(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

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

(45) 공고일자 1997년02월11일
(11) 공고번호 특1997-0001549

(21) 출원번호	특1989-0004657	(65) 공개번호	특1989-0015802
(22) 출원일자	1989년04월08일	(43) 공개일자	1989년11월25일
(30) 우선권주장	179,392 1988년04월08일 미국(US)		
보오든 인코포레이팃드 엘런 저어맨 버언트
미합중국 오하이오주 43215 콜럼버스시 이이스트 브로오드 스트리이트 180
(73) 특허권자
미합중국 오하이오주 43215 콜럼버스시 이이스트 브로오드 스트리이트 180
(72) 발명자 에스 라자 이 예르
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 소현영 (책자공보 제4812호)

(54) 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지와 결합된 재생사의 인장 강도를 향상시키는 방법 및 이 방법에 따라 처리되는 재생사를 포함하는 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지와 결합된 재생사의 인장 강도를 향상시키는 방법 및 이 방법에 따라 처리되는 재생사를 포함하는 조성물

[도면의 간단한 설명]

본 발명은 알카리성 페놀 수지 결합제 및 재생사(reclaimed sand)를 포함하는 주물 금형 및 코어의 제조에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 재생사 및 알카리성 페놀 수지 결합제로부터 생산된 물품의 인장 강도를 향상시키기 위해 재생사를 처리하는 방법에 관한 것이다.

본 출원은 1988년 4월 8일에 출원된, 동시계류중인 출원, R.I. AC-2105, 일련번호 제179,391호에 밀접하게 관련되며, 이는 또한 재생 주물사의 효과적인 재사용에 관련되어 있다. 이 동시 출원은 재생사를 포함하는 주물사에 대한 결합제로서 특별한 농도(즉, 고형물 함량)를 갖는 에스테르 경화성 알카리 페놀 수지를 사용한다. 이 출원은 참고로서 여기에 명백히 포함된다.

경화성 결합제와 결합되는 모래로부터 주물 금형 및 코어의 제조시, 모래를 재사용하는 일은 중요한 경제적인 고려의 대상이다. 주물사는 통상적으로 사용된 다음, 대부분의 수지 결합제가 사용되는 경우, 반복적으로 재사용될 수 있다. 통상적으로, 재사용에 따른 모래의 작은 손실이 있으며, 이런 손실을 사용된 모래의 프리스틴 사(pristine sand)를 첨가시킴으로 인한 것이다. 이런 조건은 대부분의 수지 결합제와 함께 실험되고 있다.

그러나, 최근에는 알카리성 페놀 수지가 광범위하게 사용되고 있으며, 이런 수지는 주변 온도에서 에스테르 경화될 수 있다. 이러한 수지 결합제 시스템은 락톤이 경화제로서 사용되는 특허 제4,426,467호; 카르복실산 에스테르가 이와 같이 사용되는 제4,474,904호; 및 에스테르가 기체성 또는 증기상인 제4,468,359호에 공개되어 있다. 이런 특허들은 참고로서 여기에 분명히 포함된다.

이런 결합 시스템이 많은 장점을 제공하는 반면, 때때로 관찰되는 단점과 상쇄되고 있다. 예컨대, 모래가 재사용되는 경우, 금형 또는 코어의 인장 강도가 떨어진다. 이는 주무 경제면에서 심각한 영향을 미칠 수 있다.

상기 사용된 모래가 재상용될 수 있는 정도는, 얻을 수 있는 인장 성질에 의해 종종 결정된다. 인장 강도를 결정하는 한 요인은 재생사의 표면에 결합시키기 위한 결합제의 능력이다. 보다 높은 재결합 강도는 재생사의 보다 높은 사용 정도를 허락한다.

주물 금형 또는 코어로부터 모래를 재생시키기 위해서, 사용된 금형 또는 코어를 흔들고 진동시키거나 기계적으로 분해시킨 다음, 주조물을 제거시켜 모래를 느슨하게 하고 모든 덩어리 또는 집괴를 부순다. 재생사의 결합 성질은 일반적으로 프리스틴사 보다 나쁘므로, 효과적인 사용을 위한 가공처리를 더 요구한다. 재생사를 기계적, 습윤적 및 열적으로 처리하는 세 방법이 일반적으로 인식되어 있다.

기계적 처리는 사용된 모래를 분쇄시키고, 세척하거나 다른 기계적인 마모를 시켜 모래의 각 낟알을 자유롭게 하고, 결합제 잔류물을 제거시키고, 깨끗한 모래 표면을 제공하고 분말(fines)을 제거시키

는 것을 전형적으로 포함한다. 습윤 처리 가공은 모래를 물로 세척하고, 배수시키고, 세척한 모래를 다음 사용을 위해 필요한 수분 정도로 건조시키는 것을 포함한다. 열 처리 공정에 있어서는, 모래를 약 120℃또는 그 이상의 온도에서 가열시켜 결합제 잔류물을 분해시키거나 태운다.

이런 처리 공정의 하나의 통상적인 목적은 결합제 잔류물을 제거시키는 일이다. 결합제 잔류물의 수준은 연소 손실(loss-on-ignition)(L.O.I) 시험에 의해 결정될 수 있다. 새 모래는 약 0.1%의 L.O.I를 갖는 반면, 처리되지 않고 사용된 모래는 약 0.5~3%의 L.O.I룰 갖는다.

결합제가 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지인 주물 금형 또는 코어로부터 재생사의 회수되는 경우, 습윤 처리 공정이 매우 효과적인 것으로 밝혀졌다. 습윤 처리 공정은 프리스틴사와 본질적으로 동등한 높은 결합강도를 나타내는 모래를 생상할 수 있다. 그러나 열적 및 기계적 처리는 이런 높은 결합 강도를 갖는, 처리후 사용되는 모래를 생상시키지 못한다. 습윤 처리 공정이 임의 재생사 표면의 해로운 잔류물을 깨끗하게 해준다(cleanse)는 사실을 알게된다. 기계적 및 열적 처리는 이런 해로운 잔류물을 제거시키는데 있어서 분명히 효과적이지 못하다.

그러나, 기계적 처리 공정은 가장 경제적이기 때문에 주물 산업에 의해 가장 통상적으로 이용되고 있다. 열 처리 공정은 높은 에너지 비용 때문에 비교시 바람직하지 못하다. 습윤 처리 공정은 모래를 건조시키기 위한 세액 및 에너지 비용과 연관된 처리 문제 때문에 비교시 바람직하지 못하다.

기계적 및 열 처리 공정에서의 제한점 때문에, 이렇게 처리된 재생사, 특히 경화된 결합제가 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지인 주물 금형 또는 코어로부터 회수되는 것들은 프리스틴사(pristine sand)보다 나쁜 결합 성질을 갖는다. 이런 나쁜 결합 성질은 많은 경우에 있어서 재생사의 사용 수준을 주물코어 및 금형 형성시 총 모래의 약 50중량%로 제한시킨다. 원하는 경제적 측면을 얻고 처리 비용을 최소화시키기 위해서는 , 재생사의 사용이 90중량% 이하의 수준까지 되는 것이 필요한다.

비교시, 산 경화된 페놀 수지, 산 경화된 푸란 수지, 또는 페놀-우레탄 수지와 같은 산 경화된 결합제를 사용하는 주물 금형 및 코어로부터 얻은, 사용된 재생사는 열 또는 기계적 처리 후 결합 강도에 있어서 심한 손실을 받지 않는다. 그러나, 습윤 처리 공정은 일반적으로 이런 사용된 모래에 대해 효과적이지 못하다.

종종, 주물 내 기계적 및 열적으로 처리된 재생사의 사용 수준은 총 모래사용의 80~90중량% 만큼 높다. 이론적으로, 이런 재생사의 사용 수준은 100%만큼 높을 수 있지만; 조작 손실이 있으며 추가량의 프리스틴사로 모래더미를 보충하는 것이 일반적으로 필요하다.

80~90중량% 까지 높은 이런 사용된 재생사의 사용 수준을 얻을 수 있도록, 에스테르 경화된 알카리성 페놀수지로 만들어진 주물 금형 및 코어로부터 재생된, 사용된 모래의 결합 능력을 향상시키는 것이 바람직하다.

미합중국 특허 제3,487,043호에서, 충전제에 대한 무기 충전제 물질의 처리는 예컨대, 섬유 유리, 티타니아, 세라믹 섬유 또는 분말, 카본 블랙, 실리카, 알루미나, 실리카 가루, 석면, 점토 등일 수 있다. 실란은 이런 충전제 강화 재료로서 직접 사용될 수 있다(col.3, 라인 55~58). 강화 또는 충전 수지는 파이프, 탱크 및 다른 이런 목적을 만드는데 사용된다. 주물 산업에 있어서 유용한 제안은 없다.

실란 용액을 사용하는 중합체용 강화 무기 충전제(유리 매트)의 처리는 미합중국 특허 제4,118,540호 및 영국 특허 명세서 제882058호에 공개되어 있다. 이 처리 공정에서는, 충전제를 실란 용액에 침지시킨 다음 건조시킨다. 실란은 중합체에 대한 유리 매트의 친화력 또는 수용 정도를 향상시킨다고 보고 있다. 주물 적용에서 이런 처리를 사용하는 제안은 없으며, 건조 단계는 에너지를
소비한다.

J. 로빈 및 다른 사람들은 주물 산업에 있어서, 이소시아네니트 결합제 시스템의 사용에 관한 여러 특허들을 갖고 있다. 이 중 한 특허 제3,403,721호에서는, 모래를 실란으로 예비 피복시킨다고 나와 있지만(col.4, 라인32~39), 이 특허에서 설명된대로, 이런 시스템에서의 예비 피복은 몇 명 다른 단계에서 실란을 첨가시키는 것에 비해 어떠한 장점도 제공하지 못한다.

결합 강도를 증가시키기 위해 수지 결합제 용액에 실란을 첨가시키는 것은 잘 알려져 있다. 실란이 수지 용액에 첨가되는 방법 및 조성물은 바로 거론된 두 특허에 공개되어 있으며, 또한 미합중국 특허 제4,256,623호 , 제4,111,253호 및 제3,234,259호 및 영국 특허 명세서 제876,033호에 공개되어 잇다.

이제 만족스러운 인장 강도를 갖는 결합된 물품을 형성하기 위한 재생사의 능력이 실란 용액을 사용한 재생사의 처리에 의해 향상될 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 이런 처리는 재사용하기 위해 회수되어 기계적 또는 열적 재생 처리된 사용된 모래에 일반적으로 유용하다. 일반적으로 요구되지는 않지만, 습윤 재생 처리시킨 사용된 모래에 또한 유용하다.

본 발명은 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지를 사용하여 효과적인 사용을 위해 재생 주물사를 처리하는 방법을 제공하고 있다. 이런 방법에서, 재생사는, 에스테르 경화성 알카리성 페놀 수지를 사용하여, 재생된 실란-처리사로부터 생산된 주물 금형 또는 코어와 같은 수지 결합된 형태에서 인장 강도의 증가를 제공하기에 충분한 양으로, 실란 용액과 혼합된다.

본 발명은 사용된 모래의 적어도 20중량%가 재생사인, 주물 금형 또는 코어와 같은 수지 결합사 형태를 생상하는 방법을 제공한다. 사실, 재생사의 양은 바람직하게는 사용된 모래의 50%, 60%, 80%, 또는 심지어 100%이다. 많은 주물에 있어서, 경제적인 측면은 재생사 수준의 60~80%가 적어도 사용된다고 지적하고 있다. 이런 방법은 생조합 배합물 안에, 결합제 용액, 경화제 및 실란-처리 재생사를 혼합시키고, 이런 배합물로부터 원하는 형태를 형성하고, 결합제를 경화시키는 단계들을 포함한다. 실란 용액은 생조합 배합물 제조와 동시에, 또는 전, 후에 재생사에 적용될 수 있다.

재생사에 적용시키기 위한 실란 용액의 바람직한 양은 재생사의 중량을 기준으로, 약 0.005~1.0중

량% 범위에 들며, 실란 용액의 바람직한 농도는 실란 용액의 중량을 기준으로, 약 5~90중량%, 바람직하게는 10~50중량% 범위에 든다.

본 발명에 따라 실란으로 재생사를 처리하는 것은 알카리성 페놀 수지 결합제 용액에 실란 또는 실란 용액을 첨가시키거나, 희석시키지 않은 실란으로 제생사를 처리하는 것보다 효율적인 것으로 밝혀졌다.

본 발명은 부가적으로 생 조합 배합물을 제공하기 위해 본 발명의 공정을 수행하는데 사용될 수 있는 결합제 시스템을 제공한다. 이 결합제 시스템은 각각의 세 성분들 : (a)에스테르 관능성을 갖는 경화제에 의해 실온에서 경화될 수 있는 페놀 수지의 수성 용액, (b) 수지에 대한 경화제, 및 (c) 실란 용액을 포함한다. 이런 세 성분들은 임의 순서로 재생사와 혼합될 수 있으며, 뒤따라 결합제는 경화되어 단단해질 것이다. 에스테르 관능성을 갖는 경화제가 주변 온도에서 경화를 시작할 경우, 페놀 수지는 알카리성 페놀 수지일 수 있다.

또한, 페놀 수지가 중성 또는 산성일 경우, 경화제는 바람직하게는 에스테르 관능성 및 혼합시킴에 따라 경화 조건을 가져오는 수지에 충분한 알카리성을 부여하는 능력을 갖는 혼합물 또는 용액일 수 있다. 또한 이런 수지에 경화제 및 알카리성 급원을 각각 첨가시키는 것이 가능하다. 이 결합제 스스템은 모래가 100% 재생된 것이거나 프리스틴사와의 혼합물이거나 간에, 모래에 첨가되고 재생되어 유용한 인장 강도를 갖는 주물 금형 및 코어와 같은 수지 결합 형태를 제공할 수 있다.

여기에서 사용된, 재생사란 용어는 알카리성 수지 결합제를 갖는 수지 결합 형태로 형성된 다음, 자유롭게 유동하는 과립 형태로, 재생 및 재사용하기 위해 회수된 모래를 말한다. 본 발명은 에스테르 경화된 알카리성 페놀 결합제에 의해 이전에 결합되어 사용된 모래의 사용에 대해 개발하고 있다. 재생을 위해 회수되는 경우, 이런 종전에 결합된 모래는 에스테르 경화성 알카리성 페놀 수지 결합제와 사용된 것과 같이 다시 사용될 수 있지만, 이에 따라 형성된 수지-결합 물품은, 일반적으로 원하는 것보다 낮은 인장 강도에 의해 특징지워진다. 이는 사용된 모래 낟알 상에 물로 제거가능한 잔류물의 존재에 기인하는 것으로 믿고 있다. 이런 잔류물은 여러 다른 성분들로 구성되는 것으로 나타나지만, 인장 강도에 미치는 영향에 있어서 중용한 것은 알카리 실리케이트인 것으로 보고 있다. 종전에 사용된 알카리성 페놀 수지 결합제가 칼륨 페놀 수지인 경우, 잔류물은 칼륨 실리케이트를 포함할 것이다. 다른 알카리성 실리케이트는 다른 알카리성 수지에 의해 생산된다고 보고 있다.

회수된 사용된 모래에 대한 표면 잔류물은 또한 경화된 수지 결합제, 탄소, 부분적으로 탄소화된 수지 결합제 및 먼지 입자 또는 필름 뿐만 아니라 존재하는 임의의 알카리성 실리케이트를 포함한다고 예상될 것이다. 이런 물질들 중 몇몇은 수세에 의해, 몇몇은 열적 또는 마모 처리에 의해 제거될 수 있다. 본 발명의 사용은 만족스러운 인장 강도를 갖는 수지 결합사 물품의 생산을 가져오기 때문에, 잔류물의 성질 및 나쁜 인장 강도의 원인에 대한 걱정을 없애는 장점을 갖는다.

본 발명은 에스테르 경화성 알카리성 페놀 수지를 갖는 회수된 사용된 모래를 사용하는 실제적인 방법을 제공하여, 이런 잔류물의 존재에도 불구하고, 허용가능한 인장 강도를 갖는 수지 결합사 형태를 형성한다. 본 발명은 공지된 경우 믿지 못할 정도로 간단하게 나타나지만, 발전시키기가 쉽지 않으며; 이는 회수된, 사용된 모래에 실란 용액을 적용시키는 것을 포함한다.

이후 편리하게 언급하기 위해서, 본 발명의 적용가능한 회수된 사용된 모래는, 알카리성 결합제와, 전에 결합된 형태로부터 회수된 모래, 또는 잔류 알카리성을 갖는 모래 과립, 또는 그 표면에 물로 제거가능한 잔류물을 갖는 모래로서 언급된다. 본 발명의 사용을 통해 얻어진 인장 강도에 있어서의 향상에 대한 불확실성이 없다 할지라도, 전에 회수된 알카리성 수지 결합사에서 관찰되는 나쁜 인장 강도 원인의 불확실성 때문에 이런 또 다른 표현이 사용된다.

회수된 사용된 모래는 이제 당분야에 공지된 것처럼 기계적 및 열적 재생공정에 의해 본 발명의 실행시 사용하기 위해 제조될 수있다. 이런 공정들은 아메리칸 파운드리맨 소사이어티(American Foundrymen's Society's)금형 및 코어 시험 편람(pp.4.2~4.5)에 정의된 대로, 25~140낟알 미세도(Grain Fineness)의 스크린 분포에 상응하는 크리의 재생사 과립을 생상하기 위해 사용될 수 있다. 프리스틴사에 대해 가장 바람직한 낟알 크기는 약 30~80의 스크린 분포를 갖고, 재생사에 대해 가장 바람직한 낟알 크기는 유사한 크기 패턴 및 분포를 따른다.

주물 산업에서 통상적으로 사용된 모래는 실리카사, 석영, 크로마이트사, 지르콘사 및 올리빈사(olivine sand)를 포함하지만, 많은 다른 물질들이 사용될 수 있다.

본 발명이 관련된, 회수된 사용된 모래는 페놀, 크레졸, 레소르시놀, 3,5-크실레놀, 비스페놀-A, 다른 치환된 페놀 및 그 혼합물을 포함하는 페놀을 예컨대, 포름알데히드, 아세트알데히드, 퍼푸르알데히드, 및 알데히드 혼합물과 같은 알데히드와 반응시켜 얻은, 페놀 수지와 미리 결합된 모래이다. 바람직한 반응물질은 페놀 대 포름알데히드의 몰 비율이 약 1 : 1~1 : 3, 가장 바람직하게는 1 : 1.5~1 : 2.8 범위로 사용된 페놀 및 포름알데히드이다.

이런 페놀 수지를 축합시키는데 사용된 적합한 알카리성 물질은 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 및 그 혼합물을 포함하여, 이 중 수산화 칼륨이 가장 바람직하다. 알카리성 물질의 일부는 알카리 금속 수산화물의 일부를 예컨대, 수산화 마그네슘 및 수산화 칼슘과 같은 2가 금속 수산화물로 치환시켜 제공될 수 있다. 이런 페놀 수지에 대한 알카리 : 페놀의 물 비율은 바람직하게는 약 0.2 : 1~1.2 : 1 범위에 있다.

보다 통상적으로 유용한 페놀 수지는 일반적으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정된 바와 같이, 바람직하게는 500보다 크고, 보다 바람직하게는 700보다 크고, 가장 바람직하게는 약 1000~2500 범위에 드는 중량 평균 분자량을 갖는 것들이다. 여기에서 사용된, 바람직한 GPC방법에서, 수지 샘플을 테트라히드로푸란(THF) 안에 용해시킨 다음, 1N 염산으로 중성화시킨다. 이렇게 형성된 염을 여과에 의해 제거시키고, 여과된 상등액체 수지 용액을 GPC기구 상에서 조작하여 분자량을 결정한다. 기구는 각각 10^4, 500 및 50A 단위의 다공성을 갖는 워터 모델(Waters mode) 6000A 펌프,

워터 모델 R401 차동굴절율 검지기, 워터 모델 730데이터 모듈(Data Module)(PL 겔 30㎝ 10㎕ 컬럼) 및 주입기와, 첫번째 칼럼 사이에 위치한 0.5㎛라인내 여과기, 및 100㎕ 루프가 갖추어진 레오다인 모델(Rheodyne model) 70-10샘플 루프 주입기를 포함한다.

수성 알카리성 레소울(resole)에 대한 분자량을 결정하기 위해서, 절차는 하기와 같다. 10㎖메탄올 안에 1g 수지를 용해시킨다. 1N 염산을 사용하여 완충시킨 pH미터 상에서 pH를 7로 맞춘다. 100㎖ 불안정한 THF를 첨가시키고 모든 수지가 확실히 용액으로 있도록 계속해서 휘저어 섞어준다. 모든 침전된 염을 가라앉혀 5㎖ 샘플 유리병으로 상등 액체 500㎕ 를 옮긴다. 35℃의 온도에서 최소 시간(약 5분)동안 진공 하에 용매를 제거시킨다. 1㎖ 이동 상을 첨가하고 여과시킨다.

칼럼의 일차적인 보정(calibration)은 30분 동안 120℃의 온도 및 황산 촉매를 사용하여 2,4'-디히드록시디페닐 메탄과 포름알데히드의 반응(1.5 : 1의 몰비율)에 의해 형성된 올리고머 및 페놀을 사용하여 수행된다. 이는 8개 이하의 고리 화합물(분자량 850)에 대해 각 피이크를 제공한다. 이 이상에서의 보정 곡선은 외삽시킨다.

일단 칼럼이 일차적인 기준으로 보정되면, 수지를 진행시켜 이들의 중량 평균 분자량을 얻는다. 이 샘플들 중 하나는 보유 시간 뿐만 아니라 계산된 분자량 평균의 정체를 날마다 검사하기 위한 이차적인 기준으로서 선택될 수 잇다.

기준 수지 용액은 일관된 보유 시간 및 분자량이 얻어질 때까지 GPC시스템이 시동되어 반복되는 각 시간에 주입되어야만 한다. 보정이 만족스럽다면 샘플을 진행시킬 수 있다. 결과는 일관되지만 예상되는 것과는 상이하고, 또한 시스템 내 공기 거품이 누출되거나 잡히지 않는다면, 일차적인 기준으로 칼럼을 다시 보정해야만 한다.

페놀 수지 결합제의 유용한 수성 용액은 약 40～75중량%, 바람직하게는 약 50～60중량% 범위의 고형물 함량을 가져야만 한다. 이런 용액의 브룩필드 점도는 일반적으로 약 50～약 750cps범위에 있다. 3시간 동안 135℃에서 정치시킨 후에 측정된 바와 같이, 53～58중량% 범위에 있는 고형물 함량에서 이런 용액의 브룩필드 점도는 25℃에서 20r.p.m에서 1번 스핀들을 갖는 RVF 모델 브룩필드 점도계를 사용하여, 약 75～250cps, 바람직하게는 100～150cps범위에 있는 것이 바람직하다.

바람직한 페놀 수지의 몇몇은 미합중국 특허 제4,474,904호 및 제4,468,359호에 기술된 보다 고도의 알카리성 페놀 수지이다. 이런 수지에 있어서, 알카리함량은 수산화 칼륨 대 페놀의 몰 비율 면으로 표현되며, 수산화 칼륨은 가장 바람직한 알카리로서 기술된다는 사실이 주지된다. 본 발명의 바람직한 칼륨 알카리 축합 페놀 수지에 있어서, KOH : 페놀의 몰 비율은 약 0.2 : 1～1.2 : 1범위에 든다.

사용된 모래가 얻어지는 주물 금형 또는 코어 내의 경화된 결합제는 알카리성 페놀 수지의 수성 용액에 처음에 첨가된 실란을 포함할 수 있다. 특정 실란은 이로부터 생산된 금형 및 코어의 인장 강도를 향상시키기 위해 페놀 수지 용액에 통상적으로 첨가된다. 페놀 수지 용액의 중량을 기준으로, 0.05중량% 만큼의 낮은 양으로도, 인장 강도에 있어서 상당한 향상을 제공하다고 밝혀졌다. 보다 높은 수준의 실란은, 페놀 수지 용액의 중량을 기준으로 약 0.6중량%의 양 이하로 사용되어 강도에 있어서 보다 큰 향상을 제공한다. 보다 높은 수준의 실란농도의 사용은 부가되는 비용 때문에 바람직하지 못하다. 게다가, 전형적으로 사용되는 실란은 아미노 알킬실란으로서 질소를 함유하므로, 과량의 실란의 사용은 주조시 핀호울(pinhole) 결합의 위험을 증가시킬 수 있고, 이런 이유 때문에, 결합제의 중량을 기준으로 3중량%를 초과해서는 사용되지 않는다.

바람직한 경화제는 락톤, 유기 카르보네이트, 카르복실산 에스테르, 및 그 혼합물을 포함한다. 이런 종류들은 알카리성 페놀 수지의 에스테르 경화에 필요한 에스테르 관능성을 나타낸다.

일반적로, 감마-부티로락톤, 발레로락톤, 카프로락톤, 베타-프로피오락톤, 베타-부티로락톤, 베타-이소부티로락톤, 베타-이소펜틸락톤, 감마-이소펜틸락톤 및 델타-펜틸락톤과 같은 저분자량 락톤이 적합하다. 적합한 카르복실 산에스테르는 단쇄 및 중쇄 길이, 즉, 단길이 또는 중길이, 즉 C_1～C_{10} 카르복실 산을 갖는 약 C_1～C_{10} 알킬 일가-또는 다가 알콜을 포함한다. 특정 카르복실산 에스테르는 n-부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 및 트리아세틴(글리세롤 트리아세테이트), 디메틸 글루타레이트, 및 디메틸 아디페이트를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

유기 카르보네이트 중, 적합한 것들로는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌글리콜 카르보네이트, 글리세롤 카르보네이트, 1,2-부탄디올 카르보네이트, 1,3-부탄디올 카르보네이트, 1,2-펜탄디올 카르보네이트 및 1,3-펜탄디올 카르보네이트를 포함하지만, 여기에 제한되지는 않는다.

사용된 모래가 얻어지는 주물 금형 또는 코어는 메틸 포르메이트 및 에틸 포르메이트를 비롯하여, C_1～C_3 알킬 포르메이트와 같은 저분자량 카르복실산 에스테르로 기체 처리시켜 또한 경화될 수 있다. 기체 처리 촉매는 증기 또는 에어로졸로서 운반 기체 안에 분산되는 것이 바람직하다. 이런 운반 기체는 알킬 포르메이트 경화제와 반응되어서는 안되거나 경화 반응 또는 생성물의 다른 성질에 나쁜 영향을 미친다는 점에 있어서 불활성적이어야만 한다.

이런 알킬 포르메이트의 상대적 휘발성은 기체 처리 촉매로서 이들은 사용할 수 있게 한다. 이는 특히 약 31.5℃의 대기압에서 비점을 갖는 휘발성 액체인 메틸 포르메이트에 해당된다. 주변 온도에서, 액체 메틸 포르메이트를 통해 운반 기체를 보내어 농축된 메틸 포르메이트 증기를 제공하기에 이는 충분히 휘발성이다. 에틸 및 프로필 포르메이트는 대기압에서 54。～82℃ 범위에서 비점을 갖는 메틸 에스테르보다 덜 휘발성이다.

운반 기체 내 포르메이트 촉매의 농도는 바람직하게는 적어도 0.2부피%, 가장 바람직하게는 30～80부피%이다. 사용된 알킬 포르메이트의 총량은, 전형적으로 페놀 수지 용액의 10～110중량%, 바람직하게는 15～35중량%일 것이다. 적절한 기체 처리에 필요한 시간은 코어 또는 금형의 크기 및 복잡성 및 사용된 특정 수지에 따라 좌우된다. 이는 0.1초만큼 짧을 수 있지만 보다 일반적으로 1초～1분

범위이다. 이런 기체 처리 절차는 미합중국 특허 제4,468,359호에 특히 기술된다.

본 발명의 주물 적용에 유용한 사용된 재생사를 좀 더 규명해 보면, 모래가 얻어지는 주물 금형 또는 코어는 일반적으로 금속 주조 공정에서 사용되어 왔다. 재사용에 따른 모래로부터 만들어진 수지 결합 물품의 인장 강도를 저해하거나 제한하는 잔류물을 생성시키는 것으로 생각되는 것은, 금속 주조 공정 동안 받게 되는 열이다.

주물사를 재생시키는데 있어서, 주조물을 금형 또는 코어로부터 먼저 제거한다. 주조물에 부착된 모든 모래를 털어낸다. 그런 다음, 금형 또는 코어를 흔들고 진동시켜 모든 느슨해 있는 모래 입자들을 제거시키고, 모든 덩어리를 파괴시켜 자유롭게 유동하는 모래 과립을 얻는다. 몇몇 경우에 있어서, 이는 사용된 모래를 회수하는데 필요한 전부일 수 있다. 커다란 덩어리가 있는 경우, 혼련기, 혼합기, 덩어리 파쇄기 등에 의해 분쇄시킬 수 있다.

재생사가 원하는 입자 크기인 경우, 실란 용액은, 그러한 실란-처리사로부터 만들어진 또는 주물 코어 및 금형 또는 다른 수지 결합 물품의 인장 강도를 증가시키기에 충분한 양으로 적용된다. 실란 용액의 바람직한 양은 재생사의 중량을 기준으로, 약 0.05～1중량% 범위에 든다. 보다 바람직하게는 실란 용액의 양은 재생사 중량을 기준으로 약0.1～0.5% 범위에 든다.

회석되지 않은 실란, 즉 약 100중량%의 실란 농도가 사용된 재생사로부터 얻은 금형 또는 코어에 대해 바람직한 인장 강도의 향상을 제공할 것일지라도, 용매 안에서 실란을 회석시킴으로써 보다 효율적으로 실란을 사용하는 것이 바람직하므로, 모래에 용액을 용이하게 적용시킨다.

바람직하게는, 사용되는 실란 용액은 용액의 총 중량을 기준으로, 적어도 1중량%의 실란 농도를 갖는다. 보다 바람직하게는 실란 농도는 용액의 총 중량, 즉 용매 및 실란 용질을 기준으로, 약 5～90중량%; 보다 바람직하게는 약 10～50중량% 범위에 든다. 사용된 실란 용액의 바람직한 양이 모래를 기준으로 약 0.05～1.0중량%인 경우, 이와 같은 보다 바람직한 실란 농도가 적용된다.

재생사 및 실란 용액의 혼합시 사용된 교반 정도는 생산된 금형 및 코어에 대한 높은 인장 강도를 얻는데 중요하다. 고속도의 연속 혼합기는 매우 효과적인 것으로 밝혀졌다. 저속 장치가, 필요한 교반 및 본 발명에서 원하는 개선된 결과를 제공할 수 있다 하더라도, 고속 혼합기는 훨씬 더 좋은 결과를 제공할 것이다.

사용된 재생사의 처리시, 실란 용액을 결합제 용액 및 경화제 첨가와 동시에 또는 이후에 모래에 첨가될 수 있다. 재생사 표면에 실란 용액을 노출시키는 것은 수지 결합제 용액 및 경화제의 혼합물의 존재에 의해 명백히 방해되지는 않는다.

실란 용액의 일부를 형성하는 실란은 수지 결합제와 결합되는 경우 재생사로부터 얻은 주물 코어 및 금형의 인장 강도를 향상시키는데 효과적인 것들이다. 이런 실란은 주물 산업에 잘 알려져 있다.

적합한 실란으로는, R'이 C_2-C_6 알케닐-카르복시기 또는 C_2-C_6 알케닐, 아미노-C_1-C_6 알킬아미노, 히드록시 C_1-C_6 알킬아미노, 히드록시, 우레이도, 글시독시, 멀캅토, 에폭시, 아미노에 결합된 C_2-C_6 알킬렌기이고, 기 R이 같거나 다를 수 있는 C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시-치환된 C_1-C_6 알킬기로부터 선택되는, 일반식$R'Si(OR)_3$ 에 따르는 것들을 포함한다. 이런 실란으로는 감마-히드록시 트리메톡시실란, 히드록시 메틸 디에톡시 메틸실란, N-(감마-아미노프로필)-감마-아미노프로필 트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필 트리메톡시실란, 감마-카르복시 ㅡ프로필 트리에톡시실란, 델타-아미노부틸 트리메톡시실란, 감마-멀캅토 프로필 트리메톡시실란, 감마-아미노 프로필 트리에톡시실란, 감마-우레이도 프로필 트리에톡시실란, 및 감마-글리시독시 프로필 트리에톡시실란을 포함한다.

적합한 실란은 상기에 제한되지는 않는다. 영국 특허 명세서 제876,033호에는 상기 일반식에 따르지 않는 적합한 실란을 공개하고 있다.

이것들을 예컨대 p-아미노산 페닐 트리펜옥시실란, p-히드록시 페닐 트리클로로실란, 디-p-히드록시 페닐 디에톡시실란, 및 p- 아미노 페닐 메틸 트리에톡시실란을 포함한다.

가장 통상적으로 사용된 실란은 아미노실란이다. 바람직한 이런 아미노실란은 일반식 $H_2N(CH_2)nSi(OR')_{3-x}(R^2)_{X'}$ (여기서 n은 2～4의 정수와 같고, R^1 은 1～4개의 탄소원자의 알킬기이고, R^2 는 1～4개의 탄소 원자의 알킬기 또는 페닐이고 x는 0또는 1이다)에 속하는 아미노알킬 알콕시 실란을 포함한다. 상기하지 않은, 이런 실란의 특별한 예로는 감마-아미노프로필 트리메톡시실란, 감마-아미노부틸 트리에톡시실란, 감마-아미노 펜틸 트리에톡시실란, 감마-아미노프로필 디에톡시 메틸실란, 감마-아미노프로필 디에톡시 에틸실란, 감마-아미노프로필 디에톡시 페닐실란, 델타-아미노부틸 디에톡시 페닐실란, 델타-아미노부틸 디어텍시 메틸실란, 및 델타-아미노부틸 디에톡시 에틸실란을 포함한다.

n이 2～4개의 정수이고, m이 2～3의 정수이고, R^1 이 1～4개의 탄소원자의 알킬기이고, R^2 가 1～4개의 탄소 원자의 알킬기이고 x가 0또는 1인 일반식 H_2N-$(CH_2)m$-NH-$(CH_2)nSi(OR')_3$-X(R^2)X의 N-(아미노알킬) 아미노알킬 실란으로 또한 언급되는, 디아미노실란 또한 적합하다. 이런 실란의 특정 예로는, N-(감마-아미노프로필)-감마-아미노프로필 트리에톡시실란, N-(감마-아미노프로필)-감마-아미노프로필 트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필 디메톡시 메틸실란을 포함한다.

미합중국 특허 제4,256,623호에는 아미노알킬 알콕시실란 및 디아미노실란의 적합한 알킬 치환 종들을 공개하고 있다. 이런 것들로는 보다 특별하게 , N-메틸-감마-아미노프로필 트리에톡시실란, N-에틸-감마-아미노프로필 트리메톡시실란, N-메틸-감마-아미노프로필 디메톡시 메틸실란, 및 N-(N-메틸-베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필 디메톡시 메틸실란, 및 N-(감마-아미노프로필)-N-메틸-감마-

아미노프로필 디메톡시 메틸실란을 포함한다.

실란에 대한 적합한 용매는 물과 양립하는 유기 용매, 바람직하게는 극정 유기 용매, 물과 같은 수성 액체, 및 그 혼합물로부터 선택될 수 있다. 수성 액체는 물이 값이 싸다는 점에서 바람직한 용매이며 보다 높은 인장강도는 물에 용해된 실란으로부터 종종 얻어진다. 선택된 용매는 실란의 용해도에 의해 우선적으로 결정된다. 가장 바람직한 이런 실란은 전형적으로 40중량%의 실란 농도의 수성 용액으로 구입가능한 아미노알킬실란이다. 수성용액인, 결합제 용액과 양립 가능하도록 사용된 모든 유기 용매가 수용성인 것이 바람직하다. 적합한 유기 용매는 메탄올 및 에탄올과 같은 1~6개의 탄소 원자의 글리콜 및 알콜을 포함한다. 알콜은 상기 우레이도 실란 및 글리시독시실란에 적합한 용매이다. 물은 아미노 실란에 대해 바람직한 용매이다.

주물 금형 및 코어

경화성 결합제 시스템 및 모래(이중 적어도 20중량%는 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지로써 만들어지고, 또한 일반적으로 분해된 주물 금형 또는 코어로부터 재생 이용된, 사용된 모래이다)로부터 주물 금형 및 코어를 생상하는 방법이 본 발명에 이해 또한 제공되고 있다.

이런 방법은 재생사, 수지 결합제 용액, 및 경화제로 구성된 생조합 배합물을 형성하는 것을 포함하는데, 여기서 적어도 20중량%, 바람직하게는 50~100중량%의 모래가 사용되며, 주물 금형 또는 코어와 같은 물품으로부터의 재생사는, 생조합 배합물로부터, 생산된 물품의 인장 강도를 증가시키기에 충분한 양으로 실란 용액에 적용되어 왔다.

실란 용액 및 재생사는 원하는 형태를 형성하기 전에 혼합된다.

이 생조합 배합물에서 사용된 결합제 용액은 에스테르 관능성을 갖는 경화제와 함께 실온에서 결화될 수 있는 페놀 수지 수용액을 포함한다. 가장 바람직하게는, 페놀 결합제는 (i) 고형물 함량이 40~75% 범위에 있고, (ii) 중량 평균 분자량(Mw)이 500~2500, 바람직하게는 700~2000, 보다 바람직하게는 800~1700이고, (iii) 포름알데히드 : 페놀 몰 비율이 1 : 1~3 : 1, 바람직하게는 1.2 : 1~2.6 : 1이고, (iv) 알칼리 : 페놀 몰 비율이 0.2 : 1~1.2 : 1, 바람직하게는 0.6 : 1~1.2 : 1이고, (v) 사용된 알카리가 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 및 이들의 혼합물을 포함하고, (vi) 상기 용액이 상기 수성 수지 용액의 0.05~3.0중량%정도까지 실란을 임의로 함유할 수 있으며, (vii) 상기 수지가 C_1-C_3 알킬 포르메이트, C_1-C_{10} 카르복실산 및 일가- 및 다가 알콜로부터 형성된 유기 에스테르, 및 부티로락톤, 프로피오락톤, 카프로락톤을 비롯한 저분자량 락톤, 및 그 혼합물을 사용하여 실온에서 경화가능한 알카리성 페놀 포름알데히드 수지의 수성 용액이다.

그러나, 페놀 수지는 또한 산성 또는 중성 수지일 수 있으며, 그 수성용액은 에스테르-관능성 경화제가 수지 용액에 첨가되는 동시에 또는 그 전에 알카리성으로 만들어진다. 그렇지 않으면, 바람직한 실시양태를 위해 또한 매개변수(i)~(iii) 및 (vi)~(vii)을 적용하고, 수지에 알카리성 급원을 첨가시킨 후에, 매개변수(iv) 및 (v)를 적용한다.

결합제 용액 내 알카리성 페놀 수지의 양은 모래 입자들 사이에 필요한 접착 결합을 제공하기에 충분해야만 한다. 모래의 중량을 기준으로, 약 0.5~8중량% 범위의 수지 용액의 양이 바람직하며, 2중량% 이하의 양이 가장 바람직하고, 여기서 페놀 수지 용액은 약 40~75중량%, 바람직하게는 약 50~60중량%의 고형물 함량을 갖는다. 이런 수지 용액에 대한 브룩필드 점도는 25℃, 20r.p.m.에서 1번 스핀들을 갖는, RVF 모델 브룩필드 점도계 상에서 측정된 약 40~75%의 고형물 함량에서, 약 50~750cps이다.

50%이하의 고형물 함량을 갖는 함량을 갖는 결합제 용액은 프리스틴사와 함께 사용하기에 바람직하지 못하다. 75중량% 이상의 고형물 함량을 갖는 결합제 용액은, 이런 용액의 점도가 너무 높기 때문에 사용되지 않는다.

생조합 배합물의 세번째 성분은 결합를 경화시키기 위한 경화제이다. 바람직한 경화제는 락톤, 유기 카르보네이트 및 카르복실산 에스테르, 또는 이런 시약의 혼합물이다.

본 발명을 포함하는 주물 금형 또는 코어를 생상하는 방법은 경화성 결합제 용액이 운반 기체와 함께 또는 직접적으로, 알킬 포르메이트로 기체처리시킴으로써 경화되는 그런 방법들을 포함한다. 이런 방법들은 미합중국 특허 제4,468,359호에서 보다 특별하게 기술되어 있다.

사용된 경화제의 양은 일반적으로 주변 온도 및 압력인, 경화 조건화에 상기 결합제를 경화시키기에 충분해야만 한다. 경화제가 모래 및 결합제 용액과 혼합되어 생조합 배합물을 제공하는 경우, 결합제 용액의 중량을 기준으로, 약 10~110%의 경화제 농도가 바람직하다.

종종 바람직한 성분인, 경화성 결합제 용액 내 임의 성분은 주물 금형 또는 코어 생성물의 인장 강도를 증가시키는데 효과적인 실란이다. 적합한 실란은 상기와 같은 것들이다. 결합제 용액에 첨가된 실란의 양은 생산된 물품에 대한 인장 강도에 있어서 증가를 제공하는 것이다. 이런 양은 일반적으로 결합제 용액을 기준으로, 약 0.05~3중량% 범위에 든다.

생조합 배합물의 형성에 덧붙여, 일반적으로 주물 코어 또는 금형이 될, 원하는 형태로 이런 생조합 배합물을 형성하기 위한 단계들이 선택되어야만 한다. 이는 생 조합 배합물의 모든 성분들을 함께 혼합시킨 다음, 원하는 형태로 이 혼합물을 형성하므로써 수행될 수 있다. 또한, 모래 및 결합제 용액은 혼합되어 원하는 형태로 형성된 다음, 1~3개의 탄소원자의 알키 포르메이트로 기체 처리될 수 있다.

실란 용액은 생조합 배합물의 형성 다음에, 또는 이와 동시에 재생사와 함께 혼합될 수 있다. 형태를 이룬 생조합 배합물 내 결합제가 알킬 포르메일로 기체 처리됨으로써 경화되는 경우, 이에 대한 예외가 있다. 이런 경우 재생사는, 생조합물을 원하는 형태로 형성시키기 전에 실란 용액과 혼합되는 것이 중요하다. 재생사와 혼합되기 위한 실란 용액의 적합한 양은, 처리되지 않은 모래로부터 제

조된 유사한 물품과 비교하여, 생산된 주물 코어 및 금형의 인장 강도를 증가시키기에 충분한 양이다. 실란 용액의 바람직한 양 및 바람직한 농도는 상기와 같다.

본 발명에서 사용하기 위한 바람직한 재생사는 (1) 경화된, 알카리성 페놀 수지 결합제로써 만들어지고, (2) 금속 주조 공정에 노출되어 왔으며, (3) 기계적으로 분해되어 사용된 수지 결합 주물 금형 또는 코어로부터 얻어진다. 재생사에 바람직한 입자들은 25～140 낟알 미세도의 AFS 스크린 분포 크기를 갖는다.

생조합 배합물

상기 방법에서 사용되는 배합물은 모래를 포함하는데, 이 중 적어도 20중량%는 일반적으로 금속 주조 공정에서 사용되는 분해된 주물 금형 및 코어로부터 재생된다.

재생사는, 실란 용액으로 처리되지 않은 재생사로부터 만들어진 유사한 물품과 비교시, 이로부터 얻어진 금형 및 코어의 인장 강도를 증가시키기에 충분한 양으로 실란 용액과 혼합된다. 바람직한 실란 용액은 상기와 같다.

생조합 배합물은 또한 수지 결합, 바람직하게는 주물 금형 및 코어로서 사용하기에 필요한 강도를 갖는 모래를 결합시키기에 충분한 양으로 사용되는 알카리성 페놀 포름알데히드 수지 용액을 포함한다. 바람직한 결합제 용액 및 그 양은 상기와 같다.

생조합 배합물의 세번째 성분은 락톤, 카르복실산 에스테르, 유기 카르보네이트 및 이런 시약들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 경화제이며, 이는 주변 온도 및 압력에서 결합제를 경화시킨다. 경화제는 상기 결합제 용액을 경화시키기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직한 경화제의 양은, 40～75중량%의 고형물 농도를 가지는 수지 용액의 중량을 기준으로, 약 10～110중량%이다. 사용되는 실란 용액의 양은, 사용되는 모래중 재생사의 비율에 의존하며, 바람직하게는, 재생사의 중량을 기준으로 0.05 내지 0.5중량%이다.

이 생조합 배합물의 성분들은, 결합제의 균일한 경화를 얻기 위해 균일하게 혼합된다. 이는 단순한 랩 배치(lab batch)혼합기, 고속의 연속 혼합기, 또는 주물사에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 형태의 혼합기를 사용하여 수행될 수 있다.

결합제 시스템

주물 금형 및 코어를 생산하기 위해 사용될 수 있는 결합제 시스템이 발명에 의해 또한 제공되고 있다. 이 시스템은 각각의 세 성분을 포함한다. 첫번째 성분은 상기와 같은 알카리성 페놀 수지 결합제 용액이다. 바람직한 결합제 용액은 상기 확인된 알카리성 페놀 수지 용액이다.

결합제 시스템 내 두 번째 성분은 주변 온도에서 상기 결합제를 경화시키는데 적합한 경화제이다. 적합한 경화제는 락톤, 우기 카르보네이트, 카르복실산 에스테르, 및 그 혼합물로부터 선택된다.

세번째 성분은 수성 용액, 유기 용액 또는 그 혼합물일 수 있는 실란 용액이다. 적용된 실란은 바람직하게는 결합제의 수성 용액과 양립할 수 있는 용액이다. 메탄올 및 에탄옥이 적합한 용매이다. 적합한 실란은 상기 자세하게 설명된 것들이다.

결합제 시스템을 사용하기 위해, 적절한 강도의 주물 코어 또는 금형을 제공하는데 필요한 수지 용액 및 실란 용액의 양이 모래에 첨가되어 혼합된다. 모래의 일부는 바람직하게는 재생사이다. 결합제 용액의 양은 바람직하게는 모래의 중량을 기준으로 약 0.5～8중량%범위에 있다. 경화제의 바람직한 양은 전형적으로 40～75% 고형물 함량의 결합제 용액의 중량을 기준으로 10～110%범위에 있다. 사용된 실란 용액의 양은 사용된 모래 안의 재생사의 분량에 따라 달라지는데, 바람직하게는 재생사의 중량을 기준으로 0.05～0.5중량%이다.

이 결합제 시스템의 수지 및 실란 성분은 임의 순서로 모래와 혼합될 수 있으며 생산된 물품에 우수한 인장 강도를 제공해야만 한다. 단지 소량의 재생사 즉, 총 모래의 약 40중량% 이하가 사용되는 경우, 사용된 실란 용액에 따라, 절약을 위하여, 프리스틴사와 혼합시키기 전에 재생사를 처리하는 것이 바람직 할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예 및 이런 실시예에 의해 설명될 것이도, 달리 지시가 없는 한, 그밖의 명세서를 통한 부 및 %는 중량에 의한 것이며, 온도는 ℃로 나타낸다.

[실시예 1]

감마-아미노프로필 트리에톡시실란의 수성 용액을 사용한 재생사의 예비 처리

본 실시예에서, 재생사를 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란의 수성 용액으로 처리하여 시험 코어를 형성하기 위해 사용한다. 이런 시험 코어를 처리되지 않은 모래로부터 얻은 시험 코어와 비교한다.

시험 코어는 아래 처리된 재생사로부터 만든다.

대조 표준 1-재생사를 처리하지 않는다.

시험A-모래 중량을 기준으로 0.096중량%의 물로 희석시킨 감마-아미노프로필 트리에톡시실란 40%수용액을, 모래 중량을 기준으로 0.024중량%로서 25℃에서 재생사를 처리한다.

시험B-모래 중량을 기준으로 0.072중량%의 물로 희석시킨 감마-아미노프로필 트리에톡시실란 40%수용액을, 모래 중량을 기준으로 0.048중량%로서 25℃에서 재생사를 처리한다.

시험C-40%의 감마-아미노프로필 트리에톡시실란 수용액을, 모래 중량을 기준으로 0.12중량%로서 25℃에서 재생사를 처리한다.

사용된 모래는 용융된 철 또는 강철 주조시 사용된 주물 코어 및 금형으로부터 얻은 재생사의 혼합물이다. 이런 모래가 얻어진 금형 및 코어 내경화 결합제는 25℃에서 20r.p.m.에서 1번 스핀들을 갖는 RVF 모델 브룩필드 점도계로 결정시에, 100~150cps의 브룩필드 점도를 갖는 보르덴(Borden), Inc.로부터의 ALpHASET9000칼륨 알카리 페놀-포름알데히드 수지 결합제이다. 이 수지 결합제는 약 54중량%의 고형물 함량, 약 1 : 1.8의 페놀 : 포름알*드 몰 비율, 및 약 0.85 : 1의 KOH : 페놀 몰 비율을 갖는다. 이 수지 결합제는 결합제 용액의 중량을 기준으로, 약 0.4중량%의 양으로 감마 아미노프로필 트리에톡시 실란을 또한 함유한다. 이 수지를 트리아세틴으로 경화시킨다.

모래를 재생시키는 경우, 사용된 금형 및 코어를 진동 분쇄기(제네랄 키네매틱스(General Kinematics)Corp.의 진동 분쇄기 배링톤, [11)안에서 흔들어 느슨한 미립자들을 제거시키고 모든 덩어리를 분쇄시킨다. 모래 낟알을 주변 온도에서 열적/기계적 장치(얼치(Eirch)기계, 메이플, 온타리오, 캐나다)안에서 기계적으로 처리한다. 재생사는 약 39.1 낟알 미세도의 AFS 스키린 분포를 갖는다. 재생사의 L.O.I.는 약 0.450이다.

본 발명의 공정을 수행하는데 있어서, 재생사를 호바트 키친 에이드(Hobart Kitchen aid)혼합기에 첨가시키고 25℃로 되게 하여, 첨가된 실란 용액과 약 1분동안 혼합시킨다.

시험 코어를 생산하기 위해, 각 시험 및 대조 표준용 모래 1500~2500g을 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시킨다. 이 모래를 약 25℃의 온도로 되게 하여 실란 용액을 적용시키고, 약 54중량%의 공형물 함량을 갖는, ALpHASET 9000칼륨 알카리 페놀-포름알데히드 수지의 약 1.5중량%의 수성 용액을 이 모래에 첨가시킨다. 이 수지 결합제 용액은 20r.p.m. 및 25℃에서 1번 스핀들을 갖는 모델 RVF 브룩필드 점도계를 사용하여 100~150cps 범위의 브룩필드 점도를 갖는다. 수지의 중량%는 모래의 중량을 기준으로 한다. 수지에 대한 페놀 : 포름알데히드 몰 비율은 1 : 1.8이다. 수지에 대한 KOH : 페놀의 몰 비율은 0.85 : 1이다. 수지 결합제 용액은 결합제 용액의 중량을 기준으로, 약 0.4중량%의 양으로 실란 감마-아미노프로필 트리에톡시를 부가적으로 함유한다.

수지 및 모래를 약 1분동안 서로 혼합시킨 다음, 수지 용액의 중량을 기준으로, 약 25중량%의 트리아세틴을 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시키고 또 다시 약 40초동안 혼합시킨다.

혼합시킨 후에, 디어터트(Dietert) 696 코어박스 내 스탠다드 아메리칸, 파우드리맨 소사이어티 2.54㎝(1-인치) 도그본(dogbone) 인장 단광(tensile briquettes)을 형성하기 위해 즉시 모래를 사용한다. 코어를 실온에서 경화시키고 혼합이 이루어진 후에, 다음 시간 간격 : 1시간, 2시간, 4시간, 및 24시간에서 분쇄시킨다.

인장 강도 측정은 인장 코어 강도 액세서리(Tensile Core Strength Accessory) 610-N이 갖추어진 디어터트 유니버샬 모래 강도 기계 400-1을 사용하여 수행한다.

각 시험 및 대조 표준에 대해 얻어진 3~4 코어의 인장 강도를 상기 간격으로 측정하여 평균을 낸다. 평균값을 지시된 인장 강도의 %향상과 함께 표 1에 기록한다.

[표 1]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%		인장 강도의 % 향상							
	수지 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-1	…	…	23	33	35	35	…	…	…	…
시험 A	0.024	0.096	42	50	53	53	82.6	51.5	51.4	51.4
시험 B	0.048	0.072	41	58	63	60	78.2	75.7	80.0	71.4
시험 C	0.120	…	42	58	68	70	82.6	75.7	94.0	100.0

표 1의 자료는 모래를 실란 용액으로 예비 처리함으로써 얻어질 수 있는 인장 강도의 진보적 향상을 설명하고 있다. 물로 실란을 희석시키는데 있어서의 효과 및 경제성은 또한, 시험 A로부터 얻어진 코어의 초기 인장 강도 및 시험 C의 인장 강도가 동등하며, 시험 A와 비교시 시험C가 5배 많은 실란을 이용한다고 나타내고 있다. 시험 B로부터 얻은 코어는, 실란을 덜 사용한다 할지라도, 보다 후의 시간 간격에서는 시험C의 코어와 같은 인장 강도를 보여준다.

[실시예 2]

결합제 내 실란 용액 대 실란으로의 예비 처리

본 실시예에는 부가적인 실란을 결합제 용액에 첨가되는 경우 얻어진 시험 코어와 본 발명의 공정을 사용은 시험 코어의 인장 강도를 비교한다.

시험 코어는 아래 처리돈 재생사로부터 만든다.

대조 표준 2-재생사를 처리시키지 않는다.

대조 표준 3-재생사를 처리시키지 않지만, 모래의 중량을 기준으로, 0.02중량%의 감마-아미노프로필 트리에톡시실란의 40% 수용액을 결합제 용액에 첨가시킨다.

시험D-모래 중량을 기준으로 0.18중량%의 물로 희석시킨, 대조 표준 3에 기술된 40% 수용액을, 모래 중량을 기준으로 0.02중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다.

처리된 재생사의 이런 다른 몫들을 처리하는 경우, 25℃에서 호바트 키친 에이드 혼합기 내의 모래에 실란 용액을 직접 첨가시켜 약 1분 동안 혼합시킨다.

본 실시예에서 사용된 모래는 용융된 철 또는 강철 주조시 사용된 주물 금형 및 코어로부터 재생된 것이다. 실시예 1에 기술된 ALpHASET 9000칼륨 알카리 페놀-포름알데히드 수지 결합제를 결합제로서 사용하여, 이와 같은 금형 및 코어를 만든다. 경화제로서 트리아세틴을 사용하여 이와 같은 수지를 경화시킨다. 모래를 재생시키는 경우, 사용된 금형 및 코어를 실시예 1에 기술된 진동 분쇄기 안에서 흔들어 느슨한 미립자들을 제거시키고, 남아있는 모든 덩어리를 분쇄시킨다.

시험 코어를 생성하기 위해, 각 시험 및 대조 표준용 모래 1500~2500g을 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시킨다. 이 모래를 약 25℃의 온도로 되게 하여, 실란 용액을 적용시키고, 모래의 중량을 기준으로 약 1.5중량%의 수지의 수성 용액을 모래에 첨가시켜 약 1분동안 혼합시킨다. 이 수지 결합제는 시험 코어를 제조하기 위한 실시예 1에 기술된 것과 같다.

그런다음, 수지 용액의 중량을 기준으로 약 25중량 %의 트리아세틴 경화 제를호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가하여 또다시 약 40초동안 혼합시킨다.

혼합시킨 후에, 디어터트 696 코어박스 상ㅇ의 스탠다스 아메리칸 파우드리맨 소사이어티 2054cm(1-인치) 도 그본 인장 단광을 형성하기 위해 즉시 모래를 사용한다.

코어를 실온에서 경화시키고, 혼합이 이루어진 후에 다음 시간 간격 : 1시간, 2시간, 4시간 및 24시간에서 분쇄시킨다. 인장 강도 측정은 인장 코어 강도 액세서리 610-N이 갖추어진 디어터트 유니버샬 모래 강도 기계 400-1을 사용하여 수행한다. 각 시험 및 대조 표준에 대해 얻어진 3~4번 인장강도를 결정하여 평균낸다. 대조 표준-2, 대조 표준-3, 및 시험 D에 대한 평균 인장 강도 값을 표 2에 나타낸다.

[표 2]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%		인장 강도의 % 향상							
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-2	0	0	10	12	22	25	…	…	…	…
대조표준-3	0.02	…	15	26	32	30	50%	100%	95.4%	20%
시험 D	0.02	0.18	30	37	44	47	200%	208%	100%	88%

표 2의자료는 수지 결합제에 여분의 실란을 첨가시키는 것을 본 발명에 따라 재생사를 예비처리하기 위해 실란 용액을 사용하는 것보다 덜 효과적이라는 사실을 보여주고 있다. 시험 D에 대한 인장 강도의 향상은 초기에 대조 표준-3에서 얻은 것의 4배이며, 일반적으로 24-시간에 걸쳐 인장 강도에 있어서 2배의 향상을 나타낸다.

[실시예 3]

다른 재생사를 갖는 결합제에 첨가된 실란 용액 대 실란으로 처리

실시예 3은, 부가적은 실란을 결합제 용액에 첨가하는 경우 얻어진 시험 코어와 본 발명을 이용하여 얻은 시험 코어의 인장 강도와의 또 다른 비교를 제공하고 있다.

시험 코어는 아래 처리된 재생사로부터 만든다.

시험 E-약 1분동안 호바트 키친 에이드 혼합기에서 혼합시킴으로써, 모래의 중량을 기준으로 0.18중량%의 물로 희석시킨 감마-아미노프로필 트리에톡시실란 40% 수용액을, 모래의 중량을 기준으로 0.02중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다.

대조 표준 4-재생사를 처리하지 않는다.

대조 표준 5-재생사를 처리하지 않지만, 재생사의 중량을 기준으로 0.02중량%의 감마-아미노프로필 트리에톡시실란의 40% 수용액을 결합제 용액에 첨가시킨다.

본 실시예에서 사용된 재생사는 철 또는 강청 주조시 사용된 주물 금형 및 코어로부터 재생된 것이다. 이 모래는 실시에 2의 것들과는 다른 주물로부터 나온 것이지만, 이러한 금형 및 코어내 경화 결합제는 실시예 1에 기술된 ALpHASET 9000 칼륨 알카리 페놀 수지로부터 유도된다.

트리아세틴을 사용하여 이런 결합제를 경화시키며, 결합제 용액의 중령을 기준으로 약 0.4중량%의

감마-아미노프로필 트리에톡시실란을 함유한다. 모래를 재생시키는 경우, 사용된 금형 및 코어를 진동 분쇄기로 흔들어 느슨한 미립자들을 제거하고 모든 덩어리를 분쇄시킨다. 이런 모래 과립을 코레코, Ic.(게르만타운(Germantown), Wi.)에서 제조된 간접적으로 가열된 회전 킬른(Kiln)형 열 재생기 안에서 약 750℃에서 열적으로 가열시켜 약 57.1낟을 미세도의 AFS 스크린 분포를 갖는 과립을 얻는다.

시험 코어를 생산하기 위해, 각 시험 및 대조 표준용 모래 1500~2500g을 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시킨다. 이 모래를 호바트 키친 에이드 혼합기 안에서 약 25℃의 온도로 되게 하여 실란 용액을 적용시키고, 실시예 1에 기술된, 약1.5중량%의 페놀-포름알데히드 수지 용액을 첨가시켜 약 1분 동안 혼합시킨다. 수지용액의 양은 모래의 중량을 기준으로 한다.

그런 다음, 수지 용액의 중량을 기준으로 약25중량%이 트리아세틴을 경화제로서 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가하고, 또다시 약 40초 동안 혼합시킨다.

혼합시킨 후에, 디어터트(Dietert) 696 코어박스 내 스탠다드 아메리칸 파우드리맨 소사이어티 2.54cm(1-인치) 도그본 인장 단광을 형성하기 위해 즉시 모래를 사용한다. 코어를 실온에서 경화시키고, 혼합이 이루어진 후에 다음 시간 간격 : 1시간, 2시간, 4시간 및 24시간에서 분쇄시킨다.

인장 코어 강도 액세서리 610-N이 갖추어진, 디어터트 유니버샬 모래 강도 기계 400-1을 사용하여 인장강도를 측정한다. 각 시험 및 대조 표준에 대해 약3~4번 인장 강도를 측정하여 평균낸다. 평균 인장 강도값은 대조 표준 4와5, 및 시험 E에 대해 표3에 주어진다. 시험 D의 인장강도 또한 비교 목적을 위해 표3에 기록한다.

[표 3]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%		인장 강도의 % 향상							
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-4	…	…	20	28	37	45	…	…	…	…
대조표준-5	0.02	…	37	54	77	90	85%	92.8%	108%	100%
시험-E	0.02	0.18	43	61	89	125	115%	117%	140%	177%

미노프로필 트리에톡시실란 수용액을, 모래의 중량을 기준으로 0.04중량%로서 25℃에서 재생사를 처리한다.

재생사 처리시, 실란 용액을 호바트 키친 에이드 혼합기에서 25℃에서 재생사에 직접 첨가시키고 약 1분 동안 혼합시킨다. 본 실시예에서 사용된 재생사는 실시예 3에 기술된 바와 같다.

시험 코어를 제조하기 위해, 각 시험 및 대조 표준에 대한 1500~2500g 의 모래를 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시킨다. 재생사의 임의 실란 처리에 뒤따라, 모래의 중량을 기준으로, 약 1.5중량%의 수지 용액을 호바트 키친 에이드 혼합기 내 재생사에 첨가시키고, 약 1분 동안 혼합시킨다. 사용된 수지는 실시예 1에 기술된 것과 같다.

연속적으로, 결합체 용액의 중량을 기준으로 약 25중량%의 트리아세린을 첨가시키고 약 40초 동안 혼합시킨다.

혼합시킨 후에, 실시예 1에 기술된 대로 인장 단광을 형성하기 위해 즉시 모래를 사용한다. 코어를 실온에서 경화시키고 혼합이 이루어진 후에 다음 시간 간격 : 1시간, 2시간, 4시간 및 24시간에서 분쇄시킨다. 실시예 1에 기록된 대로 인장 강도를 측정한다. 대조 표준 6과시험 F 및 G에 대한 인장 강도의 평균값이 표 4에 주어진다.

[표 4]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%		인장 강도의 % 향상							
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-6	…	…	20	28	37	45	…	…	…	…
시험-F	0.04	물 0.16	68	78	108	137	240%	178%	186%	204%
시험-G	0.04	메탄올 0.16	52	53	85	113	160%	89%	129%	151%

표 4의 자료는, 물 및 유기 용매 내 실란 용액에서 우수한 인장 강도가 얻어진다는 사실을 설명하고 있다.

[실시예5]

수성 실란 용액 대 물 단독

본 실시예는 물이 첨가가 인장 강도를 상당히 향상시킨다고 할지라도, 수성 실란용액으로 재생사를 기계적으로 예비처리시키는 것이 물만 첨가했을 때에 비해 향상된 인장 강도를 제공함을 보여주고 있다.

시험 코어를 아래 처리된 재생사로부터 만든다.

시험H- 모래 종량을 기준으로 0.2중량%의 물로 희석시킨 40% 감마-아미노플로필 트리메톡시시란 수용액을, 모래의 중량을 기준으로 0.012중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다.

대조 표준-7- 재생사를 처리하지 않는다.

대조 표준-8- 모래 중량을 기준으로 0.2중량%의 물로 재생사를 처리한다.

모래 처리시, 실란 용액 또는 물을 호바트 키친 에이드 혼합기 안에서 25℃에서 모래에 모래에 직접 첨가시키고 1분 동안 혼합시킨다.

본 실시예에서 사용된 모래는 철 또는 강철 주조시 사용된 주물 금형 및 코어로부터 얻는다. 이 모래는 실시예 1~4에서 사용된 것과 다르다. 이런 금형 및 코어 형성시, 사용된 결합체 용액은 실시예 1에 기술된 ALpHASET 9000 칼륨 알카리 페놀 포름알데히드 결합제 용액을 포함한다. 이 결합제 용액은 53~58%의 고형물 함량에서 20.r.p.m 및 25℃에서 1번 스핀들을 갖는 모델 RVF 브룩필드 점도계를 사용하여 100~150cps 범위의 브룩필드 점도를 갖는다. 이 결합제 요액은 상기 결합제 용액의 중량을 기준으로, 약 0.4중량%의 실란, 감마-아미노프로필리에톡시 실란을 포함하며, 트리아세틴 경화제로 경화시킨다.

임의의 느슨한 모래를 흔들에 레드포드 카버(Redford Carver) 주물 생산품(쉐르우드, 오레곤)에 의해 생산된 건조 마모 장치를 사용하여 덩어리를 분쇄시킴으로써, 주조 공정에서 사용한 후 주물 금형 또는 코어를 분해시킨다.

48.7 난알 미세도의 AFS 스크린 분포 및 0.08의 LOI를 갖는 모래를 얻는다.

시험 코어를 제조하기 위해, 각 시험 대조 표준용 모래 1500~2500g을 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시킨다. 이 모래를 약 25℃의 온도가 되게 하여 실란 용액을 적용시키고, 실시예 1의 시험 코어를 제조하기 위해 사용되고 실시예 1에 기술된, 칼륨 알카리 페놀-포름알데히드 수지의 약 1.5중량%의 수성 용액을 첨가시켜 약 1분 동안 혼합시킨다. 수지 용액의 중량%는 모래의 중량을 기준으로 한다.

그런 다음 결합제 용액의 중량을 기준으로 약 25중량%의 트리아세틴을 첨가시키고 약 40초 동안 혼합시킨다.

혼합시킨 후에, 실시예 1에 기술된 방법에 의해 인장 단광을 형성하기 위해 즉시 모래를 사용한다. 코어를 실온에서 강화시키고 혼합이 이루어진 후에 : 1시간, 2시간, 4시간 및 25시간의 시간 간격으로 분쇄시킨다. 실시예 1에 기록된 대로 인장 강도를 측정한다.

각 시험 및 대조 표준에 대해 3~4번 코어의 인장 강도를 얻어 평균을 낸다. 이런 평균 값을 얻어진 인장 강도의 %향상과 함께 표5에 기록한다.

[표 5]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%						인장 강도의 % 향상			
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-7	…	…	17	20	28	32	…	…	…	…
대조표준-8	…	0.2	30	41	55	55	76%	105%	96%	71%
시험-H	0.12	0.2	40	46	55	60	135%	130%	96%	87%

표 5의 자료는 인장강도의 향상의 물의 단순한 첨가만으로도 얻어질 수 있다는 사실을 보여주고 있다. 표 5의 자료는 또한 물 및 실란의 조합물, 즉, 실란의 수성 용액이 물 단독보다 더 좋은 결과를 제공한다는 사실을 보여주고 있다.

[실시예 6]

다른 실란 용액의 효과

본 실시예는 다른 용매 내 다른 실란의 효과를 설명하고 있다. 보다 특히, 우레이도실란, 아미노실란, 및 글리시독시 실란을 메탄올 및 물에서 사용하여 얻어진 시험 코어의 인장 강도의 향상을 비교한다.

시험 코어는 아래 처리된 재상사로부터 만든다.

대조 표준-9- 재생사를 처리하지 않는다.

시험-H- 모래 중량을 기준으로 0.084중량%의 메탄올로 희석시킨 실란 용액을 모래 중량을 기준으로 0.036중량%로서 25℃에서 재생사를 처리한다. 실란 용액을 메탄올 내 50%의 우레이도프로필 트리에톡시 실란 용액이다.

시험-J- 모래 중량을 기준으로 0.084 중량%의 물로 희석시킨 실란 용액을 모래 중량을 기준으로 0.036중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다. 실란 용액은 우레이도 프로필 트리에톡시실란의 50%수용액이다.

시험-K- 모래 중량을 기준으로 0.084중량%의 물로 희석시킨 40% 감마-아미노프로필 트리에톡시실란 수용액을, 모래 중량을 기준으로 0.036중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다.

시험-L-모래 중량을 기준으로 0.084중량%의 메탄올로 희석시킨 감마-글리시독시프로필 트리에톡시실란 98% 용액을 모래 중량을 기준으로 0.036중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다.

시험-M-모래 중량을 기준으로 0.084중량%의 메탄올로 희석시킨 감마-글리시독시프로필 트리에톡시실란98% 수용액을, 모래 중량을 기준으로 0.036중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다.

본 실시예에서 사용된 모래를 같은 급원으로부터 얻어 실시예 5에서 사용된 모래와 같은 방식으로 처리한다. 모래는 또한 실시예 5의 모래와 같은 입자 스크린 분포를 갖는다.

시험 코어를 생산하기 위해, 각 시험 및 대조 표준용 재생사 1500~2500g을 호바트 혼합기에 첨가시킨다. 이 모래를 약 25℃의 온도로 되게 하여 실란 용액(사용한다면)을 상기와 같이 적용시킨 다음, 실시예 1에 기술된 대로 실란-처리사를 결합제 용액 및 경화제와 혼합시킨다. 경화제 안에서 혼합시킨 후에, 2.54cm(1-인치) 도그본 인장 단광을 제조하여 실시예 1에 기술된 대로 분석한다. 시험 I-M 및 대조 표준-9에 대한 인장 강도의 3~4번 측정된 값의 평균을 아래 표 6에 기록한다.

[표 6]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%		인장 강도의 % 향상							
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-8	…	…	17	20	28	32	…	…	…	…
시험-I	우레이도실란 0.036%	메탄올 0.084%	23	30	45	50	35%	50%	60%	56%
시험-J	우레이도실란 0.036%	물 0.084%	25	41	50	55	47%	100%	78%	71%
시험-K	아미노실란 0.036%	물 0.084%	30	40	60	55	76%	100%	114%	71%
시험-L	글리시독시 0.036%	메탄올 0.084%	22	30	33	35	29%	50%	17%	9%
시험-M	글리시독시 0.036%	물 0.084%	35	45	55	67	105%	125%	96%	109%

표 6의 결과는 인장 강도 성질의 향상이 감마-글리시독시-프로필 트리메톡시실란, 감마-아미노프로필 트리에톡시실란 및 감마-우레이도프로필 트레에톡시실란을 비롯하여 다른 형태의 실란으로부터 얻을 수 있다는 사실을 지적하고 있다. 덧붙여, 이런 실시예에는 또한 실란의 유기 및 수성 용액이 향상된 인장 강도를 제공하며, 이 중 수성 용액이 바람직하다는 사실을 보여주고 있다.

[실시예 7]

실란 용액을 사용한 재생사의 전-처리, 후-처리 및 동시 처리의 비교

본 실시예에서, 결합제 첨가 전, 결합제 첨가 후, 및 결합제 및 경화제 첨가와 동시에 수성 실란 용액으로 처리되는 모래로부터 얻은 시험 코어의 인장 강도가 처리 단계의 시간에 무관하다는 것을 설명할 목정으로 비교한다.

본 실시예에서 사용된 재생사는 실시예 5에 기술된 바와 같다. 본 실시예에서 사용된 결합제 용액 및 경화제는 실시예 1에 기술된 바와 같다.

시험 코어는 하기와 같이 처리된 재생사로부터 만든다.

대조 표준10-재생사를 처리하지 않는다.

시험-N,O 및 P-재생사 중량을 기준으로 0.12중량%의 물로 희석시킨 40%실란 수용액을, 모래의 중량을 기준으로 0.08중량%로써 25℃에서 재생사를 처리한다.

시험 M에 있어서, 1500~2500g의 재생사를 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시키고 모래를 약 25℃의 온도로 되게 한다. 그런다음, 실란 용액을 모래에 직접 첨가시키고 약 1분 동안 혼합시킨다. 그런 다음, 모래의 중량을 기준으로 1.5중량%의 수지 결합제 용액을 첨가시키고, 1분 동안 혼합시킨다. 그런 다음, 실란 용액을 모래에 직접 첨가시키고 약 1분 동안 혼합시킨다. 그런 다음, 모래의 중량을 기준으로 1.5중량%의 수지 결합제 용액을 첨가시키고, 1분 동안 혼합시킨다. 그런 다음, 모래의 중량을 기준으로 1.5중량%의 수지 결합제 용액을 첨가시키고, 1분 동안 혼합시킨다. 그런 다음 결합제 용액의 중량을 기준으로, 약 25중량%의 트리아세틴을 첨가시켜 또 다시 40초 동안 혼합시킨다. 혼합시킨 후에, 2.54㎝(1) 도그본 인장 단광을 형성하기 위해 모래를 즉시 사용하고, 실시예 1에 기술된 대로 인장 강도를 측정한다.

시험 N에 있어서, 1500~2500g의 재생사를 호바트 키친 에이드 혼합기에 첨가시키고, 모래를 약 25℃의 온도로 되게한 후에, 모래의 중량을 기준으로 약 1.5중량%의 결합제 용액을 실란 용액과 동시에 모래에 첨가시켜 내용물들을 1분 동안 혼합시킨다. 그 후, 수지 용액의 중량을 기준으로, 약 25중량%의 트리아세틴을 첨가시켜 40초 동안 혼합시킨다. 혼합 시킨후에, 2.54㎝(1-인치) 도그본 인장 단광을 제조하기 위해 모래를 즉시 사용하고 ,실시예 1에 기술된 대로 인장 강도를 측정한다.

시험O에 있어서, 1500~2500g의 재생사를 모래의 중량을 기준으로 1.5중량%의 양으로 경화성 결합제 용액과 처음으로 25℃에서 혼합시킨다. 1분 동안 교반시킨후에, 수지 결합제 용액의 중량을 기준을 약 25중량%의 트리아세틴을 첨가시켜 또다시 40초 동안 혼합시킨다. 시험 코어를 제조하기 전에, 실란 용액의 일정량을 이생조합 배합물에 첨가시키고 약 1분 동안 혼합시킨 다음, 2.54㎝(1-인치) 도그본 인장 단광을 제조하여 실시예 1에 기술된 대로 인장 강도를 측정한다.

시험-N, O 및 P와, 대조 표준- 10의 시험 코어에 대한 3~4번의 인장 강도 측정의 평균값을 표 7에

기록한다

[표 7]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%						인장 강도의 % 향상			
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-10	…	…	23	35	35	28	…	…	…	…
시험-N	0.08%	0.12%	32	45	55	55	39%	28%	57%	96%
시험-O	0.08%	0.12%	38	55	60	60	65%	57%	71%	114%
시험-P	0.08%	0.12%	37	45	50	50	60%	28%	42%	78%

표 7의 자료는 실란 용액으로 처리하는 방법이, 이와 같이 처리시간과는 무관하다는 사실을 보여주고 있다.

[실시예 8]

연속 혼합기로 실란 용액의 처리

본 실시예 8은 재생사로부터 얻은 주물 코어 및 금형의 인장 강도의 향상에 있어서, 연속 혼합기의 효과를 설명하고 있다. 여기 사용된 재생사는 실시예 5에 기술된 것과 같다. 사용전에 이를 25℃로 되게 한다.

대조 표준 11~14 및 시험Q 및 R에 있어서, 연속 혼합기를 사용하고 눈금을 메겨 저장통의 위로부터 1251b/분의 모래를 이동 시킨다. 사용된 수지는 실시예 1에서와 같으며, 도입된 모래의 중량을 기준으로 약 1.5중량%의 속도에서 슈트(shute) 입구에 가까운 펌프에 의해 포트(port)를 통해 공급된다. 또 다른 포트를 통해 펌프에 의해 수지 용액의 중량을 기준으로 약 25중량%의 속도에서, 에스테르 경화제, 감마-부티로락톤을 도입 시킨다.

재생사의 실란 처리가 없는 경우, 상기와 같이 수지 및 경화제를 공급하여 방출 슈트로부터 모래를 회수한다. 이 모래로부터 도그본 인장 단광을 만든 다음, 실시예 1에 기술된 대로 시험한다.

시험 Q 및 R에 있어서, 수지 용액을 방출하는 같은 포트 내로 세 번째 펌프에 의해 실란 용애기를 측정하여, 표 8의 상단의물란에 지시된 물의 양으로써, 상단의 실란란에 지시된 양으로 수용액 상태의 40% 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란 용액을 제공한다. 대조 표준 13에서는, 세 번째 펌프로써 물을 측정하여 수지 유입 포트 내로 도입시켜, 모래의 중량을 기준으로 0.2중량%의 물을 제공한다. 대조 표준 14에서, 세 번째 펌프로써, 농축된 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란을 측정하여 포트 유입구로 도입시켜, 모래의 중량을 기준으로 약0.038중량%의 실란을 제공한다.

각 시험 및 대조 표준에서 혼합기로부터 방출된 모래를 회수함에 따라, 2.54cm(1) 도그본 인장 단광을 제조하여 실시예 5에 기술된 대로 시험한다.

각 시험 및 대조 표준에 대해 3~4번의 인장 강도에 대한 평균 값을 측정하여 표 8에 기록한다.

[표 8]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%						인장 강도의 % 향상			
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-11	…	…	31	32	…	44	…	…	…	…
대조표준-12	…	…	29	36	42	43	…	…	…	…
대조표준-13	…	0.2%	33	40	48	50	13%	11%	14%	16%
대조표준-14	0.038*	…	74	84	87	96	155%	133%	107%	123%
시험-Q	0.066	0.134%	68	77	…	120	119%	161%	…	172%
시험-P	0.098	0.198%	80	87	…	142	158%	171%	…	222%

표 8의 자료는, 재생사의 수성 실란 용액으로의 처리가 물 또는 실란 용액으로 처리 되지 않거나, 물로 처리된 것보다 시험 코어 내에서 상당히 높은 인장강도를 제공한다는 사실을 나타내고 있다. 연속 혼합기가 사용되는 경우에서 조차, 농축시킨 실란으로의 처리가, 동량의 실란을 용액 상태로 하여 처리한 것보다 낮은 인장 강도를 갖는 시험 코어를 제공한다는 사실을 보여 주고 있다.

[실시예 9]

기계적으로 재생된 모래 및 프리스틴사의 모래 혼합물

본 실시예는 프리스틴사 및 재생사의 혼합물에 대한 본 발명의 유용성을 설명하고 있다. 사용되는 새로운 프리스틴사는 아메리칸 파운드리맨 소사이어티 금형 및 코어 시험 목록(pp. 4.2~4.5)에 기술된 방법에 의해 결정된 대로, 52 낟알 미세도의 세척되고 건조된 실리카사이다. 모래 혼합물은 실시예 5에 기술된 80중량부의 재생사 및 20중량부의 프리스틴사로 구성되어 있다. 프리스틴사 대 재생사의 같은 비율을 사용하여 대조 표준 샘플을 제조하지만, 실란 용액으로 처리하지 않는다.

시험 코어는 하기와 같이 처리된 재생사/프리스틴사로부터 제조한다.

대조 표준15- 모래 혼합물을 처리하지 않는다.

시험 S- 모래의 중량의 기준으로 0.132중량%의 물로 희석된 40%의 실란 용액을, 모래 중량을 기준으로 약 0.068%로써 모래 혼합물을 25℃에서 예비 처리한다. 실란은 감마- 아미노프로필 에톡시실란이다. 이런 전처리는, 25℃에서 호바트 키친 에이드 혼합기에 모래 혼합물을 첨가시킨 다음 실란 용액을 첨가시키고, 모래 및 실란 용액을 약 1분 동안 혼합시키는 것을 포함한다.

대조 표준- 15 및 시험 R에 대한 시험 코어를 제조하기 위해, 1500~2500g의 모래를 호바트 키친 에이드 혼합기에서 약25℃의 온도로 되게 한 다음, 실란 용액을 적용시킨다(사용된다면). 실란의 임의적 전 처리에 따라, 모래의 중량을 기준으로 1.5중량%의 수지 용액을 첨가시킨다. 사용된 수지 결합제 용액은 실시예 1에 기술된 것과 같다. 모래 및 수지를 약 1분 동안 혼합시킨다. 그런 다음 수지 용액의 중량을 기준으로, 약 25중량%의 트리아세틴을 첨가시켜 또 다시 40초 동안 혼합시킨다.

혼합시킨 후, 2.54cm(1인치)도그본 인장 단광을 제조하여 실시예 1에 기록된 대로 인장 강도를 시험한다. 각 대조 표준 및 시험에 대해 3~4번 측정한 평균 인장 강도 값을 하기 표 9에 기록한다.

[표 9]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%		인장 강도의 % 향상							
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-20	…	…	25	38	45	59	…	…	…	…
시험-S	0.068%	0.132%	45	57	72	88	80%	50%	60%	49%

표 9의 자료는 재생사 및 새로운 프리스틴사의 혼합물로부터 얻은 주물 금형 및 코어가 본 발명의 공정에 의해 처리되는 경우, 인장 강도의 향상이 나타난다는 사실을 보여주고 있다.

[실시예 10]

실시예 10은 본 발명에 의해 제공된 대로, 재생사를 실란 용액으로 처리하는 것이 증기 경화 방법에 의해 주물 코어 및 코어 제조시 유용하다는 사실을 설명하고자 한다.

시험 코어는 하기와 같이 전 처리된 재생사로 만들어진다.

대조 표준 16- 재생사를 처리하지 않는다.

시험-T- 모래의 중량을 기준으로 0.3중량%의 물로 희석시킨 0.2%의 실란 용액으로, 25℃에서 재생사를 전처리 한다. 실란 용액은 40%의 감마-아미노프로필 트리에톡시실란의 수용액이다. 약 1분 동안 호바트 키친 에이드 혼합기 안에서 혼합시킴으로써, 재생사를 25℃에서 실란 용액으로 전처리 한다.

호바트 키친 에이드 혼합기에 1500~2500g의 재생사를 제공함으로써, 대조 표준-16 및 시험- T에 대한 시험 코어를 제조한다. 재생사는 실시예 5에 사용된 것과 같다. 실란 전처리 전에, 모래를 약 25℃의 온도로 되게 하여 사용하는 경우, 실란 용액을 적용시킨 다음, 모래의 중량을 기준으로, 실시예 1에 기술된 약 1.5중량%의 수지 용액을 첨가시키고 2분 동안 혼합시킨다. 혼합시킨 후에, 약 1/2초 동안 80psig 공기 압력을 사용하여, 스탠다드 아메리칸 파운드리맨 소사이어티의 2.54cm(1) 도그본 인장 단광을 제조하기 위한 세 개의 캐비티(cavity) 코어박스로 레드포드 카버 코어 블로우어(Redford Caver Core Blower) (믿을 만한 주물 장치 회사의 상표명, 쉐르우드, 오레곤)를 사용하여 모래를 불어 넣는다.

모래를 불어 넣은 후에, 서제트(Cerjet) 기체 발생기(믿을 만한 주물장치의 상표명, 쉐르우드, 오레곤)안에서 발생한 메틸 포르메이트 중기로 5초 동안 코어박스를 기체 처리한다. 기체 처리이후에,

코어를 분출시킨 다음 주변 조건 하에 정치시켜둔다.

실시예 1에 기술된 대로 인장 코어 강도 액세서리 610-N이 장치된, 디어티트 유니버샬 모래 강도 기계 400-1을 사용하여 인장강도를 측정한다. 각 시험 및 대조 표준에 대한 인장 강도를 3~4번 측정하여 평균 값을 결정한다. 각 대조 표준 및 시험에 대하여 3~4번 측정한 평균 인장 강도 값을 하기 표 10에 나타낸다.

[표 10]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%						인장 강도의 % 향상			
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-16	…	…	23	24	26	27	…	…	…	…
시험-T	0.2%	0.3%	32	33	39	47	39%	37%	50%	74%

표 10의 결과는 실란 용액으로의 재생사의 전처리가, 중기 경화 방법에 의해 제조된 시험 코어의 인장 강도를 향상시킨다는 사실을 나타내고 있다. 따라서, 본 발명은, 미합중국 특허 제4,468,359호에 기술된 공정에 적용 될 수 있다.

[실시예 11]

실란이 없는 결합제 용액

본 실시예는 실란을 함유하지 않는 수지 결합제 용액으로부터 얻은 시험 코어의 인장 강도를 향상시키는데 있어서 본 발명의 효과를 설명하고 있다. 본 실시예에서 사용된 모래는 실시예 5에 기술된 재생사와 같은 것이다. 수지 결합제 용액은 실시예 1에 기술된 방법에 의해 결정된 대로, 53.4중량% 고형물 함량에서, 실시예 1에서 측정된, 100cps의 브룩필드 점도를 갖는 칼륨 알카리 페놀 포름 알데히드 수지이다. 수지에 대한 페놀 : 포름 알데히드 몰 비율은 1:1.7이고, 수지에 대한 KOH : 페놀의 몰 비율은 0.83:1이다. 수지 결합제 용액은 실란을 함유하지 않는다.

대조 표준 18- 재생사를 처리하지 않는다.

시험-U-모래 중량을 기준으로 0.2중량%의 물로 희석시킨 40% 실란 수용액을, 모래 중량을 기준으로 0.1중량%로써 25℃에서 재생사를 전처리한다. 실란은 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란이다.

이 전처리는 호바트 키친 에이드 혼합기에 모래 혼합물을 첨가시키고, 이들 25℃로 되게 하여 실란 용액을 첨가시키고, 모래 및 실란 용액을 약 1분 동안 혼합시키는 것을 포함한다.

실시예 1에서와 같이 시험 코어를 제조하여 처리한다. 생산된 코어에 대한 인장 강도를 3~4번 측정한 평균 값을 표 11에 기록한다.

[표 11]

시험	모래 중량을 기준으로 한 총 실란 용액%						인장 강도의 % 향상			
	실란 (중량%)	물 (중량%)	인장강도 (psi)							
			시간 : 1	2	4	24	시간 : 1	2	4	24
대조표준-17	…	…	15	20	25	45	…	…	…	…
시험-U	0.1%	0.2%	33	50	60	90	120%	150%	140%	100%

표 11의 자료는 수지 결합제 용액이 실란을 함유하지 않은 경우에도, 본 발명의 공정에 따라 인장 강도의 향상을 얻는다는 사실을 설명하고 있다.

이러한 사실로부터, 본 발명이 금형 또는 코어 또는 몇몇 다른 조형구조로서 주물 적용되지 않는 모래 집합체를 형성하는 데에도 사용될 수 있다는 사실이 고려된다.

본 발명이 그 특정 실시양태와 연관되어 설명되는 동안, 또 다른 변형을 시킬 수 있다는 사실이 이해될 것이다. 본 출원은 일반적으로 본 발명의 원리에 따르고 본 발명이 수반하는 분야 내의 공지된 통상의 실행에서와 같은 본 공개로부터 벗어난 그러한 것들을 포함하는, 본 발명의 임의 변경, 사용 또는 개작을 포함 하고자 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(i) (a) 용매가 극성 유기 용매, 수성 액체 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; (b) 하기 일반식 : $R'Si(OR)_3$ (1)

(여기서, R'는 C_2-C_6 알케닐, 아미노-C_1-C_6 알킬아미노, 히드록시-C_1-C_6 알킬아미노, 히드록시, 멀캅토, 우레이도, 글리시독시, 에폭시 또는 아미노에 결합된 C_2-C_6 알킬렌기이거나 C_2-C_6 의 알케닐-카르복시기이고, R은 같거나 다를 수 있으며, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시-치환된 C_1-C_6 알킬기들로부터 선택됨); 또는

$H_2N(CH_2)_nSi(OR^1)_{3-x}(R_2)_x$ (2)

(여기에서, n은 2~4의 정수와 같고, R^1 은 C_1-C_4 알킬기이고, R^2 는 C_1-C_4 알킬기 또는 페닐기이고 x는 0 또는 1임); 또는

$H_2N(CH_2)_m$-NH-$(CH_2)_nSi(OR^1)_{3-x}(R_2)_x$ (3)

(여기에서, n은 2~4의 정수와 같고, m은 2 또는 3이며, R^1 은 C_1-C_4 알킬기이고, R^2 가 C_1-C_4 알킬기이며 x는 0 또는 1임)을 갖는 실란으로 구성되는 실란 용액의 중량을 기준으로 1~100%의 실란 농도를 갖는 실란 용액을, 재생사의 중량을 기준으로 0.05~1.0중량%로써 재생사와 접촉시켜 재생사를 처리하고; (ii) 처리된 재생사를 수지와 혼합하는 것으로 구성되는, 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지 결합제에 의하여 수지 결합된 주물용 형상으로 형성되고, 그 형상이 용융 금속과 접촉된 후, 형상 내의 모래가 상기 형상으로부터 분리되어 나온 것인, 이전에 사용되었던 재생사로부터 수지 결합 물품을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(ii)의 상기 수지가, 에스테르-관능 경화제에 의해 경화될 수 있는 알카리성 페놀 수지인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서 재생사의 입자표면이, 알카리성 페놀 수지로 된 상기 결합제와의 이전의 결합으로 인하여 그 표면 상에 잔류 물질을 갖는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 재생사의 입자표면이, 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지의 이전의 결합으로 인하여, 그 표면 상에 물로 제거 가능한 잔류물질을 갖는 것인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 재생사가 얻어지는 경화성 결합제의 경화가, 락톤, 카르복실산 에스테르, 유기카르 보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 경화제를 사용함으로서 수행되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 실란이 감마-아미노프로필 트리메톡시실란, 감마-아미노부틸 트리에톡시실란, 감마-아미노펜틸 트리에톡시실란, 감마-아미노프로필 디에톡시메틸실란, 감마-아미노프로필 디에톡시에틸실란, 감마-아미노프로필 디에톡시페닐실란, 델타-아미노부틸 디에톡시페닐실란, 델타-아미노부틸 디에톡시메틸실란, 및 델타-아미노부틸 디에톡시에틸실란으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 수지 결합제가, 락톤, 카르복실산 에스테르, 유기 카르보네이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된 경화제에 의해 상온에서 경화될 수 있는 페놀수지 수용액을 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 페놀 수지가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬 및 이들의 혼합물로 구성되는 알카리와 축합된, 1 : 1 내지 1 : 3 범위의 페놀 포름알데히드 비율로 페놀 및 포름알데히드의 반응 생성물을 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 실란-처리된 모래 상의 잔류 실란 용액의 양은 상기 모래의 0.0025중량% 내지 0.9중량%인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 실란 용액과 접촉하기 전에, 상기 재생사가 프리스틴사와의 혼합물로 형성되고, 상기 프리스틴사의 양은 프리스틴사와 상기 재생사의 혼합물의 총 중량을 기준으로 1중량% 내지

80중량%의 범위 내에 있는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 수지 결합제가, (i) 고형물 함량이 40%~70% 범위에 있고, (ii) 중량 평균 분자량(Mw)이 500~2500이고, (iii) 포름알데히드 : 페놀의 몰 비율이 1 : 1~ 3 : 1이고, (iv) 알카리 : 페놀의 몰 비율이 0.2 : 1~ 1.2 : 1이고 (v) 사용된 알카리가 수산화 나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물을 포함하고, (vi) 상기 용액이 상기 수성 수지 용액의 0.05~3.0중량% 정도까지 실란을 함유할 수 있으며, (vii) 상기 수지가 C_1-C_3 알킬 포르메니트, C_1-C_{10} 카르복실산 및 일가-및 다가 알콜로부터 형성된 유기 에스테르, 및 부티로락톤, 프로피오락톤, 카프로락톤 및 이들의 혼합물을 비롯한 저분자량 락톤을 사용하여 실온에서 경화 가능하고, 그리고, (viii) 상기 페놀 수지가 수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 리튬 및 이들의 혼합물을 포함하는 알카리로써 축합된, 1 : 1~1: 3 범위의 페놀 : 포름알데히드 비율로 페놀 및 포름알데히드의 반응 생성물을 포함하는, 알카리성 페놀 포름알데히드 수지 수용액을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서 (i) 고형물 함량이 50~75% 범위에 있고, (ii) 중량 평균 분자량(Mw)이 700~2000이고, (iii) 포름알데히드 : 페놀의 몰 비율이 1.2 : 1~2.6 : 1이고, (iv) 알카리 : 페놀의 몰 비율이 0.06 : 1~1.2 : 1인 방법.

청구항 13

(i) 에스테르 경화된 알카리성 페놀 수지 결합제에 의해 수지 결합 형상으로 형성된 후 용융 금속과 접촉하고, 그 후 상기 형상으로부터 자유 유동 입자들로 분리된 입자상 주물사와, (ii) 재생사의 중량을 기준으로 0.05~1중량%로서 상기 입자들을 처리하게 되는, 실란 용액의 중량을 기준으로 1~100%의 실란 농도를 가지며, (a) 극성 유기 용매, 수성 액체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 용매와; (b) 하기 일반식:

$R'Si(OR)_3$ (1)

(여기에서 R'는 C_2-C_6 알케닐-카르복시기, 또는 C_2-C_6 알케닐, 아미노C_1-C_6 알킬아미노, 히드록시-C_1-C_6알킬아미노, 히드록시, 멀캅토, 우레이도, 글리시독시, 에폭시, 또는 아미노에 결합된 C2-C6알킬렌기이고 R은 같거나 다를 수 있으며, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시-치환된 C_1-C_6 알킬기들로부터 선택됨); 또는

$H_2N(CH_2)_nSi(OR^1)_{3-x}(R_2)_x$ (2)

(여기에서, n은 2~4의 정수와 같고, R^1은 C_1-C_4 알킬기이고, R^2가 C_1-C_4 알킬기 또는 페닐기이며, x는 0 또는 1임); 또는

$H_2N(CH_2)_m-NH-(CH_2)_nSi(OR^1)_{3-x}(R_2)_x$ (3)

(여기에서, n은 2~4의 정수와 같고, m은 2 또는 3이며, R^2가 C_1-C_4 알킬기이고, R^2가 C_1-C_4 알킬기이며 x는 0 또는 1임)을 갖는 실란으로 이루어진 실란 용액을 포하마여 구성되며, 제2항의 수지와 혼합되는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 실란 용액이 5 내지 90중량%의 실란농도를 갖고, 실란이 감마-아미노프로필 트리메톡시실란, 감마-아미노부틸 트리에톡시실란, 감마-아미노펜틸 트리에톡시실란, 감마-아미노프로필 디에톡시메틸실란, 감마-아미노프로필 디에톡시 에틸실란, 감마-아미노프로필디에톡시페닐실란, 델타-아미노부틸 디에톡시메틸실란, 및 델타-아미노부틸 디에톡시에틸실란으로부터 선택되는 과립상 주물사로 구성되는 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 실란이 N-(감마-아미노프로필)-감마-아미노프로필-트리에톡시실란, N-(감마-아미노프로필)-감마-아미노프로필-트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필-디메톡시메틸실란, N-메틸-감마-아미노프로필-트리에톡시실란, N-에틸-감마-아미노프로필-트리메톡시실란, N-메틸-감마-아미노프로필 디메톡시실란, N-에틸-감마-아미노프로필-트리메톡시실란, N-메틸-감마-아미노프로필 디메톡시메틸실란, N-(N-메틸-베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필 디메톡시메틸 실란, 및 N-(감마-아미노프로필)-N-메틸-감마-아미노프로필 디메톡시메틸 실란, 및 N-(감마-아미노프로필)-N-메틸-감마-아미노프로필 디메톡시메틸실란으로부터 선택되는 조성물.

청구항 16

제13항에 있어서 모래가 상기 재생사 및 프리스틴사의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물은 80% 이하의 프리스틴사를 포함하는 조성물.

청구항 17

제13항의 조성물 또는 제13항의 조성물과 프리스틴사의 혼합물; 및 (2) 락톤, 카르복실산 에스테르, 유기 카르보네이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 경화제에 의해 주위 온도에서 경화 가능한 페놀 수지의 수성 용액으로 구성되는 경화가능한 결합제 용액을 포함하여 구성되며, 20

중량% 이상의 모래가, 금속 주조 공정에서 사용된 후 분해된 주물용 금형 또는 코어로부터 재생된 것인 모래로부터, 주물용 금형 또는 코어를 제조하는데 사용하기 위한 생조합 배합물.

청구항 18

제17항에 있어서, 경화 가능한 결합제의 상기 용액이 5~90중량%의 실란 농도를 갖고; 상기 모래입자는 모래의 중량을 기준으로 상기 용액 0.05~1중량%에 의하여 적용되고; 상기 아미노실란 및 상기 용액의 수성 담체 각각의 양은, 상기 처리된 모래로 만들어진 에스테르-경화되고 알카리성 페놀 수지가 결합된 형상의 인장 강도가 상기 모래가 처리되지 않았을 경우 가지게 될 인장 강도에 비하여 개선될 수 있도록 선택되며, 상기 아미노실란은 감마-아미노프로필 트리에톡시실란인 생조합 배합물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 경화제가 저분자량 카르복실산 에스테르인 생조합 배합물.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 혼합물이 혼합물의 한 성분으로서, 그리고 상기 경화제로서, 저분자량 카르복실산 에스테르를 액체 형태로 더욱 포함하는 생조합 배합물.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 경화제가, 형상으로 형성된 후 상기 생조합 배합물 내로 증기 또는 에어로졸 형태로 통과하기에 적합한 메틸 포르메이트를 포함하여 구성되는 생조합 배합물.

청구항 22

에스테르-관능 경화제에 의하여 경화되는 알카리성 페놀 수지를 사용하여 수지 결합된 형상으로 형성되어 금속 주조 공정에서 사용된 후, 상기 형상을 자유 유동 입자들로 분리하므로써, 이전에 사용되었던 자유 유동 입자로 된 주물사를 적어도 일부 포함하는 자유 유동 입자성 모래를, 처리하지 않은 경우 달성되는 인장강도에 비하여 상기 모래로부터 제조되는 경화된 수지 결합 형상의 인장 강도를 개선시키기 위하여, 아미노실란 용액과 접촉시키는 것을 포함하여 구성되는 자유 유동 입자성 모래의 처리 방법으로서, (a) 상기 용액 중의 용매는, 물과 양립할 수 있는 유기 용매, 수성 액체, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고; (b) 아미노실란은, (1) 일반식($R'Si-(OR)_3$에 따른 실란(여기에서, R^1은 C_1-C_6 알킬아미노기, 또는 히드록시 C_1-C_6 알킬아미노, 또는 아미노에 결합된 C3-C6 알킬렌기이고, 기 R은 같거나 다른 것으로서 C1-C6알킬 및 C_1-C_6 알콕시-치환 C_1-C_6 알킬기로부터 선택됨), 또는 (2) 일반식 $R_2N(CH_3)_nSi(OR^2)_{3-x}(R^2)_x$의 아미노알킬 알콕시실란(여기에서, 각 R은 독립적으로 H 또는 저급 알킬일 수 있으며; m은 2~3의 정수; n은 2~4의 정수; R^1은 C_1-C_4 알킬기; R^2가 C_1-C_4 알킬기 또는 페닐이며, x는 0 또는 1임); 또는 (3) $R_2N-(CH_2)_m-NH(CH_2)_nSi(OR^1)_{3-x}(R^2)_x$ (여기에서, 각 R은 독립적으로 H 또는 저급 알킬일 수 있으며; m은 2~3의 정수; n은 2~4의 정수; R^1은 C_1-C_4 알킬기; R^2가 C_1-C_4알킬기이며; x는 0 또는 1임)중 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.