(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B22C 1/22
B22C 9/10

(45) 공고일자 1997년03월14일
(11) 공고번호 97-003115

(21) 출원번호	특1989-0004656	(65) 공개번호	특1989-0015801
(22) 출원일자	1989년04월08일	(43) 공개일자	1989년11월25일

(30) 우선권주장 179,391 1988년04월08일 미국(US)
보오덴 케미칼 인코포레이팃드 엘턴 저어맨 버언트
미합중국, 오하이오주 43215 콜럼버스시 이이스트 브로오드 스트리이트 180
(73) 특허권자
미합중국, 오하이오주 43215 콜럼버스시 이이스트 브로오드 스트리이트 180
(72) 발명자 에스 라자 이예르
미합중국, 이리노이주 60340 네이퍼빌시 니이드엄 1148
캘빈 케이 존슨
미합중국, 이리노이주 60441 록포오트시 파타와토미 트레일 13725
리차드 시이 쿠크
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 소현영 (책자공보 제4870호)

(54) 재생 모래를 사용한 주물용 성형품의 제조 방법 및 그에 사용되는 조성물

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

재생 모래를 사용한 주물용 성형품의 제조 방법 및 그에 사용되는 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알칼리 페놀 수지 결합제와 혼합된, 높은 함량의 재생 모래를 포함하는 모래로 부터 제조된 주조 금형(foundary molds) 및 코어와 같은 물품에 관한 것이다.

더욱 특히, 본 발명의 일부는 재생 모래와 함께 사용하기 위한 신규 결합제 용액에 관한 것이며, 이때 결합제 용액은 그들로 부터 제조된 물품에 더 높은 인장 강도를 제공한다.

본 출원은 사용된 재생 주조 모래의 효과적인 재사용과도 관련된, 1988년 4월 8일에 출원된 동시 계류중인 출원 R. I. Ac-2101 일련 번호 제179,392호와 밀접하게 관련된 것이다. 이 동시 출원은 재생 모래를 실란 용액으로 처리하여 주물 공장에서 사용되는 수지 결합제와 모래로 부터 제조되는 물품의 인장 강도를 개선시키는 것이다. 이것은 여기에 참고로 포함했다.

경화성 결합제를 사용하여 모래로 부터 주조 금형 및 코어를 제조함에 있어서, 모래를 재순환시키는 것이 중요한 경제적 고려점이다. 대부분의 수지결합제 사용될 때, 주조 모래는 보통, 사용 후 반복적으로 재사용될 수 있다. 재사용시 일반적으로 모래의 손실이 약간 있으며, 이러한 손실은 사용된 모래에 신선한 모래(프리스틴사 : pristine)를 첨가함으로써 보증된다. 이러한 상태들은 대부분의 수지 결합제를 사용할 때 경험되는 것이다.

그런데, 최근 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지는 광범위한 용도로 쓰이고 있다. 이들 수지는 주위 온도에서 에스테르 경화될 수 있다. 그러한 수지결합제 시스템은, 예컨대 4,426,467(여기서는 락톤이 경화제로서 사용됨); 4,474,904,(여기서는 에스테르가 그와 같이 사용됨); 및 4,468,359(여기서 에스테르는 기체상 또는 증기상 내에 있음)에 공개되어 있다.

이들 결합제 시스템은 많은 장점을 제공하지만, 이러한 장점을 상쇄시켜 버리는 단점들이 때때로 관찰된다. 예컨대 모래가 재사용될 때, 금형 또는 코어의 인장 강도는 떨어진다. 이것은 주조의 경제성에 심각한 영향을 끼칠 수 있다.

이전에 사용된 모래가 재사용될 수 있는 한계는, 얻을 수 있는 인장 성질에 의해 종종 결정될 수 있다. 인장 강도를 결정하는 한가지 인자는, 재생 모래의 표면에 대한 결합제의 결합 능력이다. 보다 높은 재결합 강도는 재생 모래의 높은 사용 수준을 허용한다.

모래의 재생에는 그것을 재사용하기 위한 내화 골재의 물리적, 화학적 또는 열적 처리가 있다. 이상적으로는, 관련된 출원에 대해 요구된 바와 같이, 원래의 유용한 성질 자체에 있어서 심각한 손실이

없어야 한다.

전형적인 주조 작업에 있어서는, 따라 부은 금형으로 부터 주형을 꺼낸후 모래를 수집한다. 이 모래는 응집되지 않은 모래입자, 모래 응집괴 및 결합된 모래 덩어리를 포함한다. 이들 모두는 기계적 수단에 의해 자유-유동과립으로 파쇄된다. 이들 과립을 체로 쳐서, 재사용을 위한 재생 모래를 생산하게 된다. 이것은 모래 재생의 가장 간단한 형태이다. 이러한 공정으로 부터 생긴 재생 모래는, 일반적으로 여전히 부착되어 있는 연소 및 일부 연소된 결합제 필름층들을 갖는다. 존재하는 그러한 유기 층의 양은 연소 손실(L.O.I)측정에 의하여 결정될 수 있다.

기계적 수단(모래 세척기) 또는 열적 수단(회전 노)에 의해 과립상 모래를 더욱 가공 처리하여 결합제 잔류층을 제거할 수 있다. 이들 부가적인 공정을 받게 되는 재생 모래는, 그것이 사용된 금형 또는 코어로 부터 유래한 경우 상기 간단한 과립상 모래와 비교할 때 낮은 LOI 값에 의해 특징지어진다.

신선한 주조 모래는 보통 무시할 만한 LOI를 가지며, 특히 특이한 스크린 분포를 갖는다(AFS 핸드북), 이상적인 재생은 사용된 모래가 그의 원래의 LOI 및 스크린 분포치로 돌아오는 것이다.

따라서, 모래를 재생시키기 위해 이용할 수 있는 방법으로 3가지 처리가 있다. 기계적 처리, 습윤 처리, 및 열처리 공정이 그것이다. 기계 처리 공정은 전형적으로 모래 과립들을 분쇄시키고, 세척 또는 기계적 마찰의 기타 수단을 받게 하여 바람직한 크기의 입자를 제공하고, 결합제 잔류물을 제거하여 새로운 모래 표면을 제공하고(하거나), 미세 물질을 제거하는 것을 포함한다. 사용되는 장치 및 공정은 원하는 입자 크기 및 균일성에 의존할 수 있다. 습윤 처리 공정은 모래 입자를 물로 세척하고, 세척수를 배수시켜 세척된 모래를 건조시키는 것을 포함한다. 열처리 공정에 있어서는, 약 120℃ 이상의 온도에서 모래가 가열되며, 여기서 결합제 잔류물은 분해되거나 연소된다.

기계적 처리 공정 및 열처리 공정은, 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지 결합제를 사용한 주물용 코어 및 금형으로 부터 얻어진 재생 모래의 결합 성질을 향상시키는데는 그다지 효과적이지 않은 것으로 밝혀졌다. 그러한 모래는 필름 잔류물 또는 모래 표면에 의해 특징지어 지며, 알칼리도를 띄는 것을 포함한 많은 결과적 성질에 의해 그들의 존재를 알 수 있다. 이들 잔류물이, 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지 결합제를 사용하여 재사용될 때, 재생 모래의 열등한 결합 특성을 일으키는 원인이 될 수 있다. 습윤 처리 공정은 그러한 재생 모래의 결합 강도를 증가시킬 수 있는 것으로 밝혀졌지만, 비용이 많이 들고, 에너지 소모가 많으며, 처리 문제를 수반한다. 습윤 처리 공정은 적어도 몇몇 유해한 잔류물의 모래 표면을 '정화(cleanse)'시키는 반면, 기계 및 열 처리 공정은 그만큼 효과적이지 않다고 믿어진다.

대부분의 주물 공장은 모래를 재생시키는데 있어 간단한 기계적 처리를 사용하며, 이에 따라 열 처리에 요구되는 에너지 소비 및 습윤 처리에 의한 환경 문제를 피하고 있다. 이들 주물 공장은 재생 모래를 신선한 모래와 혼합함으로써 결합 성질의 손실을 보충한다. 기계적 처리, 열적 처리 또는 비처리된 재생 모래의 사용 수준은, 사용되는 전체 모래의 단지 50중량% 정도일 수 있다. 그러한 재생 모래의 사용 수준을 향상시키기 위한 경제적, 환경적, 그 외 다른 동기들이 있다.

비교에 있어서, 산 경화 결합제, 예컨대 산 경화 페놀 수지, 산 경화 푸란 수지, 및 페놀 우레탄 수지를 사용한 주물용 금형 및 코어로 부터 회수된 모래는, 신선한 모래에 비해 일반적으로 열 또는 기계적 처리후 결합 강도에 있어 큰 손실을 보이지 않는다. 재생 모래가 결합 능력에 있어서 손실을 보이지 않을 때, 일반적으로 그것의 재사용은 사용된 총 모래의 80중량% 내지 90중량% 만큼 높을 수 있다. 이론적으로 그러한 재생 모래의 사용 수준은 100% 만큼 높을 수 있으나; 일반적으로 엎지르거나 기타 취급시 손실로 인한 주조 작업에서의 손실이 있다. 따라서, 신선한 모래를 가진 모래를 계속 공급해야 할 필요가 있다.

에스테르 경화 알칼리 페놀 수지, 특히 높은 알칼리도의 페놀 수지와 결합되는, 연이은 주조 작업에서의 그러한 재생 모래의 사용 수준이 60중량% 내지 80중량% 또는 90중량% 만큼 높을 수 있을 정도로, 주조 사용으로부터 재생된 사용된 모래의 결합 친화도 및 능력을 향상시키는 것이 바람직하다.

에스테르 관능성을 갖는 경화제로 경화될 수 있는 알칼리 페놀 수지 용액은 상기 한 바와 같이 미합중국특허 제4,426,467호, 제4,468,359호 및 제4,474,904호에 공개되어 있다. 미합중국 특허 제4,426,467호에서의 경화제는 락톤이며, 이것은 자체 축합된 시클릭 에스테르이고, 수지 결합제 용액은 80중량% 내지 95중량%이다. 미합중국 특허 제4,468,359호 및 제4,474,904호에 공개된 경화성 수지 결합제의 용액은 50중량% 내지 75중량%의 고형물 함량을 갖는다. 이들 세가지 미합중국 특허는 여기에 참고로 포함된다.

40중량% 내지 70중량%의 더 낮은 고형물 함량을 갖는 수지 용액은 데이니폰 잉크(Ink)로 양도된 일본공개 특허 출원 제62-282743호에 공개되어 있다. 그러나, 이들 용액 내의 수지 고형물은 사용 전에 첨가된 수지 고형물과 함께 중합된다. 이들 첨가 수지 고형물은 에스테르의 중량을 기준으로 20중량% 내지 60중량%으로 유기 에스테르 경화제 내에 용해된다.

신선한 모래와 함께 사용될 때, 결합제 용액의 고형물 함량이 약 50중량% 이하일 때는, 최종 생산물의 인장 강도가 손상을 받는 것으로 당분야에는 알려져 있다.

이제, 종래의 보다 높은 고형물 함량의 유사한 수지 결합제의 사용에 의해 얻어지는 것과 비교했을 때, 약 33% 내지 약 47%의 고형물을 갖는 알칼리 페놀 수지 용액이, 사용된 재생 모래에 대한 월등한 결합 성질을 재공하며, 또한 상기 낮은 고형물 함량 수지 용액이, 재상 모래로 부터 제조된 주물용 금형 또는 코어와 같은 수지-결합 모래 물품에 대한 더 높은 인장 강도를 성취하게 한다는 것을 발견하였다.

특허 제4,474,904호, 제4,468,359호 및 제4,426,467호는 비교적 높은 고형물 함량 즉 50% 이상을 포함하는, 주조물 내에 이들의 성공적 사용을 위해 필요한 것으로 생각되는 이들 각각의 수지 결합제

의 몇가지 양상을 구체화했다.

본 발명은, 분해된 주물용 금형 또는 코어로 부터 회수되고 재생된 모래와 같은 재생 사용 모래를 적어도 40중량% 바람직하게는 50중량% 내지 100중량% 더욱 바람직하게는 적어도 60중량% 내지 약 80중량% 포함하는 결합제 모래에 대해, 에스테르 관능성을 갖는 결합제에 의해 경화될 수 있는 알칼리 페놀 수지 결합제 용액에 사용에 관한 것이다. 본 발명은 사용된 재생 모래에 대해 유용하며, 하기와 같은 '잔류알칼리도'을 갖는다.

본 발명의 수지 결합제 용액은 용액 중량을 기준으로 약 33중량% 내지 약 47중량% 고형물, 바람직하게는 약 35중량% 내지 45중량% 가장 바람직하게는 약 38중량% 내지 약 42중량%를 포함한다. 즉, 본 발명의 실행에 유용한 수지 결합제 용액은 약 33% 내지 약 47%, 바람직하게는 약 35% 내지 약 45%의 고형물 함량을 갖는다. 고형물 함량은 1.5g의 표본을 135℃에서 3시간 동안 가열시켜 잔류물의 중량을 측정하므로써 결정된다. 잔류물의 중량은 고형물 함량으로서 기록된다. 고형물 함량을 결정하기 위한 이 절차는, 이 출원에서 기록된 모든 그러한 결정에 대해 사용된다. 본 발명의 결합제 용액은 일반적으로 25℃, 20rpm에서 1번 스핀들을 가지는 모델 RVF 브룩필드 점도계를 사용하여 결정하여, 15cps 내지 150cps의 부룩필드 점도치를 갖는다. 이들 고형물은 에스테르 관능성을 갖는 경화제에 이해 실온에서 경화될 수 있는 알칼리 페놀 수지를 포함한다.

또한 본 발명에 의해 제공되는 것은 결합제 용액, 경화제 및 모래를 실질적으로 균질한 혼합물로 포함하는 생조합 배합물이다. 이 생조합 배합물은 주물용 금형 및 코어와 같은 모래 골재를 형성하기 위해 유용하다. 사용된 모래는 하나 이상의 기계적으로 분해된 주물용 코어 또는 금형으로 부터 재생된 모래를 적어도 40중량% 포함한다. 생조합 배합물 내 결합제 용액의 '효과적' 고형물 함량은 상기 용액의 중량을 기준으로 약 33중량% 내지 약 47중량%이다. '효과적 고형물' 함량은 본 발명의 결합제 용액의 사용에 의하거나 생조합 배합물을 형성할 때 희석수를 갖는 더 농축된 결합제 용액(즉 33% 내지 47% 이상의 더 높은 고형물 함량을 갖는 것)의 사용에 의해 성취된다.

또한, 본 발명의 생조합 배합물을 사용하여 주물용 금형 또는 코어를 형성하기 위한 공정이 제공된다. 본 공정에서, 상기한 바와 같이 생조합 배합물은 원하는 형태로 성형된다. 그리고 나서, 결합제는 경화되도록 둔다. 페놀 수지는 알칼리 페놀 수지일 수 있으며, 이 경우, 에스테르 관능성을 갖는 경화재는 주위 조건하에서 경화가 개시될 것이다. 한편, 페놀 수지가 중성 또는 산성인 경우에는, 경화제는 에스테르 관능성 및 혼합시 경화 조건을 일으킬 수 있도록 수지에 충분한 알칼리도를 재공하는 능력을 갖는 용액 또는 혼합물일 수 있다. 본 공정의 실시 양태는 모래 및 결합제 용액의 혼합물을 형상화(shaping)하고 에스테르-관능성 경화제에 의하여 이 혼합물을 증기 또는 기체 형태로 기체 처리시켜 수지를 경화시키는 것을 포함한다.

본 발명은 재생 모래로 부터 주물용 금형 및 코어를 형성하기 위하여, 비교적 낮은 고형물 함량을 갖는 알칼리 페놀 수지 결합제를 사용하는 한 바람직한 실시 양태에 관한 것이다.

여기서 사용되는 '재생 모래'라는 용어는 알칼리 수지 결합제를 사용하여 수지-결합 형태로 형성된 다음, 재생을 위해 회수되어 자유 유동 모래과립의 형태로 재사용되는 모래를 말한다. 이들 자유-유동 과립은 이들의 표면에 부착되는 알칼리 결합제의 잔류물을 갖는다.

본 발명은 에스테르 경화된 알칼리 페놀 결합제에 의해 이미 결합되었던 사용된 모래를 재사용하기 위해 개발되었다. 재생을 위해 회수될 때, 그러한 이전에 결합되었던 모래는 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지 결합제와 공존시 재사용될 수 있으나, 일반적으로 그렇게 형성된 수지-결합 물품은 바람직한 것 보다 더 낮은 인장 강도에 의해 특징지어 진다. 이것은 사용된 모래 입자 상에 물로 제거할 수 있는 잔류물의 존재에 의해 야기되는 것으로 믿어진다. 이 잔류물은 몇몇 상이한 성분으로 구성된 것으로 보이지만, 인장강도에 영향을 미치는 것과 관련해 중요한 것은 알칼리 실리케이트인 것으로 믿어진다. 이전에 사용된 알칼리 페놀 수지 결합제가 칼륨 페놀 수지이면, 잔류물은 칼륨 실리케이트를 포함할 것이다. 그 외 알칼리 실리케이트 기타 알칼리 수지에 의해 생성되는 것으로 믿어진다.

모래 입자의 표면 상에 있는 것으로 믿어지는 잔류물의 확인은 확실히 알려진 것은 아니며, 본 발명은 그러한 잔류물의 존재에도 불구하고 허용할 수 있는 인장 강도를 갖는 수지-결합 모래 형상을 형성하기 위하여, 에스테르 경화성 알칼리 페놀 수지를 사용하여, 회수된 사용 모래를 사용하기 위한 실제적 수단을 제공한다. 본 발명은 공지시 믿지 못할 정도로 간단한 것으로 보이나 개발은 용이하지 않았다. : 이것은 낮은 고형물 함량, 즉 약 33중량% 내지 약 47중량%, 바람직하게는 약 35중량% 내지 약 45중량%를 갖는 수성 용액 내 에스테르 경화성 알칼리 페놀 수지 결합제의 사용을 포함한다. 이후 편리하게 언급하기 위하여, 본 발명이 적용될 수 있는 재생된 사용 모래를, 알칼리 결합제에 의하여 이미 결합된 형상으로 부터 회수된 모래로서, 또는 잔류 알칼리도를 갖는 모래 과립으로서, 또는 물로 제거 가능한 잔류물을 그 표면 상에 갖는 모래로서 언급한다. 또한, 모래 표면 상의 적어도 일부의 잔류물은 알칼리 실리케이트 물질인 것으로믿어진다. 따라서, 재생 모래는 그 표면 상에 알칼리 실리케이트를 포함하는 잔류물을 갖는 모래로서 언급될 수도 있다. 본 발명의 사용에 의하여 얻어진 인장성의 개선이 확실하다고 해도, 회수된, 이전에 알칼리-수지 결합된 모래에서 관찰되는 열등한 인장성의 원인에 대한 불확실성 때문에, 이와 같은 또다른 표현들도 가능하다.

회수된 재생 모래는 이제 당 분야에서 공지된 바와 같이 기계적 및 열적 재생 공정에 의해 발명의 실행에 사용하기 위해 제조될 수 있다. 그러한 공정은, 아메리칸 파운드리멘 소사이어티의 핸드북, '금형 및 코어(Molds and Cores)' pp.4.2-4.5에 정의되어 있는 바와 같이, 약 25-140의 스크린 분포에 상당하는 크기의 재생 모래 과립을 생산하기 위해 사용할 수 있다. 진동 분쇄기는, 금형으로부터 응집되지 않은 모래를 털어낸 후, 자유 유동 모래 과립을 형성하는데 사용되는 전형적인 기계적 수단이다.

주물용 금형 및 코어의 제조에 사용되는 주물용 모래 또는 기타 내화물질은, 일반적으로 실리카 모래, 석영, 크로마이트 모래, 지르콘 모래, 또는 감람석 모래이며, 해변의 모래, 호수의 모래, 뱅크(bank) 모래일 수 있으나, 그외에도 그와 같은 많은 다른 물질들이 사용될 수도 있다. 어떠한 재생

및 이후 사용 공정이 가장 우수한 결과를 제공할 것인지를 결정하기 위하여, 재생 모래 상에 존재할 수 있는 결합제 잔류물을 확인하는 것이 중요하다. 재생 모래의 친화도에 유해한 효과를 미치는 것으로 보이는 결합제 잔류물은, 특히 페놀수지 결합제에 대하여, 수용액에 적용된 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지로 구성된 수지로 부터 유도된 것이다. 그러한 결합제는 종종 여기서 '에스테르 경화제'로서 언급되는 에스테르-관능성을 갖는 경화제로써 경화된다. '에스테르 경화제'의 특별한 예는 특히 하기에 기술되어 있다. 이들 경화제가 사용될 때, 전형적으로 경합제는 주위 조건 하에서 경화되어 굳는다.

본 발명에 관계된 회수된 재생 모래는 페놀, 예컨대 페놀, 크레졸, 레조르시놀, 3,5-크실레놀, 비스페놀-A, 기타 치환된 페놀 또는 이들의 혼합물을 알데히드, 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드 또는 푸르푸르알데히드와 반응시킴으로써 얻어지는 페놀 수지와 이미 결합된 모래이다. 바람직한 반응체는 약 1 : 1 내지 약 1 : 3, 및 더욱 바람직하게는 1 : 1.5 내지 1 : 2.8 범위의 페놀대 포름알데히드의 몰비로 사용되는 페놀 및 포름알데히드이다.

이들 페놀 수지를 축합시키는데 사용되는 바람직한 알칼리 물질은 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화리튬 및 이들의 혼합물을 포함하며, 수산화 칼륨이 가장 바람직하다. 알칼리 물질 부분은, 알칼리 금속 수산화물 부분에 대하여, 마그네슘 수산화물 및 칼슘 수산화물과 같은 2가 금속의 수산화물을 치환시킴으로써 제공할 수 있다. 바람직한 알카리 페놀 수지는 0.2 : 1 내지 1.2 : 1의 알칼리 : 페놀의 몰비를 갖는다.

더욱 통상적으로 사용되는 알칼리 페놀 수지 결합제는, 25℃, 20rpm에서 제1 스핀들을 가지는 모델 RVF브룩필드 점도계를 사용하여, 53% 내지 58%의 수용액 농도에서 75 내지 250cps의 부룩필드 점도를 가지는 것이다. 본 발명의 결합제 용액은 약 33중량% 내지 약 47중량%, 바람직하게는 약 35중량% 내지 45중량%, 및 가장 바람직하게는 약 38중량% 내지 42중량%의 고형물 함량을 갖는다.

적당한 페놀 수지는, 일반적으로 겔 투과 크로마토그래픽(GPC)로 측정하여 약 500이상 약 2500이하, 더욱 바람직하게는 약 1000이상, 가장 바람직하게는 약 1000내지 2000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 여기서 사용되는 바람직한 GPC 법에 있어서, 수지 표본은 테트라히드로푸란(THF) 내에 용해된 후, 1N 염산으로 중화된다. 그렇게 형성된 염은 여과에 의해 제거되고, 여과된 상층액 수지 용액을 GPC 장치에 진행시켜MW를 결정한다. 장치는 워터스(Waters) 모델 6000A 펌프, 워터스 모델 R401 시차 굴절율 검출기, 워터스 모델 730 데이타 모듈(module), 다공도가 각각 10^4, 500 및 50음스트롱 단위인 PL 겔 30am 10μm 칼럼, 및 주입기와 첫번째 컬럼 사이에 놓인 0.5μm 인-라인(in-line) 여과기 및 100㎕ 루프가 장착된 레오다인(Rheodyne) 모델 70-10 샘플 루프 주입기를 포함한다.

알칼리 레졸 수용액에 대한 MW를 측정하기 위하여, 다음 절차를 따른다. 10㎖의 메탄올에 1g의 수지를 용해시킨다. 1N 염산을 사용하여, 완충된 pH 미터 상에서 pH를 7로 조정한다. 안정화되지 않은 10㎖의 THF를 첨가하고, 용액 내의 모든 수지를 안정화시키기 위하여 계속 휘저어 준다. 모든 침전염이 침강되도록 두어, 500㎕의 상층액을 5㎖ 샘플병에 옮긴다. 35℃의 온도에서 최소의 시간(약 5분)동안 진공 하에서 용매를 제거한다. 1㎖의 이동상을 첨가하고 여과시킨다.

120℃에서 30분 동안 황산 촉매 하에 1-5 : 1의 몰비로, 2,4'-디히드록시디페닐 메탄을 포름알데히드와 반응시킴으로써 형성된 올리고머와 페놀을 사용하여 칼럼에 대한 일차 보정을 수행한다. 이것은 각각 8개까지의 고리화합물에 대한 피크를 제공한다.(m.wt. 850). 그 이상은 보정 곡선을 외삽시킨다.

컬럼을 일단 일차 표준에 의해 보정한 후에는, 수지를 진행시킬 수 있으며 이들의 중량 평균 분자량을 얻는다. 이들 표본 중 하나는, 잔류 시간과 계산된 분자량 평균의 매일의 정체(tie-up)를 체크하기 위한 이차 표준으로 선택될 수 있다.

표준 수지 용액은 GPC 시스템이 시작될 때마다 주입되어, 일관된 잔류시간 및 분자량이 얻어질 때까지 반복되어야 한다. 보정이 만족스럽다면 표본을 진행시킬 수 있다. 결과가 일치하기는 하나 기대된 것에서 벗어나고, 이때 시스템 내에 누출 또는 공기 방울이 맺혀 있지 않다면, 컬럼은 일차 보정 물질로서 다시 보정해야만 한다.

본 발명의 결합제 용액으로 사용되는 바람직한 페놀 수지 몇몇은 미합중국 특허 제4,474,904호 및 제4,428,359호에 기술된 것과 같은 높은 알칼리도의 페놀 수지이다. 이들 특허에 있어서, 수지의 알칼리도 함량은 수산화칼륨 대 페놀의 몰비의 항으로 표시되며, 수산화 칼륨은 가장 바람직한 알칼리로서 기술된 것이 주목된다. 본 발명의 실행에 사용하기 위해 바람직한 칼륨 알칼리 수지에 대해 KOH : 페놀의 몰비는 약 0.2 : 1 내지 약 1.2 : 1의 범위에 있다.

본 발명의 실행에 유용한 결합제 용액은 알칼리 페놀 포름알데히드 수지의 수용액이며, 여기서

(i) 고형물 함량은 약 33% 내지 47%, 바람직하게는 35% 내지 45%, 더욱 바람직하게는 38% 내지 42%이며,

(ii) 중량 평균 분자량(Mw)은 500 내지 2500, 바람직하게는 700 내지 2000이며, 더욱 바람직하게는 800 내지 1700이다.

(iii) 포름알데히드 : 페놀의 몰비는 1 : 1 내지 3 : 1, 바람직하게는 1.2 : 1 내지 2.6 : 1이다.

(iv) 알칼리 : 페놀의 몰비는 0.2 : 1 내지 1.2 : 1, 바람직하게는 0.6 : 1 내지 1 .2 : 1이다.

(v) 사용되는 알칼리는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

(vi) 상기 용액은 상기 수지 수용액의 0.05중량% 내지 3.0중량%의 한계까지 실란을 임의로 함유할 수 있다.

(vii) 상기 수지는 실온에서 C_1-C_3 알킬 포르메이트, C_1-C_{10} 카르복실산 및 일가 및 다가 알콜로 부터 형성된 유기 에스테르와, 부티로락톤, 프로피오락톤, 카프로락톤을 포함한 저분자량의 락톤에 의해 경화될 수 있다.

그러나, 페놀 수지는 또한 산성 또는 중성 수지일 수 있으며, 이것의 수용액은 에스테르 관능성 경화제가 수지 용액에 첨가되지 전 또는 동시에 알칼리로 된다.

또는, 매개 변수치 (i) 내지 (iii) 및 (vi) 내지 (vii)를 적용하고, 수지에 알칼리도의 공급원을 첨가한 후, 더 바람직한 실시 양태를 위해 변수 값(iv) 및 (v)를 또한 적용한다.

결합제 용액이 이들로 부터 형성된 금형 또는 코어의 인장 강도를 개선시키기 위해 첨가된 실란을 포함하는 경우, 결합제 응액의 중량을 기준으로 실란 농도는 0.05중량% 만큼 낮을 수 있다. 실란의 더 높은 농도, 즉 결합제 용액의 중량을 기준으로 약 0.6중량%까지의 농도는 강도에 있어 더 큰 개선을 제공한다.

더 높은 농도 수준의 실란의 사용은 유용하기는 하나, 부가되는 비용때문에 바람직하지 않다. 게다가, 종종 사용되는 하나의 바람직한 실란은 아미노 알칼리 알콕시 실란으로서 질소를 함유하므로, 과량의 실란 사용은 주형내에 작은 구멍(핀홀 : pinhole)을 발생시킬 위험을 증가시킬 수 있고, 이러한 이유 때문에 결합제 용액의 중량을 기준으로 3중량% 이상의 양은 사용되지 않는다.

사용된다면, 실란은 일반적으로 주물용 금형 또는 코어 생성물의 인장 강도를 증가시키는데 유용하다. 적당한 실란은 일반 구조식 R'Si(OR)n으로 적합한 것을 포함하는데, 여기서 R'는 아미노, 에폭시, 메르캅토, 글리시독시, 우레이도, 히드록시, 히드록시 -C_1-C_6 알킬 아미노, 아미노 -C_1-C_6 알킬 아미노, C_2-C_6 알케닐 또는 C_2-C_6 알케닐 카르복시기에 결합된 C_2-C_6 알킬렌기이며, 기 R은 같거나 다른 것으로 C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시 치환 C_1-C_6 알킬기로 부터 선택될 수 있다.

또한, 하기 일반 구조식과 같은 아미노알킬 알콕시 실란이다.

$H_2N(CH_2)n\ Si(OR^1)_3$-x(R^2)x

여기서 n은 2-4의 정수이며, R_1은 1-4개의 탄소 원자의 알킬기 및 페닐이며, R^2는 1-4개의 탄소 원자의 알킬기이며, x는 0 또는 1이다. 상기 구조식에 상당하는 그러한 실란의 특이한 실시예는 하기의 것을 포함한다:

감마-아미노프로필 트리메톡시실란,

감마-아미노프로필 트리에톡시실란(실란A-1100),

감마 -아미노부틸트리에톡시실란,

감마 -아미노펜틸트리에톡시실란,

감마-아미노프로필 디에톡시메틸실란,

감마-아미노프로필 디에톡시 에틸실란,

감마-아미노프로필 디에톡시페닐실란,

델타-아미노부틸 디에톡시페닐실란,

델타-아미노부틸 디에톡시메틸실란, 및

델타- 아미노부틸 디에톡시에틸실란.

본 발명의 실행에 유용한 알칼리 페놀 수지 결합제 용액은 에스테르 경화제로써 경화 가능하다. 바람직한 것은 락톤, 유기 카르보네이트, 카르복실산 에스테르 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 종은 페놀 수지의 '에스테르 경화'에 필요한 에스테르 관능성을 보인다.

일반적으로, 감마-부티로탁톤, 발레로탁톤, 카프로탁톤, 베타-프로피오락톤, 베타부티로락톤, 베타-이소부티로락톤, 베타-이소펜틸락톤, 감마-이소펜틸락톤 및 델타- 펜틸락톤과 같은 저분자량의 락톤이 적당하다. 적당한 카르복실산에스테르는 짧고 중간 사슬 길이의 것, 즉, 약 C_1 내지 C_{10}의 알킬 일가 또는 다가알콜과, 짧거나 중간 길이를 갖는, 즉 C_1 내지 C_{10} 카르복실산을 포함한다. 특별한 카르복실산 에스테르로는 n-부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 트리아세틴(글리세롤 트리아세테이트), 디메틸 글루타레이트, 및 디메틸 아디페이트를 포함하나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

이에만 제한되지는 않지만 유기 탄산염 중에서 적당한 것에는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 글리콜 카르보네이트, 글리세롤 카르보네이트, 1,2-부탄디올 카르보네이트, 1,3-부탄디올 카르보네이트, I,2-페탄디올 카르보네이트 및 1,3-펜타디올 카르보네이트를 포함한다.

결합제는 또한 에스테르 관능성 경화제, 예컨대 저분자량 카르복실산 에스테르, 바람직하게는 메틸포르메이트 및 에틸포르메이트를 포함하는 C_1 내지 C_3의 알킬포르메이트 중 하나로 기체 처리시키므로써 경화될 수 있다.

기체 처리 경화제는 바람직하게는 증기 또는 에어로졸과 같은 운반 기체 내에 바람직하게 분산된다. 이 운반 기체는 알킬포르메이트 경화제와 반응하지 않아야 하거나, 경화 반응 또는 생성물의 기타 성질에 부작용을 갖지 않는 불활성이어야만 한다. 적당한 운반 기체의 예로는 공기 또는 질소가 포

함된다.

알킬 포르메이트의 상대적 휘발성은 기제 처리 경화제로서의 이들의 사용을 용이하게 한다. 이것은 약 31.5℃의 주위 압력에서 비점을 갖는 휘발성 액체인 메틸 포르메이트의 특별한 것이다. 주위 온도에서, 액체 메틸 포르메이트를 통하여 운반 기체를 통과시키는 것은, 진한 메틸포르메이트 증기를 제공하도록 충분히 휘발성이다. 에틸 및 프로필 포르메이트는 주위 압력에서 54℃ 내지 82℃의 비점을 갖는 메틸 에스테르보다 덜 휘발성이다.

운반 기체 내 포르메이트 에스테르의 농도는 바람직하게는 적어도 0.2 부피%이다. 사용되는 알킬 포르메이트의 전체량은 전형적으로 페놀 수지용액의 약 10중량% 내지 110중량%, 바람직하게는 15중량% 내지 35중량%일 것이다. 적당한 기체 처리를 위해 요구되는 시간은 코어 또는 금형의 복합성 및 사이즈에 의존하며, 사용되는 특정 수지에 의존한다. 이것은 0.1초 만큼 짧을 수 있지만, 보통 1초 내지 1분의 범위이다. 기체 처리 절차는 특히 미합중국 특허 제4,468,359호에 기술되어 있다.

본 발명의 결합제 용액은 특히 재생 모래를 결합시키기에 적당하다. 금속 주조 공정에서 사용된 후 분해된 주조 금형 또는 코어로 부터 회수된 재생 모래는 새로운 또는 신선한 모래와는 구별된다. 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지 결합제와 재생 모래로 부터 제조된 수지-결합된 형상의 인장성을 감소시키는 원인으로 믿어지며 잔류 알칼리로의 공급원일 수 있는 것은, 결합제 잔류물을 생성하는 것으로 믿어지는 금속 주조 공정 동안 받게 되는 열이다.

생조합 배합물

또한 본 발명의 영역 내에는 결합제 용액, 모래 및 경화제를 포함하는 생조합 배합물이 있다. 사용되는 모래의 적어도 40중량%, 일반적으로 40중량% 내지 100중량%, 바람직하게는 60중량% 이상은 재생 모래이다. 생조합 배합물에 대한 적당한 재생 모래와 기타 성분은 상기와 같다.

그러므로, 이들 생조합 배합물 중의 결합제 용액은, 바람직하게는 용액 내에 주조 금형 또는 코어의 제조에 사용하기 위해 필요한 접착 결합을 갖는 모래를 결합시키기 위해 충분한 양으로 적용된 고알칼리 페놀수지를 포함한다. 수지 용액의 고형물 함량이 약 33% 내지 약 47% 일 때, 결합제 용액의 양은 사용된 모래의 중량을 기준으로 전형적으로 수지 용액의 약 0.5중량% 내지 8중량%이다. 결합제 용액의 바람직한 양은, 일반적으로 사용된 모래의 약 2중량% 이하로 있다.

이들 생조합 배합물의 세번째 성분은 락톤, 카르복실산 에스테르, 유기카르보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 경화제이며, 이것은 주위 온도에서 결합제를 경화시킨다. 경화제는 상기 결합제를 경화시키기에 충분한 양으로 존재하며, 바람직한 경화제의 농도는 결합제 용액의 중량을 기준으로 약 10중량% 내지 110중량% 내에 있다.

실질적으로 균일한 혼합물을 얻기 위한 생조합 배합물은, 이들 성분들을 조합하거나 혼합하므로써 형성할 수 있다. 이것은 간단한 랩 배치 혼합기(lab bathch mixers), 고속 연속 혼합기 또는 기타 통상적 장치를 사용하여 얻을 수 있다. 대안적으로는, 모래 및 결합제 용액이 혼합되어 원하는 형태로 형성될 수 있으며, 경화제는 기체 또는 증기 형태로 도입된다. 생조합 배합물이, 모래 및 경화 결합제의 혼합물을 경화제로써 기체 처리하여 완성될때, 경화 결합제 용액의 중량을 기준으로 약 10중량% 내지 110중량%의 양으로 사용되는 경화제는 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 포르메이트이다.

생조합 배합물 중 결합제 용액은, 결합제 용액을 희석하는 생조합 배합물에 첨가되는 임의의 용매를 더하여, 결합제 용액의 총 중량을 기준으로 약 33중량% 내지 약 47중량%의 '효과적인' 고형물 함량을 갖는다. 적당한 용매는 물 또는 물에 용해되는 유기 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올, 글리콜, 푸르푸릴 알콜, 이들의 혼합물 등일 수 있다.

결합제 용액에 대한 '효과적' 고형물 함량은 저 고형물 결합제 용액을 사용하거나, 첨가되어 결합제 용액의 고형물 함량을 감소시킬 별도의 용매와 혼합되는 고 고형물 결합제 용액을 사용할 수 있다. 희석 용매와 결합제 용액이 모래에 첨가되어 사용될 수도 있다. 희석 용매와 결합제 용액이 모래에 첨가되고 혼합될 때, 약 33% 내지 47%의 '효과적' 고형물 함량이 얻어지며, 결합 성질에 있어서의 개선은, 약 50중량% 이상의 통상적 고형물 함량의 결합제 용액 및 재생 모래를 함유하는 생조합 배합물 보다 우수하게 얻어질 것이다.

주조 코어 및 금형의 제조 방법, 재생 모래의 효과적 사용 및 제조 방법

상기 생조합 배합물은, 모래, 결합제 용액 및 경화제를 조합하고 혼합하므로써 제조된다. 또한, 생조합 배합물 중 결합제 용액에 대해 필요한 '효과적' 고형물 함량을 제공하기 위하여 희석 용매가 도입될 수 있다. 그 후, 생조합 배합물은 경화 전에 원하는 형태로 성형된다. 원하는 형태를 형성하기 위하여, 생조합 배합물의 모든 성분, 즉, 모래, 결합제 용액 및 경화제를 혼합하고 이어서 형상화할 수 있다. 대안적으로는, 모래 및 결합제 용액을 혼합하여 형성화 한 후, 이어서 에스테르 관능성 경화제로 기체 처리를 할 수 있다. 결합제는 주위 조건에서 고화되고 경화된다.

실시예들

이제, 본 발명은 하기 실시예에 의해 예증될 것이다. 이들 실시예에서, 다른 언급이 없는 한, 명세서 전체를 통하여 모든 부와 비율은 중량에 의하며 모든 온도는 ℃이다.

실시예 1

저 고형물 함량을 갖는 결합제 용액의 제조

이 실시예에서, 평가를 위한 결합제 용액은 상업적으로 구입 가능한 에스테르 경화성 알칼리 페놀 수지결합제 용액, 알파세트(ALPHASET) 9000수지(보든사(Borden Inc.) 제품)로 부터 제조된다. 이 결합제 용액을 이들 실시예에서 '표준 수지 1'로서 부른다.

희석에 의해 표준 수지 1로 제조된 수지 용액 A 내지 E는 본 발명의 실행에서 유용한 상이한 고형물

함량을 갖는다. 대조 수지 1은 본 발명의 실행에서 기술된 유용한 범위 보다 낮은 30.2%의 고형물 함량을 갖는 결합제 용액이다. 사용되는 알파세트 9000 수지 결합제 용액(표준 수지 1)은 약 54중량%의 고형물 함량을 갖는다. 이 수지는 약 1 : 1.8의 페놀 : 포름 알데히드의 몰비로 페놀과 포름 알데히드를 반응시키므로써 얻는다. 이 수지에 대한 수산화칼륨 : 페놀의 몰비는 약 0.85 : 1이다. 수지 용액은 수지 용액의 중량을 기준으로 약 0.4중량%의 양으로 감마 아미노프로필 트리에톡시 실란을 함유한다. 본 수지 용액의 브룩필드 점도는 25℃, 20rpm에서 제1번 스핀들을 갖는 모델 RVF 브룩필드 점도계에 의해 측정하여 약 100 내지 150pcs의 범위 내에 있다.

표준 수지 1 및 수지 용액 A 내지 E와 대조 수지 1의 결합제 용액을 제조하기 위해 사용된 물의 양은, 모두 상기 방법에 의해 측정된 결과적인 고형물의 함량과 함께, 각각 표1에 나타나 있다. 수지 C를 제조하기 위하여, 표준 수지 1은 결합제 용액의 전체 중량을 기준으로 5.3중량%의 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란 40% 수용액에 의하여 더욱 희석되어, 최종적인 물의 함량이 21.1%로 된다.

표준 수지 1의 희석

[표 1]

	표준 수지 1 (wt%)	희석수 (wt%)	% 고형물 함량
표준 수지 1	100	0	54
수지 A	78.9	21.1	42.5
수지 B	83.4	16.6	45.6
수지 C	78.9	21.1*	46
수지 D	77	23	41.3
수지 E	70	30	37.6
대조 수지 1	56	44	30.2

* 용액은 감마아미노프로필 트리에톡시 실란 40% 용액을 5.3 wt% 함유한다.

이들 수지 용액은 시험 코어를 제조하기 위한 다음 실시예들에서 사용된다.

실시예 2

저 고형물 함량을 갖는 또다른 결합제 용액의 제조

이 실시예에서, 평가를 위한 결합제 용액은 상업적으로 구입할 수 있는 상이한 에스테르 경화성 알칼리 페놀 수지 결합 용액 베타세트(BETASET) 9500(보든사 제품)로 부터 제조된다. 이 수지는, 이 수지에 대한 수산화 칼륨 : 페놀의 몰비가 약 0.8 : 1 및 약 1 : 2로서 페놀과 포름알데히드를 방응시키므로써 제조된다. 이 수지 결합제 용액은 약 0.4중량%의 양으로 감마 아미노프로필 트리에톡시 실란을 함유한다. 이 수지 결합제 용액의 부룩필드 점도는 실시예1에 기술된 방법에 의해 측정하여 약 75-100cps의 범위에 있다. 이 결합제 용액은 약 57%의 고형물 함량을 가지며 '표준 수지 2'로 부른다.

표준 수지 2로 부터 희석되어 제조된 수지 F도 본 발명의 영역 내의 결합제 용액이다. 수지 F는 77.7중량%의 표준 수지 2 용액과 22.3중량%의 첨가된 물을 함유하도록 제조된다. 수지 F에 대한 고형물 함량은 44.3%이다.

수지 F 및 표준 수지 2는 본 발명의 몇몇 바람직한 실시 양태를 예증하기 위한 실시예에서의 시험 코어의 제조에 사용된다.

실시예 3

수지가 나트륨과 칼륨의 혼합 알칼리와 축합된, 저 고형물 함량을 갖는 수지 용액의 제조

이 실시예에서, 결합제 용액은 다음과 같이 제조된다. 약 27.3 중량부의 페놀을, 스터러, 온도계 및 콘덴서가 장치된 3목(3-neck) 플라스크 내에서 중량을 측정한다. 이 3목 플라스크에 약 14.9 중량부의 50% 수산화 나트륨 수용액을 첨가한다. 내용물을 혼합하고 수산화 나트륨을 첨가한 다음, 약 34.9 중량부의 50%포름알데히드 수용액을 65℃에서 일정 시간에 걸쳐 첨가한다. 포름알데히드가 첨가되었을 때 점도가 800cps 내지 1000cps에 이를 때까지 온도를 약 92℃까지 올려 준다. 그리고 나서 점도가 약 8000cps 내지 9000cps가 얻어질 때까지 온도를 약 72℃ 내지 74℃까지 감소시키고, 혼합물을 더 반응시킨다.

이 점도가 얻어진 후 수지 용액을 냉각시키고, 2 중량부의 50% 수산화칼륨 수용액, 3.8 중량부의 에탄올 및 약 14.4부의 물을 첨가하여 혼합한다. 용액을 냉각시키면서, 약 0.8중량%의 실란 A-1100을 첨가한다. 실시예1에서 사용된 방법에 따라 측정한 결과, 최종 결합제 용액은 약 163cps의 점도, 51%의 고형물 함량 및 약 9분 40초의 겔 시간(gel time)을 가진다. 이 결합제 용액을 실시예에서 '대조 수지 2'로 나타낸다.

수지 G는 본 발명의 영역 내의 결합제 용액을 형성하기 위하여 대조 수지 2를 희석하여 제조된다. 수지 G는 약 80중량%의 대조 수지 2와 20중량%의 첨가수를 포함하며, 37.3중량%의 고형물 함량을 갖는다.

실시예 4

재생 모래를 사용한 시험 코어의 제조

이 실시예는 재생 모래를 사용하여 시험 코어를 형성함에 있어 본 발명의 저 고형물 함량의 결합제 용액의 사용을 예증하며, 이를 시험 코어의 인장 강도를, 통상적 고형물 함량 이상을 갖는 유사한 결합제 용액을 사용하여 얻어진 것과 비교한다.

시험 코어를 제조하기 위하여, 약 1500 내지 2500gms 양의 모래를 하기 각 시험물 및 대조용 호바트 키친 에이드 혼합기(Hobart Ktchen Aid Mixer)에 첨가한다. 모래의 온도를 약 25℃ 정도로 하고, 모래 중량을 기준으로 약 1.5중량%의 결합제 용액을 모래에 첨가하여 약 1분 동안 혼합한다. 결합제 용액과 각 시험 및 대조에 사용되는 모래는 하기에서 보다 상세히 기술하게 된다.

결합제 용액을 혼합한 후에, 사용되는 결합제 용액의 중량을 기준으로 약 25중량%의 트리아세틴 경화제를 첨가하고 40초간 더 혼합한다.

혼하 후, 그렇게 대조된 생조합 배합물을 즉시 사용하여 디어테르트 696 코어 박스 내에 표준 아메리칸파운드리멘 소사이어티(American Foundrymen Society)의 2.54cm (1-인치) 도그본(dogbone) 인장 단광(briquettes)을 형성한다. 코어를 실온에서 경화시키고, 코어의 제조 후 표본을 하기의 적당한 시간 간격에서 파괴시킨다. : 1시간, 2시간, 4시간 및 20시간. 인장 코어 강도 부속물(accessory) 610-N이 장착된 디이테르트 유니버셜 모래 강도 기계(Sand Strenght Machine) 400-1을 사용하여 인장 강도를 측정한다. 3 내지 4회 정도의 인장 강도 측정값의 평균값을 결정한다.

이 실시예에서 사용되는 재생 모래는 주철 또는 강(鋼)에 사용된 주조 금형 및 코어로 부터 회수된다. 재생 모래는 트리아세틴 경화제로써 경화된 알파세트 9000으로 부터 유도된 결합제 잔류물을 함유한다. 진동 분쇄기를 사용하여 금형 또는 코어를 모래가 흩어지도록 진동시켜 모든 거대 덩어리들을 파괴시키므로써, 금속 주조 공장에 사용된 재생 몰래가 얻어지는 주조 금형 또는 코어를 분해한다. 얻어진 자유-유동 모래과립을 레드포드카버 파운드리 프로덕트(Redford Carver Foundry Products; 쉐어우드, 오레곤)에 의해 제조된 장치에서 건조 마모를 받게 한다. 얻어진 모래는 약 48.7 입자 미세도의 아메리칸 파운드리멘 소사이어티의 스크린 분포에 상당하는 입도와 0.80의 연소 손실(LOI)을 갖는다.

본 발명의 공정을 더 예증하기 위하여, 수지 A 및 표준 수지 1과 같은 실시예1에 기술된 결합제 용액을 갖는 재생 모래를 사용하여 시험 코어를 제조하여, 각각 시험 A와 대조 A를 제공한다. 생조합 배합물 및 실험 코어를 상기한 바와 같이 재조하고, 이들 시험 코어에 대한 평균 인장 강도값을 본 발명에 따라 제조된 도그본(즉, 시험 A 도그본)의 인장 강도에서 관찰되는 백분율 향상과 함께 표 2에 나타내었다. 표에 기록된 시간은 시험 코어 제조 후의 시간이다.

[표 2]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
대조-A	54	22	33	40	53	--	--	--	--
시험-A	42.5	23	42	52	63	4.5%	40%	30%	18%

표 2의 자료는 통상적 수준 이하, 즉 45% 이하의 고형물 함량을 갖는 시험 A의 결합제 용액이, 재생 모래로 부터 제조된 시험 코어에 대한 향상된 인장 강도를 제공한다는 것을 보여준다.

실시예 5

신선한 모래를 사용한 코어의 제조

이 실시예에는 신선한 모래(프리스틴사)를 가지고서, (1)종래의 결합제 용액과,(2)45% 이하의 고형물 함량을 갖는 결합제 용액을 사용하여 각각 만들어진 시험 코어들에 대하여 인장 강도를 비교하는 것이다.

시험 코어는 실시예4에 기술된 방법에 따라 제조된다. 사용될 신선한 모래는 세척 및 건조되며, 아메리칸 파운드리멘 소사이어티의 스크린 분포 약 52 입자 미세도에 상당하는 입도를 갖는다.

사용되는 결합제 용액은 수지 A와 표준 수지 1과 같이 실시예1에 기술된 것이다. 이들은 각각 시험 B 및 대조물 B를 공급하도록 사용된다. 시험 코어는 재생 모래와 같은 것은 어떠한 것도 함유하지 않는다. 이 실시예는 본 발명을 예증하지는 않으나 비교 목적으로 나타내었다. 실시예4의 절차에 따라 생조합 배합물을 얻은 후, 실시예4와 같이 시험 코어를 제조하고 테스트한다. 관찰값으로 부터

계산된 평균 인장값을, 본 발명의 결합제 조성물을 사용하여 만든 시험 코어에 대하여 나타나는 인장 강도의 백분율 변화(손실)와 함께 표3에 나타내었다.

[표 3]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
대조-B	54	55	75	95	123	--	--	--	--
시험-B	42.5	37	50	75	90	-32%	-33%	-21%	-26%

표3의 자료는, 알칼리 페놀 수지 결합제의 결합제 용액 내의 보다 낮은 고형물 함량은, 신선한 모래로 부터 제조된 시험 코어에 대해서는 보다 낮고 덜 만족스러운 인장 강도를 제공한다는 것을 보여준다.

실시예 6

대안적 재생 모래를 사용한 시험 코어의 제조

이 실시예는 본 발명의 결합제 용액으로 부터 제조된 인장 강도의 향상이 재생 모래의 입자 형태에 한정되는 것이 아니라는 사실을 예증한다.

수지 B, 수지 C 및 표준 수지 1과 같이, 실시예1에 기술된 결합제 용액을 사용하여 시험 코어를 제조하여 시험 C, 시험 D 및 대조-C를 각각 제공한다. 이들 시험물은 실시예4에 기술된 바와 같이 제조 및 시험된다.

실시예4에서 사용된 재생 모래와는 상이한 주조물로 부터, 금속의 주조에 사용된 주조 금형 또는 코어로부터 재생 모래를 회수하여 재생시킨다. 이들 금형 및 코어를 제조하는데 사용되는 결합제는 트리아세틴으로 경화된 알파세트 9000 알칼리 페놀 수지이다.

약 55.2 입자 미세도의 아메리칸 파운드리멘 소사이어티 스크린 크기 분포에서, 모래를 주조 금형 및 코어로 부터 기계적으로 재생시킨다. 이것은 1,14의 LOI를 갖는다.

이 재생 모래를 사용하여 제조된 시험 코어의 인장 강도에 대한 평균 값을 하기 표4에 나타내었다.

[표 4]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
대조-C	54	15	23	33	30	--	--	--	--
시험-C	45.6	20	27	--	49	30%	17%	--	63%
시험-D	46	22	27	40	50	46%	17%	21%	60%

실시예 4의 자료는, 상이한 공급원으로 부터 재생된 모래를 사용한 저고형물 함량의 결합제 용액에 의해서도 인장 강도의 향상이 얻어질 수 있음을 보여준다.

실시예 7

재생 모래/신선한 모래 혼합물을 사용한 시험 코어의 제조

신선한 모래와 재생 모래의 혼합물을 사용하여 수행할 경우의 본 발명의 장점을 예증하기 위하여, 낮은 고형물 함량과 통상적인 고형물 함량의 결합제 용액을 사용하여 재생 및 신선한 모래의 혼합물로써 시험 코어를 제조한다.

시험E 및 대조 D를 각각 제공하기 위하여, 수지 B 및 표준 수지 1과 같이 실시예1에 기술된 결합제

용액을 사용하여 시험 코어를 제조한다. 사용되는 모래는 재생 모래:신선한 모래 80 : 20의 혼합물이다. 신선한 모래를 세척하고 실리카 모래를 건조시킨다. 이들 시험 코어를 제조하고 실시예4에 기술된 바와 같이 시험한다.

재생 모래는 실시예 4 및 6에 기술된 재생 모래 공급원과는 상이한 주조물로 부터 얻어진다. 재생 모래를 주철 또는 강에 사용된 주조 금형 또는 코어로 부터 회수한다. 이들 주조 금형 및 코어는 실시예4에 기술된 바와 같은 트리아세틴으로 경화된 알파세트 9000 수지 결합제로 부터의 결합제 잔류물을 함유한다.

주형을 제거한 후 주조 금형 또는 코어를 분해하고, 느슨한 모래 입자들을 제거하기 위해 흔들어 준다. 그리고 나서 모래를 기계적으로 재생시킨다. 신선한 모래와 재생 모래의 블렌드는 약 39.56입자 미세도의 AFS(아메리칸 파운드리멘 소사이어티) 스크린 분포에 상당하는 크기 분포를 가지며, 0.369의 LOI를 갖는다.

본 발명의 결합제 용액을 사용하여 얻어진 인장 강도 및 백분율 향상에 대한 평균값을 하기 표5에 기록했다.

[표 5]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
대조-D	54	19	27	35	39	--	--	--	--
시험-E	45.6	28	38	44	43	47%	40%	25%	11%

표5의 자료는 본 발명의 결합제 용액이 재생 모래와 신선한 모래의 혼합물로 부터 제조된 주조 코어 또는 금형에 대하여 향상된 인장 강도를 제공함을 나타낸다.

실시예 8

증기 경화법에 의해 제조된 시험 코어

본 발명의 장점이 증기 경화법으로 제공될 수 있음을 예증하기 위하여, 낮은 고형물 함량과 통상적 고형물 이상의 함량을 가진 경화성 결합제 용액을 사용하여 증기 경화된 코어를 제조한다.

시험 코어를 제조하기 위하여, 실시예4에서 사용된 바와 같은 약 1500-2500gms의 재생 모래를 호바트 키친 에이드 혼합기에 넣는다. 재생 모래를 약 25℃까지 가온한다. 수지 F 및 표준 수지 2와 같은 실시예2에서 기술된 결합제 용액을 각각 시험-F 및 대조-E에서 사용한다. 시험-F에서는, 모래 중량을 기준으로 1.8중량%의 수지 용액을 모래에 첨가하고 2분동안 혼합한다. 대조-E에서는, 모래 중량을 기준으로 1.5중량%를 모래에 첨가하고 2분동안 휘저어 섞어 준다. 혼합이 완결되었을 때, 표준 아메리칸 파운드리멘 소사이어티의 2.54cm(1인치) 도그몬 인장 단광을 제조하기 위하여, 레드포드 카버 코어 송풍기(blower)(디펜더블파운드리 이퀴프먼트 캄파니의 상품명; 쉐어우드, 오레곤)로서 80psig의 공기압을 사용하여 재생 모래/결합제 용액의 혼합물을 1/2초 동안 3-공(3-cavity) 코어 박스 내로 불어 넣는다. 그리고 나서, 세르제(CerJet)기체 생성기(디펜더블 파운드리 이퀴이프먼트의 상품명; 쉐어우드, 오레곤)에서 생산된 메틸 포르메이트 증기로써 코어박스를 5초간 기체 처리한다. 기체 처리시, 코어는 주위 조건 하에서 경화된다. 인장 코어 강도 부속물 610-N이 장착된 디어테르트 유니버셜 모래 강도 기계 400-1을 사용하여 인장 강도를 측정한다.

시험-F에서 사용되는 수지의 양이 대조-E에서 보다 크더라도, 모래 중량을 기준으로 한 수지 고형물의 백분율은 대조-E(0.855)에 대한 것이 시험-F(0.797)에 대한 것 보다 더 높다.

제조된 본 시험 코어의 인장 강도에 대한 평균값을 하기 표6에 나타내었다.

[표 6]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
대조-E	57	23	22	26	35	--	--	--	--
시험-F	44.3	27	31	32	49	17.3%	40%	18%	40%

낮은 고형물 함량 결합제 용액으로부터 얻어진 인장 강도의 개선은, 재생 모래가 증기 경화 제조 공정에서 사용되는 경우, 본 발명의 장점이 실현될 수 있음을 나타낸다.

실시예 9

33중량% 미만의 고형물 함량 결합제 용액을 사용하는 시험 코어의 제조

이 실시예는 결합제 용액의 고형물 함량에 대한 하한치를 나타낸다. 본 발명의 결합제 용액으로 부터 제조된 시험 코어와, 보다 낮은 고형물 함량, 즉 약 33% 미만을 갖는 것에 대한 인장 강도를 비교한다.

시험 G1, 시험-G 및 대조 G를 각각 제공하기 위하여, 수지 D, 수지 E 및 대조 수지 1과 같이 실시예 1에 기술된 결합제 용액을 사용하여 시험 코어를 제조한다. 생조합 배합물을 실시예4에 기술된 바와 같이 제조하고, 트리아세틴으로 경화시킨다. 사용되는 재생 모래는 실시예4에 기술된 것과 같다. 인장 강도에 대한 평균값은 3-4회 측정된 값으로 부터 얻어지고, 하기 표7에 기록했다.

[표 7]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
시험-G1	41.3	20	27	30	45	--	--	--	--
시험-G	37.6	20	32	42	65	--	18.5%	90%	44.4%
시험-G	30.2	13	15	25	32	-35%	-44%	-16.6%	-28.8%

실시예 7의 자료는 30%-31중량% 만큼 낮은 고형물 함량을 갖는 결합제 용액의 사용은 100% 재생 모래로 제조된 시험 코어의 인장 성질에 부작용을 가짐을 나타낸다.

실시예 10

혼합된 알칼리로 부터 제조된 저 고형물 함량 결합제를 사용한 시험 코어의 제조

이 실시예는 나트륨 및 칼륨 알칼리의 혼합물과 축합된 수지를 갖는 결합제 용액이 본 발명의 장점을 제공함을 예증한다. 본 발명의 결합제 용액 및 통상적인 고형물 함량 이상의 결합제로 부터 제조된 시험 코어에 대한 인장 강도를 비교한다.

시험H 및 대조H를 제공하기 위하여, 수지G 및 대조 수지 2와 같이 실시예3에 정의된 수지를 사용하여 시험 코어를 제조한다. 재생 모래는 실시예4에 기술된 것과 동일한 모래이다. 이들 시험 코어를 제조하고, 실시예4에 기술된 바와 같이 시험한다. 평균 인장 강도 값은 3 또는 4회 측정한 값으로 부터 얻어지며, 하기 표8에 기록했다.

[표 8]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
대조-H	51	20	22	20	15	--	--	--	--
시험-H	37.3	22	23	32	28	10%	4%	60%	86%

표8의 자료는 페놀 수지 결합제가 나트륨 및 칼륨 알칼리의 혼합물로 제조되는 경우에도 인장 강도의 개선이 얻어질 수 있음을 나타낸다.

실시예 11

2가지 성분의 결합제 용액을 사용한 시험 코어의 제조

이 실시예는 시험 코어를 형성하는데 2가지 성분의 결합제 용액을 사용하고, 이들로 부터 얻어진 인장 강도의 향상을 예증한다. 재생 모래는 실시예4에 기술된 것과 동일한 모래이다.

이 실시예의 2가지 성분의 결합제 용액은, (1)표준 수지 1 및 (2)모래에 첨가되는 일정량의 희석수를 포함한다. 얻어진 코어의 인장 강도를, 첨가된 희석수 없이 표준 수지 1만의 사용으로 얻어진 시험 코어와 비교한다.

시험 코어를 제조하고 실시예4에 기술된 바와 같이 시험한다. 대조I 및 시험I를 위하여, 약 1.5중량%의 표준 수지를 재생 모래에 첨가한다. 시험I에 있어서, 재생 모래의 초기 중량을 기준으로 0.2중량%의 물을 별도의 성분으로서 재생 모래에 첨가한다.

평균 인장 강도 값을 각 대조 및 시험에 대해 3 또는 4회 측정한 값으로 부터 얻고 이들을 하기 표9에 기록했다.

[표 9]

	결합제 용액의 고형물 함량	인장 (psi)				인장의 향상 %			
		1시간	2시간	4시간	24시간	1시간	2시간	4시간	24시간
대조-I	54	33	38	45	60	--	--	--	--
시험-I	46.5	40	53	65	72	21%	39%	44%	20%

표9의 자료는 경화성 결합제 용액이 2가지 성분으로 구성되고, 조합된 성분에 대한 고형물 함량이 50중량% 이하로 있는 경우, 시험 코어에서 향상된 인장 강도가 얻어질 수 있음을 보여 준다. 이 실시예에서, 물은 제2성분 및 희석제로서 사용되었는데, 이것은 인장 강도에 있어서의 보다 증가된 개선을 초래할 것으로 기대되는 실란 용액일 수 있다.

상기 명세서와 실시예에 있어서, 결합제는 에스테르 경화성 알칼리 페놀 수지의 수용액이다. 결합제가 산성 또는 중성의 페놀 수지이고, 경화제 및 알칼리도 공급원이 수지-모래 혼합물에 함께 또는 따로따로 첨가되는 경우의 비교 결과들이 얻어질 수 있다. 알칼리도의 공급원은 에스테르 경화가 효과적으로 이루어질수 있도록, 결합제 용액에 알칼리도를 부여해야만 한다.

본 발명이 이들의 특이적 실시 양태와 관련하여 기술되었으나, 더욱 변경할 수 있음이 이해될 것이다. 이 출원은 일반적으로 본 발명의 원리를 따르고 본 발명이 속한 기술 내의 공지 및 상업적 실행 내에 올 때, 본 공개로부터 그러한 이탈을 포함한 어떠한 본 발명의 변경, 용도 또는 장치라도 망라하려는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a)40중량% 이상이 재생 모래인 모래와, (b)에스테르 관능성을 갖는 경화제에 의해 주위 온도에서

경화될 수 있고, 33내지 47중량%의 고형물 함량을 갖는 알칼리 페놀 수지 수용액, 및 (c)상기 수지가 주위온도에서 경화될 수 있도록 에스테르 관능성을 갖는 경화제를 조합하고, 형상화 및 상기 형상을 경화시키는 것을 포함하여 구성되며, 상기 재생 모래는, 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지에 의해 형상으로 이미 결합되어 용융 금속과 접촉하도록 노출된 후, 자유-유동 모래 입자의 형태로 상기 형상으로 부터 회수되고, 그 표면 상에 남아 있는 표면 잔류물을 가지는 것인, 물품 내 모래의 40% 이상이 재생 모래이고 나머지가 프리스틴사인, 수지-결합 모래로 이루어진 주물용 성형품의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수지 용액이 (i)중량 평균 분자량(Mw)이 500 내지 2500이며, (ii)포름 알데히드 : 페놀의 몰비가 1 : 1 내지 3 : 1이며, (iii)알칼리:페놀의 몰비가 0.2 : 1 내지 1.2 : 1이며, (iv)알칼리 성분이 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬 또는 이들의 혼합물을 포함하며, (v) 상기 용액은 상기 수지 수용액의 0.05중량% 내지 3.0중량% 한도까지 실란을 함유할 수 있으며, (vi)상기 수지는 주위 온도에서, C_1-C_3 알킬 포르메이트, C_1 내지 C_{10}의 카르복실산, 및 일가 및 다가 알코올로 부터 형성된 유기 에스테르와, 부티로락톤, 프로피오락톤, 카르로락톤 및 이들의 혼합물을 포함하는 저분자량 락톤에 의하여 경화될수 있는 것인, 알칼리 페놀 포름알데히드 수지의 수용액을 포함하여 구성되는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 알칼리 페놀 수지의 용액이 35 내지 45중량%의 고형물 함량을 갖는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 재생 모래가 그 표면 상에 물로 제거 가능한 잔류물을 갖는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 수지 내의 포름알데히드 : 페놀의 몰비가 1.2 : 1 내지 2.6 : 1인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수지 수용액이, 알칼리 페놀 수지의 고형물 함량이 50 내지 75중량%인 제2 알칼리 페놀 수지 수용액에, 일정량의 물을 첨가하므로써 만들어지는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (a),(b) 및 (c)를 조합하여 얻은 생성물이 생조합 배합물을 구성하며, 상기 생조합 배합물 중 상기 경화제(c)의 양이 결합제 용액(b)의 중량을 기준으로 10중량% 이상인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 모래는 분해된 주물용 금형 또는 코어로 부터 재생되고, 모래가 얻어지는 주물용 금형 및 코어 내의 경화된 결합제는, (a)락톤, 카르복실산 에스테르, 유기 카르보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로 부터 선택된 경화제에 의하여 주위 온도에서 경화되며, (b)에스테르 경화 알칼리 페놀 포름알데히드 수지는, 수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 리튬 또는 이들의 혼합물을 포함하는 알칼리에 의하여 축합된, 페놀 : 포름알데히드의 몰비 1 : 1 내지 1 : 3의 범위에서의 페놀과 포름알데히드의 반응 산물인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 경화성 결합제 용액이, 결합제 용액의 중량을 기준으로, 0.05중량%까지 낮을 수 있는 농도의 실란을 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 수용액의 고형물 농도가, 135℃에서 3시간 동안 샘픔 1.5g을 가열하여, 잔류물의 중량을 고형물 중량으로서 측정하여 결정되는 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 수용액이 15-150cps의 브룩필드 점도를 가지며, 브룩필드 점도는 20rpm, 25℃에서 제1번 스핀들을 가지는 모델 RVF 브룩필드 점도계를 사용하여 결정되는 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, 상기 모래의 50 내지 100중량%가, 금속 주조 공정에서의 사용에 이어 기계적으로 분해된 주물용 금형 또는 코어로 부터 재생된 모래를 포함하며, 상기 주물용 금형 또는 코어는 락톤, 카르복실산 에스테르, 유기 카르보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로 부터 선택된 경화제에 의해 경화된 알칼리 페놀 수지에 의하여 만들어지고, 상기 고형물은 칼륨 알칼리 페놀 수지를 포함하는데, 이때 수산화 칼륨 : 페놀의 몰비는 0.2 : 1 내지 1.2 : 1이고, 상기 칼륨 알칼리 페놀과 포름알데히드는 페놀과 포름알데히드의 비 1 : 1 내지 1 : 3.0에서의 반응에 의해 얻어지며, 상기 경화성 결합제 용액은 20rpm, 25℃, 53% 내지 58% 고형물 함량에서 제1번 스핀들을 갖는 모델 RVF 브룩필드 점도계로 측정된 바에 따라 75 내지 250cps의 브룩필드 점도를 갖는 방법.

청구항 13

(a)모래, (b)용매 및 알칼리 페놀 수지 고형물로 구성되며 알칼리 페놀 수지 고형물 함량이 33 내지

47중량%인 경화성 결합제 용액, 및 (c) 주위 온도에서 상기 수지르 경화시킬 수 있는, 결합제 용액의 중량을 기준으로 10중량% 이상의 양으로 존재하는 에스테르 관능성을 갖는 경화제의 혼합물로 구성되며, 상기 모래는, 금속 주조 공정에서의 사용에 이어 분해된 주물용 금형 또는 코어로 부터 얻어진 재생 모래를 40중량% 이상 포함하고, 상기 재생 모래는, 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지에 의하여 형상으로 이미 결합된 후 자유-유동 모래 입자의 형태로 상기 형상으로 부터 회수되고, 그 표면 상에 남아 있는 표면 잔류물을 가지는 것인, 주물용 금형 및 코어를 제조하는데 사용되는 생조합 배합물.

청구항 14

제13항에 있어서, 경화성 결합제 조성물은 두 가지의 별도 성분들을 포함하는데, 제1별도 성분은 상기 알칼리 페놀 수지 및 용매이고 제2별도 성분은 옹매로서, 이들이 혼합되면, 두 가지 별도 성분들은, 혼합된 두 가지 별도 성분들의 중량을 기준으로 33 내지 47%의 고형물 함량을 갖게 되는 생조합 배합물.

청구항 15

제14항에 있어서 경화성 결합제 용액의 상기 두 가지 성분들이, (a)고형물 함량이 50중량% 이상인 알칼리 페놀 수지 용액, 및 (b)상기 성분들이 혼합되었을 때, 그 고형물 함량이 33 내지 47중량%의 범위로 제공되기에 충분한 양의 물로 구성되는 생조합 배합물.

청구항 16

제14항에 있어서, 경화성 결합제 용액은 또한 실란을 포함하며, 실란의 농도는 상기 결합제 용액의 중량을 기준으로 0.05중량% 만큼 낮은 생조합 배합물.

청구항 17

락톤, 유기 카르보네이트, 카르복실산 에스테르 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로 부터 선택된 에스테르 경화제에 의해 주위 온도에서 경화될 수 있는 알칼리 패놀 수지의 수용액으로 구성되며, 상기 수지용액이 33 내지 47중량%의 고형물 함량을 가지고, 모래의 40중량% 이상이 재생 모래로서, 상기 재생 모래는, 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지에 의해 형상으로 이미 결합된 후 자유-유동 모래 입자의 형태로 상기 형상으로 부터 회수되고, 그 표면 상에 남아 있는 알칼리 수지 결합제의 잔류물을 가지는 것인, 모래를 결합시키는 결합제 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 고형물은 중량 평균 분자량(Mw)이 500 내지 2500이고; 포름알데히드 : 페놀의 몰비가 1 : 1 내지 3 : 1이며; 알칼리 : 페놀의 몰비가 0.2 : 1 내지 1 : 2.1이고; 상기 조성물은 상기 수지 수용액의 0.05 내지 3.0중량% 한도까지 실란을 함유할 수 있으며, 상기 수지는 주위 온도에서 C_1-C_3 알킬포르메이트, C_1-C_{10} 카르복실산, 및 일가 및 다가 알콜로 부터 형성된 유기 에스테르와, 저분자량의 락톤으로 경화될 수 있는 것인 결합제 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 모래의 50% 이상이 재생 모래인 결합제 조성물.

청구항 20

제17항에 있어서 상기 수지 용액은 고형물 농도 33% 내지 47%에서 15-150cps 범위의 브룩필드 정도를 가지며, 브룩필드 점도는 20rpm, 25℃에서 제1번 스핀들을 가지는 모델 RVF 브룩필드 점도계를 이용하여 측정되는 결합제 조성물.

청구항 21

모래의 50 내지 100 중량%가 금속의 주조 공정에서의 사용에 이어 기계적으로 분해된 주물용 금형 또는 코어로 부터 재생된 모래인, 모래를 결합시키는 결합제 조성물로서, 상기 재생 모래는 아메리칸 파운드리멘 소사이어티의 25 내지 140 입자 미세도의 스크린 분포에 상당하는 크기를 가지며 에스테르 경화 알칼리 페놀 수지에 의해 형상으로 이미 결합된 후 자유-유동 모래 입자의 형태로 상기 형상으로 부터 회수되고, 그 표면 상에 남아 있는 알칼리 수지 결합제 잔류물을 가지며, 상기 주물용 금형 또는 코어는 락톤, 카르복실산 에스테르, 유기 카르보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로 부터 선택된 경화제에 의해 경화된, 알칼리 페놀 수지에 의하여 제조되고, 상기 경화성 결합제 용액은 33 내지 47중량%의 고형물 함량을 가지며, 상기 고형물은 칼륨 알칼리 페놀 수지를 포함하는데, 여기서 수산화 칼륨:페놀의 몰비는 0.2 : 1 내지 1 : 1.2이고, 상기 칼륨 알칼리 페놀 포름알데히드 수지는 1 : 1 내지 1 : 3.0 몰비의 페놀과 포름알데히드의 반응에 의해 얻어지며, 이때 상기 경화성 결합제 용액 수지는, 20rpm, 25℃, 53% 내지 58%의 고형물 함량에서 제1번 스핀들을 가지는 모델 RVF 브룩필드 점도계로 측정된 바에 따라 75 내지 250cps의 브룩필드의 점도를 가지는 것인, 모래를 결합시키는 결합제 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 조성물은 경화된 결합제 조성물의 인장 강도를 증가시키는 실란을 더욱 포함하여 구성되는 조성물.