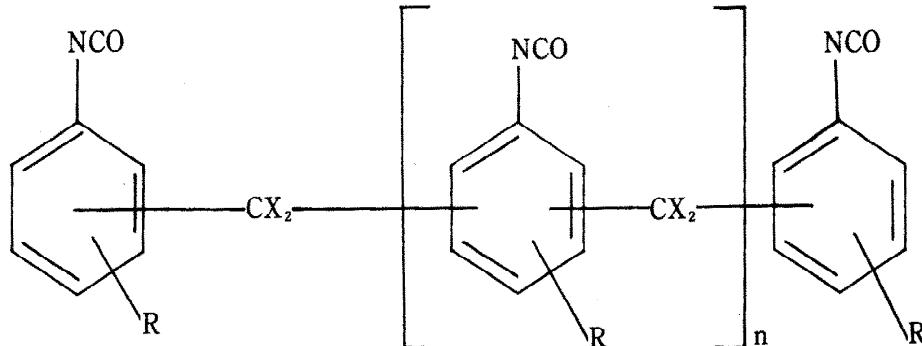
본 발명의 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지를 제조함에 있어, 액상 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지가 수지 내에 존재하는 6개의 폐놀 핵마다 최소한 알콕시 메틸렌기를 가질 수 있도록 충분한 알콜을 사용해야 한다. 알콕시 메틸렌기는 일반식 $-(CH_2O)_nR-$ 이며, 여기서 R은 사용한 알콜의 알킬기이고, n은 작은 양의 정수이다. 이 기는 수지의 폐놀하이드록실기에 대한 오르토와 파라 위치의 체환체이다.

폐놀 몰당 알콜을 약 0.25몰 이상 사용하면 대체적으로 바람직한 정도의 치환을 제공할 수 있다. 반응 혼합물 내 알콜과 폐놀의 몰비가 1 : 1 또는 이보다 클 때에는 결과 생성된 생성물은 본 발명의

공정에서 사용하기에 만족스럽지만, 알콜량이 더 많이 존재하면 페놀과 알데하이드와의 반응을 감소시키고 반응하지 않은 알콜이 상당히 존재하여 반응이 끝날무렵 증발하게 된다.

본 발명에 따른 결합제 내에 사용될 수 있는 이소시아네이트 성분은 마찬가지로 광범위하게 변화하며, 2 또는 그이상의 관능기를 갖는다. 유용한 이소시아네이트의 대표적인 것으로는 툴릴렌-2,4-이이소시아네이트, 툴릴렌-2,6-디이소시아네이트 및 이들의 혼합물, 특히 상업적으로 구입 가능한 이들의 거친 혼합물과 같은 유기 폴리이소시아네이트가 있다. 다른 전형적인 폴리이소시아네이트로는 메틸렌-비스-(4-페닐이소시아네이트), n-헥실 디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 사이클로펜틸렌-1,3-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 툴릴렌-2,4,6-트리이소시아네이트 및 트리페닐메탄-4, 4', 4"-트리이소시아네이트가 있다.

고(Higher) 이소시아네이트는 (1) 디이소시아네이트와 (2) 폴리올 또는 폴리아민 및 이들의 유사체의 액상 반응 생성물에 의해 제조된다. 또한, 이소티오시아네이트와 이소시아네이트 혼합물도 사용될 수 있다. 또한 상업적으로 구입 가능한 순수하지 못하거나 거친 폴리이소시아네이트도 고려된다. 특히 본 발명에서 사용하기에 바람직한 것은 하기 일반식을 가진 폴리아릴 폴리이소시아네이트이다



상기식에서 R은 수소, 염소, 브롬, 탄소원자 1-5개를 갖는 알킬기 및 탄소원자 1-5개를 갖는 알콕시기로 구성된 군으로부터 선택되며 ; X는 수소, 탄소원자 1-10개를 갖는 알킬기 및 페닐로 구성되는 군으로부터 선택되고 ; n은 최소한 약 1, 보통 약 1-약 3의 평균치를 갖는다. 상업적으로 구입 가능한 전형적인 이소시아네이트는 PAPI-135와 같은 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트이며, 이는 업존 캄파니 제품으로 25°C에서 약 200센티포아즈(centipoises)의 브룩필드(Brookfield)점도를 갖고 이소시아네이트 당량은 134이다.

일반적으로, 본 발명의 결합제 조성물에 사용된 폴리히드록시 성분과 이소시아네이트 성분의 량은 절대적인 것은 아니며, 광범위하게 변할 수 있다. 그러나 결합제의 적절한 경화를 위하여 최소한 이소시아네이트 성분을 충분히 존재하게 하여야 한다.

이소시아네이트 성분은 일반적으로 폴리히드록시 성분의 중량을 기준으로 약 15중량 %-약 400중량 %의 범위내에서 사용되어야 하며, 바람직하게는 약 20-약 200중량 %의 범위가 좋다. 더군다나, 액상 이소시아네이트가 희석되지 않은 상태로 사용될 경우에는, 폴리히드록시 성분과 함께 충분한 용매가 사용되는 한, 고형의 또는 점성의 이소시아네이트가 이용될 수 있으며, 통상 유기용매와 함께 사용된다. 이런 측면에서, 이소시아네이트 성분은 용매의 80중량 %까지 포함하는 것이 좋다.

나아가서, 본 발명에 따라, 원하는 점도의 성분용매 혼합물을 만들기 위하여 그리고 응집률질을 성분들로 피복하는 것과 같은 동일 용도를 편리하게 하기 위하여 폴리히드록시와 이소시아네이트 성분 모두를 실제적인 문제로서, 용매내에 용해시켜야 함은 물론이다. 이러한 측면에서, 약 1000센티포아즈 이하, 바람직하게는 약 300센티포아즈 미만의 브룩필드 점도를 갖는 성분용액을 만들기 위해 충분한 용매를 사용해야 한다. 보다 구체적으로 용매의 전량이 상당히 변화할 수 있는 반면, 폴리히드록시 성분의 전체 중량을 기준으로 약 5-약 70중량 % 범위로, 바람직하게는 약 20-약 60중량 %의 범위로 본 발명의 조성물 내에 용매가 존재한다.

본 발명의 실시에 사용된 용매는 통상 탄화수소와 유기에스테르 같은 극성 유기용매의 혼합물이다.

적절한 대표적인 탄화수소 용매는 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 고비점 방향족 탄화수소 혼합물, 중질 방향족 나프타와 그 유사체 같은 방향족 탄화수소이다. 인화점이 38°C 이상인 탄화수소 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 나타낸 바와 같이, 본 발명의 조성물은 "콜드-박스"와 "노-베이크" 두 공정에 의해 경화될 수 있다. 이 조성물은 적절한 촉매를 사용함으로써 경화된다. 페놀 수지 성분과 이소시아네이트 성분 사이의 반응을 촉매를 사용함으로써 경화된다. 페놀 수지 성분과 이소시아네이트 성분 사이의 반응을 촉매 작용하는 임의의 적절한 촉매가 사용될 때, "콜드-박스"공정에서 사용되는 촉매는 일반적으로 휘발성 촉매라는 사실을 알아야 한다. 한편, "노-베이크"공정에서는, 액체 촉매가 통상 사용된다. 게다가 "콜드-박스"나 "노-베이크" 어떤 공정을 사용한다 하더라도 최소한의 충분한 촉매를 사용하여 폴리히드록시 성분과 이소시아네이트 성분의 실질적으로 완전한 반응을 야기 시킨다.

"콜드-박스" 공정에 의해 본 발명의 조성물을 경화할 때 사용하는 바람직한 대표적인 촉매로는, 공기 또는 이산화탄소 같은 불활성 담체와 함께 코아 또는 형을 통하여 통과시킨 휘발성3급 아민 기체가 있다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 주위 온도에서 급속한 경과를 가져올 수 있는 대표적인 휘발성 3급 아민 촉매로는 트리메틸아민, 트리에틸아민 및 디메틸에틸아민과 그 유사체 등이 있다.

한편, "노-베이크" 공정에서 본 발명의 조성물을 사용할 때, 액체 3급 아민 촉매가 일반적으로 바람

직하게 사용된다. 성실한 염기인 대표적인 액체 3급 아민은 약 4-약11범위의 pK_a 값을 가지는 것도 포함된다.

pK_a 값은 염기의 해리상수의 음수 로그(log)값이며, 염기성 물질의 잘 알려진 염기성 척도이다. 이 숫자가 크면 클수록, 염기성은 더 약하다. 상기한 범위내에 속하는 염기는 통상 하나 이상의 질소원자를 함유하는 유기 화합물이다. 이러한 물질들중에서 바람직한 것은 고리구조에서 질소원자를 최소한 하나 함유하는 헤테로 사이클 화합물이다.

상기한 범위내의 pK_a 값을 갖는 염기의 구체적인 예에는 알킬기가 탄소원자 1-4개를 갖는 4-알킬피리딘, 이소퀴놀린, 아릴피리딘류, 예컨대 페닐피리딘류, 피리딘, 아크리딘, 2-메톡시피리딘, 피리다진, 3-클로로피리딘, 퀴놀린, N-메틸이미다졸, 4,4-디피리딘, 페닐프로필피리딘, 1-메틸벤즈이미다졸 및 1,4-티아진이 포함된다. 바람직한 적절한 촉매의 부수적인 예로서 N,N-디메틸벤질아민, 트리에틸아민, 트리벤질아민, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디메틸에탄올아민 및 트리에탄올아민과 같은 3급아민 촉매도 포함되나 이것으로 한정되는 것은 아니다.

여러가지 금속유기 화합물도 촉매로서 단독으로 또는 전술한 촉매와 결합하여 사용될 수 있다는 사실도 알아야 한다. 부가 촉매 물질로서 사용될 수 있는 유용한 금속유기 화합물의 예로는 코발트 나프테네이트, 코발트 옥토에이트, 디부틸틴 디라우레이트, 주석 옥토에이트 및 납 나프테네이트와 그 유사체가 있었다. 결합하여 사용할 때, 이러한 촉매 물질 즉, 금속 유기화합물과 아민 촉매는 서로 모든 비율로 사용될 수 있다.

게다가 "노-베이크" 공정에서 본 발명의 조성물을 이용할 때, 필요하다면 아민촉매는 전술한 탄화수소 용매와 같은 적절한 용매에 용해시킬 수 있다. 액상 아민촉매는 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 폐놀 수지 성분의 중량을 기준으로 약 0.5 중량 %-약 15중량 %의 범위내에서 통상 사용된다.

"노-베이크" 공정에서 본 발명의 결합제 조성물을 사용할 때, 경화시간은 부가촉매량에 따라 조절될 수 있다. 일반적으로, 촉매량이 증가하면, 경화시간은 감소한다. 나아가서, 경화는 조성물을 열이나 가스주입등으로 처리할 필요 없이 주위온도에서 이루어진다. 그러나, 이같은 측면에서, 통상의 주조 실시에서, 반응을 가속시키고 온도를 조절하기 위해서 종종 모래를 예열하여 모래의 온도를 약 0°C 부터 49°C까지 높게, 바람직하게는 약 24°C-38°C가 되게 올리고 그렇게해서 날마다 실질적으로 균일한 조작온도를 제공한다. 그러나 이같은 예열은 절대적인 것도 아니며, 본 발명의 실시를 행하는데 필요한 것도 아니다.

본 발명의 결합체 조성물은, 결합제 조성물을 결합하기 위하여, 석회석, 칼슘 실리케이트 및 자갈등과 같은 상당히 변화성이 있는 특별한 물질과 결합제 조성물을 혼합함으로써 사용될 수 있고, 이 혼합물을 응집형태의 구조를 형성하도록 적절한 방법으로 처리하면, 이들은 주물사용 조성물을 결합할 때 주조 기술분야에서 특별히 유용하다. 이렇게 사용될 때, 결합제와 모래의 량은 상당히 변화할 수 있으며 절대적인 것은 아니다. 한편 모든 모래입자를 실질적으로 완벽하고 균일하게 피복시키고 모래와 결합제의 균일한 혼합물을 제공하기 위하여, 결합 조성물의 최소한 결합량이 존재하여야 한다. 그래서 이 혼합물이 원하는 형태로되고 또 경화될 때, 실질적으로 균일하게 모두 경화되어서 그렇게 제조된 사형(砂型)이나 코아 같은 조형품의 취급시에 파손이나 뒤틀림을 감소시킬수 있는 견고하고 균일한 조형품을 만들 수 있다. 이러한 측면에서 본 발명에 따라, 결합제는 성형용 조성물내에 조성물 전체 중량을 기준으로 약 0.7-약 0.6중량 %의 범위내로 존재해야 한다.

본 발명의 실시에서, 주물 제조공정에서 보통 사용하는 첨가제 또한 모래피복 과정에서 조성물에 첨가될 수 있다. 이같은 첨가제에는 산화철, 진흙, 탄수화물, 칼륨 플루오로보네이트, 목재가루 등과 같은 물질이 있다.

통상 사용되는 다른 첨가제는 본 발명의 결합제 조성물에 선택적으로 사용될 수 있다. 이같은 첨가제에는, 예를 들어, 커플링(coupling)제로 알려진 유기실란이 있다. 이러한 물질을 사용하면 응집물질에 결합제의 접착력을 향상시켜줄 수 있다. 이러한 형태의 유용한 커플링제의 예로는 아미노실란, 에폭시 실란, 머캅토 실란, 히드록시 실란 및 우레이도 실란이 포함되며, 예로 γ -아미노프로필 트리메톡시실란, γ -히드록시 프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필 트리메톡시실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, γ -글리시도프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)트리메톡시실란, N- β -(아미노-에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란등이 있다.

일반적으로 본 발명에 따르면, 성형용 조성물 제조하는 공정은, 응집물질을 알콕시 변형 폐놀 레졸수지 성분 최소한의 결합량과 혼합시키는 것을 포함한다. 이 수지는 폐놀 수지 성분의 점도를 약 1000센티포아즈 이하로 감소시키기에 충분한 용매내에 용해된다. 이 용매는 탄화수소용매, 극성유기 용매 및 이들의 혼합물을 포함한다. 그 다음 20이상의 관능기를 가진 이소시아네이트 성분을 첨가하고, 계속 혼합하여 폐놀 수지와 이소시아네이트 성분으로 응집물질을 균일하게 피복시킨다. 이 혼합물을 적절한 코아 상자나 패턴내에 분배하는 것과 같은 적절한 처리를 한다. 충분한 촉매량을 첨가하여 성분들 사이의 반응을 실질적으로 완전히 촉매 작용한다. 혼합물은 경화되어 조형품을 생성한다.

성분과 응집물질을 혼합하는 순서는 절대적인 것이 아니다. 한편, 촉매는 성분들 사이에 조기(早期)반응이 일어나지 않도록 조성물의 가장 마지막 성분으로써 혼합물에 첨가되어야 한다. 나아가 실질적인 문제로서, 폐놀수지 성분은 별도로 저장할 수 있고 사용하기 직전에 용매와 함께 혼합하거나 또는 원한다면, 용매와 함께 혼합하고 사용할 때까지 저장할 수 있다는 것도 알아야 한다. 이는 또한 이소시아네이트 성분에도 해당된다. 한편 실질적인 문제로서, 폐놀 성분과 이소시아네이트 성분은 이를 사이에 어떤 가능한 조기 반응을 방지하기 위하여 사용할 때까지 서로 접촉시켜서는 안된다. 이 성분들은 적절한 혼합장치 예컨대, 연마기(muller), 연속 혼합기 리본 혼합기(ribbon blender) 및 이와 유사한 것내에서 응집 입자를 균일하게 피복하게 하기 위하여 혼합물을 계속 교반하면서 동시에 또는 차례로 응집물질과 혼합하는 것이 좋다.

그러나 보다 구체적으로 혼합물이 "콜드-박스" 절차에 따라 경화될 때, 원하는 대로 조형한 후에 혼합물을 아민 촉매 증기로써 가스처리한다. 성분들 사이에 실질적으로 완벽하게 반응을 하기 위하여 충분한 촉매를 조형 혼합물에 통과시킨다. 유속은 물론 혼합물내에 페놀 수지의 양뿐만 아니라 조형 혼합물의 크기와 관계가 있다.

그러나 이와는 반대로 혼합물이 "노-베이크" 절차에 따라 경화될 때는, 페놀 성분과 이소시아네이트 성분으로 응집물질을 피복시키는 동안에 촉매를 동시에 응집물질에 첨가한다. 그다음은 혼합물은 조형되어 성분들 사이의 반응이 실질적으로 완료될 때까지 단순하게 경화되어서, 주물용 코아나 형 같은 조형품을 생성한다.

한편, 촉매는 응집물질을 성분들로 피복하기 전에 성분들 중 하나와 혼합시키는 것이 좋다.

결론적으로, 촉매와 함께 페놀성분과 이소시아네이트 성분의 결합량과 주물사의 혼합물에 대해 지시된 바와 같이 진행함으로써, 페놀 성분과 이소시아네이트 성분의 반응생성물로 구성되는 결합제 조상물의 결합량과 주물사로 구성되는 주물용 코아 또는 형이 형성된다.

하기 구체적인 실시예들은 본 발명을 설명한다. 이 실시예들은 어떠한 방법으로 본 발명을 한정시키려고 하는 것이 아니다. 다른 표시가 없는 한 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이다.

[실시예 1]

교반기, 환류응축기 및 온도계가 달린 121짜리 플라스크에 페놀 4.29kg, 50% 수성 포름알데히드용액 4.43kg, 메탄올 787g 및 25% 아연아세테이트 수성 용액 342g를 넣는다. pH 5.2를 갖는 이 반응 혼합물을 유리 포름알데히드 함량이 2.7%가 될 때까지 환류하여 95°C로 가열시킨다. 유리 포름알데히드는 표준 히드록실아민 히드로클로라이드법에 의해서 결정된다. 이 반응 혼합물은 45°C로 냉각시키고 물 23g내에 시트르산 23g을 첨가하여 pH를 3.7로 조절한다. 온도가 27인치(inch) 진공하에서 95°C에 도달될 때까지 강압하에 가열하면서 혼합물로부터 물을 제거한다. 이 혼합물을 진공하에서 이 온도에서 3.5시간 유지시켜 메톡시 변형페놀 레졸 수지를 얻는다. 수지용액을 주물용 우레탄 결합제내의 폴리히드록시 성분으로 사용한다. 이 용액은 이염기성 에스테르 20g과 방향족 탄화수소 용매 25g의 혼합물내에 수지 55g을 용해시킴으로서 얻어진다. 실란 A-1160 0.4g도 첨가한다. 델라웨어주 월밍턴 시에 소재하는 듀퐁사로부터 구입 가능한 이염기성 에스테르는 약 25% 디메틸숙시네이트, 50% 디메틸글루타레이트 및 25% 디메틸 아디페이트를 함유한다. 탄화수소용매는 38°C 이상의 인화점을 갖는 방향족 탄화수소이다. 실란은 유니온 카바이드사(뉴욕주 뉴욕시)제품이다. 우레탄 수지의 제조에 사용하는 이소시아네이트 용액은 방향족 탄화수소용매 25%내에 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트 75%를 용해함으로써 제조된다.

K-45 키친 에이드 믹서(Kitchen Aid Mixer)에 실리카 모래 2500g을 첨가한다. 이 믹서를 가동시키고 메톡시 변형 레졸 수지용액 17.2g과 중합체 이소시아네이트 14.1g을 첨가한다. 그다음 3급 아민촉매 용액 0.7ml를 첨가한다(촉매는 상업용 촉매 No.5082로서 아크미레진 코오포레이션(일리노이주 포리스트 파아크시)로부터 구입 가능하다). 모래는 촉매첨가후 1분만에 믹서로부터 배출시킨다. 모래부분은 디터트(Dietert) No.696, 12-갱 코아박스(12-gang core box)를 사용하여 12표준 아메리칸 파운드리 소사이어티 1-인치(2.54cm) 개폐형인장분란(12 Standard American Foundry Society 1-inch dog bone tensile briquet)을 형성하기 위하여 즉시 사용된다. 코아를 실온에서 경화하고 10분, 1시간 및 24시간 경과 후에 파괴한다. 장력강도는 디트로이트 테스팅 머신 캠파니 모델 CST테스터(Detroit Testing Machine Company Model CST Tester)를 사용하여 측정한다. 모래의 두 번째 부분은 피라미드(pyramid)코아를 만드는데 사용한다. 온도계는 코아속으로 삽입한다. 스트립핑(striping)시간은 코아가 너무 단단하여 온도계를 코아속으로 더이상 밀어넣을 수 없을 만큼 되었을 때의 시간으로서 결정한다. 이 실시예와 다음 실시예에서의 모든 표본은 5-6분의 스트립핑 시간을 나타낸다. 피복된 모래의 부가량은 지름 2.86cm×원기둥 길이 5.08cm인 경화코아를 제조하는데 사용된다. 코아의 상대봉괴도는 디터트 No.785 써몰랩 딜레이터(Dietert No.785 Thermolab Dilatometer)내에 코아시험편을 넣어서 측정한다. 코아 봉괴도는 1010°C, 50psi 압력하에서 측정한다. 압력과 열 아래서 코아가 봉괴하는데 요구하는 시간도 측정한다. 이 봉괴시간이 길면 길수록 코아의 열적 강도는 더욱 높다. 피복된 모래의 남은 부분은, AFS고온 뒤틀림 시험에 사용하기 위한 코아를 제조하는데 사용한다. 이 시험에서, 2.54cm×0.79cm×11.43cm인 하나의 결합모래를 캐틸리버(cantilever)로써 하중시키고 편향 센서(deflection Sensor)가 스트립의 자유말단에 있는 동안에 한 면(面)의 중심에서 세게 가열한다. 이 시험편이 봉괴될 때까지의 시간길이가 고온 뒤틀림 시간이다.

비교시험 수지를 실시예 1의 수지와 같은 방법으로 제조한다. 다만 반응 혼합물에 메탄올을 첨가하지 않는다는 것은 예외이다. 결과생성 된수지는 실시예 1의 수지보다 약간 더 점성을 띤다. 시험에 적절한 수지용액을 제조하기 위하여, 이 수지 55g을 이염기성 에스테르 용매 45g내에 용해시키고 탄화수소용매는 사용하지 않는다.

두 번째 비교시험수지는 애크미레진 코오포레이션(Forest Park, Illinois)로부터 수득 가능한 상업용 페놀수지인 애크미 본드(Acme Bond) No. 5030이다. 본 실시예의 수지에 행해진 시험결과와 두 비교시험 수지가 표 1에 나타나 있다. 본 발명의 메톡시 변형 페놀 레졸 수지로부터 제조한 코아의 우수한 열간강도는, 변형하지 않은 수지로부터 제조한 비교시험 코아와 비교하여 볼 때, 고온 뒤틀림 시간과 팽창 봉괴시간에 있어 분명히 우수함이 나타났다.

[표 1]

시험코아에 사용한 수지	장력강도 kg/cm ²			고온 뒤틀림시간 (초)	팽창붕괴시간 (초)
	10분	1시간	24시간		
실시예 1 (메톡실기를 가짐)	6.5	16	21	231	> 331
비교시험수지 (메톡실기가 없음)	1.1	4.4	9.3	72	-
상업용 수지 (비교 시험)	7.7	15	21	63	90

[실시예 2]

본 실시예는 "콜드-박스" 공정에서 알록시 변형 페놀 레졸 수지의 사용을 설명한다. 이 수지 용액은 수지용액이 탈형제로서 적색오일 1%를 함유하는 것을 제외하고 실시예 1과 같이 제조된다. 이 레졸 수지용액(21.5g)과 이소시아네이트용액 17.6g을 K-45 키친 에이드 믹서(Kitchen Aid mixer)를 사용하여 410 모래 3kg과 혼합한다. 주물용 혼합물을 레드포드(Redford) CBT-1 코아 취입성형기속에 취입한다. 코아를 3.5kg/cm² 기압으로 취입시키고 3초간 2.1kg/cm² 압으로 CO₂ 내의 12% 디메틸에틸아민으로써 가스처리한 다음, 5초동안 2.1kg/cm² 압에서 퍼지공기로써 가스처리한다. 장력강도는 경화후 1분, 1시간 및 24시간만에 디트로이트 테스팅 머신 캠퍼니 모델 CST장력시험기로 측정한다. 고온 뒤틀림 시간과 팽창 붕괴시간도 시험전에 밤새 보관된 코아에 대해 실시예 1에서 설명한 일반적인 시험을 하여 측정한다.

비교시험은 상업용 페놀수지용액, 애크미 플로우 No.2030(Acme Flow No.2030)을 사용하여 제조한 코아상에서 행한다. 표 2에 나타난 결과는 "콜드-박스" 공정에서 알록시 변형 페놀 레졸 수지로부터 제조한 코아가 같은 공정에서 상업용 페놀 레졸 수지로부터 제조한 것보다 더 우세한 열간 강도를 갖는다는 사실을 보여준다.

[표 2]

시험코아에 사용한 수지	장력강도 kg/cm ²			고온 뒤틀림시간 (초)	팽창붕괴시간 (초)
	1분	1시간	24시간		
메톡시변형 레졸 수지	8.6	13	15	68	140
비교시험 상업용수지 (메톡실기가 없음)	9.6	11	12	61	92

[실시예 3]

본 실시예는 알록시 변형 페놀 레졸 수지 생성에 있어서 페놀 그 자체보다도 다른 치환 페놀의 사용과 "노-베이크" 공정에서 이들의 사용을 설명한다. 실시예 1의 일반적인 절차는 p-크레졸 1317g, 50% 수성 포름알데히드 영액 1185g, 메탄올 212g 및 25% 아연 아세테이트 수성용액 158g을 사용하여 반복된다. 반응물은 유리 포름알데히드가 3.9%가 될때 까지 95°C에서 가열한다. 이 수지는 진공하에서 탈수반응에 의해 45°C까지 냉각시키고 물 10.5g내에 시트르산 10.5g용액을 첨가하여 pH가 4.2가 되게 한다. 이 수지를 진공하에서 95°C까지 탈수시키고 이 조건하에서 1시간 동안 보관한다. 비교시험 수지를, 메탄올이 생략되는 것을 제외하고는 동일절차에 따라 제조한다.

본 실시예의 수지와 비교시험 수지를 실시예 1의 수지와 같이 용매 혼합물에 용해시키고, 수지용액을 실시예 1에 주어진 조건하에서 이소시아네이트 용액과 3급 아민 촉매로 처리한다. 이 조건하에서 제조한 코아에 대한 시험결과는 표 3에 나타나 있다. 이 결과 또한 수지가 치환 페놀로부터 제조될 때 알록시 변형 레졸 수지가 우세한 강도를 나타낸다.

[표 3]

시험코아에 사용한 수지	장력강도 kg/cm ²			고온 뒤틀림시간 (초)	팽창붕괴시간 (초)
	10분	1시간	24시간		
메톡시 변형 p-크레졸 레졸 수지	7.9	15	22	65	117
비교시험 p-크레졸 레졸 (메톡실기가 없음)	9.7	16	23	61	84

[실시예 4]

본 실시예는 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지가 두단계로 제조됨을 설명한다. 우선 변형되지 않은 수지를 제조한 다음 알콜과 반응시킨다.

폐놀 용액 1.88kg, 50% 수성 포름알데히드 용액 1.5kg 및 25% 수성 아연아세테이트 용액 150g을 잔류 유리 포름 알데히드가 3%rk 가 될때까지 95°C에서 가열한다. 이 혼합물을 45°C로 냉각시킨 후 물 10g과 시트르산 10g용액을 첨가하여 pH를 4.3으로 조절한다. 수지는 진공하에서 90°C까지 가열함으로서 탈수한다. 잔류수지를 함유하는 플라스크에 환류응축기를 설치하고 메탄올 267g을 천천히 첨가한다. 다음에 이 혼합물을 진공이 걸리기 전에 95°C에서 2시간동안 환류시키고, 이 수지를 진공하, 95°C에서 3시간 동안 보관한다.

수지는 모든 물질이 실시예 1과 같이 아연아세테이트 촉매와 함께 혼합되는 것을 제외하고 폐놀, 포름알데히드 및 메탄올의 동일량을 사용함으로써 제조한다(1-단계 공정).

또한 비교시험 수지를, 메탄올이 생략되는 것을 제외하고는 동일량의 반응물을 사용함으로써 제조한다. 본 실시예의 비교시험 수지와 두 메톡시 변형 수지를 실시예 1에서와 같이 용매에 용해시키고 이 수지용액을 실시예 1에서 주어진 조건하에서 이소시아네이트 용액과 3급 아민 촉매로 처리한다. 이러한 조건하에 제조된 코아에 대한 시험결과는 표 4에 나타나 있다. 이 결과는 2-단계 공정에 의해 제조된 알콕시 변형 레졸수지가 알콕시 변형없이 제조된 것보다 더 우세한 열간 강도의 코아를 제공한다. 그러나 이결과는 동일량의 반응물을 사용한 1-단계 공정에서 제조한 것보다는 약간 약한 강도를 보여준다.

[표 4]

시험코아에 사용한 수지	고온뒤틀림시간(초)	팽창붕괴시간(초)
메톡시 변형 레졸 수지 (2-단계 공정)	80	159
메톡시 변형 레졸 수지 (1-단계 공정)	85	240
비교시험(메톡실기가 없는 수지)	73	92

[실시예 5]

알콕시 변형 폐놀 레졸 수지를 제조할때, 알콜과 폐놀의 몰비의 변화 효과를 결정하기 위하여 수차례 실시하였다. 각 경우에 폐놀 수지를 제조하고 이 수지를 함유하는 결합제를 사용하여 시험 코아를 제조하는 일반적인 절차는 실시예 1의 절차와 동일하다. 실시중의 하나에서, 메탄올을 에탄올로 대치하면 에톡시 변형 레졸 수지를 얻는다.

이 수지로부터 만들어진 시험 코아의 시험 결과와 알콕시기를 함유하지 않은 변형되지 않은 폐놀수지로 부터 제조된 비교시험 코아의 시험결과는 표 5에 나타나 있다. 이 시험 결과는 메톡시 및 에톡시 변형 폐놀 레졸 수지가 "노-베이크" 공정에서 사용될때 열간 강도가 향상된 코아를 생성한다고 보여준다. 알콜과 폐놀의 몰비가 이 값의 약 절반인 경우에 몇몇 개선점이 있다 할지라도 최적 열간 강도는 메탄올과 폐놀의 몰비가 약 0.5 : 1일때 얻어진다.

[표 5]

시험코아에 사용한 수지	폐놀 : 포름알데히드 : 알콜 물비	고온 뒤톤림시간 (초)	팽창 붕괴시간 (초)
메톡시 변형	1:1.62:0.27	86	139
	1:1.62:0.54	103	404
	1:1.62:0.81	90	382
	1:1.62:1.62	89	229
에톡시 변형	1:1.62:0.54	92	298
비교시험(알콕실기가 없음)	1:1.62:0	73	91

(57) 청구의 범위

청구항 1

2가 금속 이온 촉매 존재하에서 폐놀 물당 일가 지방족 알콜 약 0.25몰 이상 및 알데히드 물과량과 폐놀을 반응시킴을 특징으로 하는, 알콕시 변형 폐놀 레졸 수지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 생성물이 일가 지방족 알콜과 반응하기 전에 폐놀을 우선 알데히드와 반응시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

폴리 히드록시 성분이 제1항 또는 제2항의 제조방법으로 제조된 알콕시 변형 폐놀계 레졸 수지임을 특징으로하는, 이소시아네이트 성분과 폴리히드록시 성분 사이의 반응을 실질적으로 완벽하게 촉매 작용할 수 있는 충분한 촉매, 둘 이상의 관능가를 가지는 이소시아네이트 성분 및 폴리히드록시 성분으로 구성되는 결합제 조성물의 결합량과 주물사등과 같은 응집물질을 혼합하는 것으로 구성되는 주물용 코아나 형을 제조하는 방법.