

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0057726 (43) 공개일자 2009년06월08일
(51) Int. Cl. C09J 161/06 (2006.01) C09J 161/00 (2006.01) C09J 161/14 (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0124428 (22) 출원일자 2007년12월03일 심사청구일자 2007년12월03일	(71) 출원인 (주)신명에이치에이 경기 시흥시 정왕동 시화공단 1 라-704 (72) 발명자 배기호 경기 안산시 상록구 본오동 879 본오주공아파트 111-304 송상호 경기 안산시 상록구 일동 597-5, 302호 (74) 대리인 전봉수	

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 탄산가스 경화형 점결제 조성물 및 이를 이용한 조형방법

(57) 요약

본 발명은 주형을 제조할 때 탄산가스를 경화제로 사용하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물 및 이를 이용한 조형 방법에 관한 것이다.

본 발명은 경화촉진제인 붕소화합물을 포함하는 알카리성레졸페놀계 수지수용액이 하기 일반식으로 표현되고, 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르(Propylene Glycol Monoalkyl ether)류에서 적어도 하나 이상 함유하며, 상기 알카리성레졸페놀계 수지수용액은, 페놀화합물과 다량의 알카리성 물질과 함께 수중에서 알데히드류와 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있는 것으로, 상기 페놀화합물은, 페놀, 크레졸, 레졸시놀, 3,5-키시레놀 및 그 외의 치환페놀에서 선택되고, 상기 알데히드류는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 푸르푸랄(furfural) 및 그 혼합물에서 선택되며, 페놀계에 대하여 1.0 ~ 4.0배 몰이며, 상기 알카리성 물질은, 알카리금속수산화물을 페놀류에 대해서 0.01 ~ 6.0배 몰이고, 상기 알카리금속수산화물은, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 및 이것들의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 한다.



특허청구의 범위

청구항 1

경화촉진제인 붕소화합물을 포함하는 알카리성레졸페놀계 수지수용액이 하기 일반식으로 표현되고, 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르(Propylene Glycol Monoalkyl ether)류에서 적어도 하나 이상 함유하며,

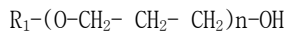
상기 알카리성레졸페놀계 수지수용액은, 페놀화합물과 다량의 알카리성 물질과 함께 수중에서 알데히드류와 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있는 것으로,

상기 페놀화합물은, 페놀, 크레졸, 레졸시놀, 3,5-키시레놀 및 그 외의 치환페놀에서 선택되고,

상기 알데히드류는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 푸르푸랄(furfural) 및 그 혼합물에서 선택되며, 페놀계에 대하여 1.0 ~ 4.0배 몰이며,

상기 알카리성 물질은, 알카리금속수산화물을 페놀류에 대해서 0.01 ~ 6.0배 몰이고,

상기 알카리금속수산화물은, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 및 이것들의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물.



R_1 : 수소원자, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10의 아릴기(다만, 모두가 수소원자일 필요는 없다), n : 정수

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르류는, 알카리성레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대하여 0.1 ~ 10중량부 함유되는 것을 특징으로 하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 알카리성레졸페놀계 수지수용액에는, 탄산가스로 신속히 경화시키기 위한 경화촉진제는, 붕산, 4붕산나트륨10수화물, 붕산칼륨10수화물, 붕산나트륨, 5붕산나트륨, 5붕산칼륨에서 선택되며, 상기 알카리성레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대해서 0.1 ~ 20중량부인 것을 특징으로 하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

주형강도를 향상시키는 목적으로 실란 카플링제를 더 포함하며,

상기 실란 카플링제는, 감마 아미노 프로필 트리 에톡시 실란(γ amino propyl tri ethoxy silane), 엔(2-아미노에틸)-3-아미노 프로필 트리메톡시 실란(N-(2-aminoethyl)-3-amino propyl trimethoxy silane), 감마 글리사이드옥시 프로필 트리 메톡시 실란(γ glycidoxo propyl tri methoxy silane)에서 선택되며, 상기 알카리 레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대해 0.01 ~ 10중량부인 것을 특징으로 하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르류는, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르에서 선택되며,

상기 수용성페놀계수지 100중량부에 대해서 1 ~ 20중량부인 것을 특징으로 하는 탄산가스 경화형 점결제

조성물.

청구항 6

주물사 100중량부에 대하여 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 1 ~ 10 중량부 투입하여 피복(被服)시키고, 비철금속 합금이나 주강 또는 주철주물에 사용하는 것을 특징으로 하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 이용한 조형방법.

청구항 7

내화성입상재료와 청구항 1 내지 청구항 5의 어느 한 항의 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 이용해 주형을 조형하는 경우에는,

상기 내화성입상재료와 상기 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 믹서로 혼련하고, 가스경화용 주형모형에 혼련사를 충전한 후, 탄산가스를 통과시켜 주형을 조형하는 것을 포함하고,

상기 내화성입상재료 100중량부에 대하여 상기 점결제 조성물은 0.5 ~ 10중량부이며, 탄산가스의 사용량은 0.01 ~ 15중량부인 것을 특징으로 하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 이용한 조형방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 탄산가스 경화형 점결제 조성물 및 이를 이용한 조형방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 주형을 제조할 때 탄산가스를 경화제로 사용하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물 및 이를 이용한 조형방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 유기점결제를 이용하여 주형이나 증자와 같은 주형을 제조하는 조형방법으로는 자경성주형법, 콜드박스주형법, 크로닝법(셀법) 등이 있으며, 특히 유기자경성주형조형법은 생산성, 주물품질, 안전위생 등의 관점에서 기계주물분야를 중심으로 무기계를 대신하여 범용적인 조형법이 되고 있다.
- <3> 한편 주형의 조형에 이용하는 점결제로서 안전성과 작업성이 뛰어난 탄산가스로 경화할 수 있는 유기점결제가 주목받고 있다.
- <4> 상기 유기자경성주형조형법 및 가스경화성주형조형법에 이용하는 점결제로는 주물품질 및 작업환경을 개선하기 위하여 수용성페놀수지를 점결제로 사용하고 있다. 이러한 점결제조성물에는 유기에스테르로 경화시키는 주물사용점결제조성물, 페놀 또는 비스페놀과 포름알데히드를 중축합 반응시킨 페놀계수지를 점결제로 사용하는 것, 칼륨알카리성비스페놀·비스페놀공중합형 래줄수지를 점결제로 사용하는 것 등이 공지되어 있다.
- <5> 한편, 탄산가스로 경화할 수 있는 유기점결제는 특허출원 제1988-0017431호(호세코 인터내셔널 리미티드) 등에 개시되어 있으며, 이것은 유기에스테르의 가스에 비하여 인체에 악영향이 적은 이산화탄소의 가스를 사용하기 때문에 안전과 위생상의 관점에서 이점이 있다.
- <6> 상기 탄산가스로 경화시키는 것에 의해 주형을 제조하는 경우에는 모래와 점결제를 혼련한 후에 밀폐용기에 보존하고 필요에 따라서 꺼내 사용한다. 여기서 혼련을 실시한 후 탄산가스를 통기하여 경화시키고, 일정한 주형강도를 얻을 수 있는 가사시간이 필요하다.
- <7> 또한, 상기 탄산가스에 의하여 경화(cured)되고 알콜에 용융성의 페놀수지, 다원자가의 금속수산화물(수산화 칼슘과 같은) 그리고 /또는 산화물, 유기용제(메타놀 또는 에타놀과 같은), 알카리금속수산화물 그리고 물로 된 점결제와 모래로부터 주물공장의 주형 또는 증자를 제조하는 것은 공지되어 있다.
- <8> 다원자가 금속수산화물 및/또는 산화물은 분말이므로 모래에 첨가된 양의 계량은 조절하기가 어려우며 이 분말의 반응성은 그의 입자크기의 함수이기 때문에 그러한 점결제계통은 불리하다. 점결제가 탄산가스와 접촉하고 있을 때 다원자가 금속(예를 들면 칼슘) 이온들은 용융되며, 그리고 페놀수지 분자들의 교차결합(crosslinking)을 야기시키며, 그러한 점결제들은 공기가 없으면 천천히 경화하며 공기와 접촉을 유지하도록 허용된 때는 더

빨리 경화하는 경향이 있다.

- <9> 한편, 내화재료를 위한 점결제로서 폴리비닐알콜을 변환시켜 염기를 촉매로 페놀/포름 알데히드수지를 사용하며 그리고 봉산 및/또는 4봉산염을 경화제로서 사용하여 실온에서 수지를 경화하는 것도 공지되어 있다.
- <10> 또한, 봉산화합물을 포함하는 페놀-포름알데히드 수지를 사용하는 경화성의 조형재료를 만드는 것으로, 봉산화합물은 수지의 축합 동안에 수지 점결제 내에 혼합되어지거나 또는 수지 점결제가 봉산화합물과 함께 연마되어 질 수도 있다.
- <11> 또 촉매로서 아연 또는 다른 2가금속의 봉산염과 접촉하고 있는 포름알데히드의 공급원을 가지고 페놀을 축합시킬 수 있다.
- <12> 그러나, 상기 모래에 따라서는 가사시간이 몇 분에서 몇 시간밖에 될 수 없어 조형된 주형강도와 가사시간의 개선이 요망되고 있다.
- <13> 또한, 상기 점결제조성물은 주형강도가 불충분하고, 주형의 표면안정성도 나쁘다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <14> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 보다 높은 주형강도를 얻을 수 있는 한편 주형의 표면 안정성도 개선할 수 있는탄산가스 경화형 점결제 조성물 및 이를 이용한 조형방법을 제공하는 것이다.
- <15> 또한 본 발명은 경화촉진제로서 봉산화합물을 포함하는 알카리성레졸페놀계 수지수용액에 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르(Propylene Glycol Monoalkyl ether)류를 함유하는 탄산가스 경화형 점결제 조성물 및 이를 이용한 조형방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <16> 본 발명은 경화촉진제인 봉산화합물을 포함하는 알카리성레졸페놀계 수지수용액이 하기 일반식으로 표현되고, 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르(Propylene Glycol Monoalkyl ether)류에서 적어도 하나 이상 함유하며, 상기 알카리성레졸페놀계 수지수용액은, 페놀화합물과 다량의 알카리성 물질과 함께 수중에서 알데히드류와 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있는 것으로, 상기 페놀화합물은, 페놀, 크레졸, 레졸시놀, 3,5-키시레놀 및 그 외의 치환페놀에서 선택되고, 상기 알데히드류는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 푸르푸랄(furfural) 및 그 혼합물에서 선택되며, 페놀계에 대하여 1.0 ~ 4.0배 물이며, 상기 알카리성 물질은, 알카리금속수산화물을 페놀류에 대해서 0.01 ~ 6.0배 물이고, 상기 알카리금속수산화물은, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 및 이것들의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- <17> $R_1-(O-CH_2-CH_2-CH_2)_n-OH$
- <18> R_1 : 수소원자, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10의 아릴기(다만, 모두가 수소원자일 필요는 없다), n: 정수
- <19> 한편, 상기 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르류는, 알카리성레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대하여 0.1 ~ 10중량부 함유되는 것이 바람직하다.
- <20> 또한, 상기 알카리성레졸페놀계 수지수용액에는, 탄산가스로 신속히 경화시키기 위한 경화촉진제는, 봉산, 4봉산나트륨10수화물, 봉산칼륨10수화물, 봉산나트륨, 5봉산나트륨, 5봉산칼륨에서 선택되며, 상기 알카리성레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대해서 0.1 ~ 20중량부인 것을 특징으로 한다.
- <21> 또한 본 발명은 주형강도를 향상시키는 목적으로 실란 카플링제를 더 포함하며, 상기 실란 카플링제는, 감마 아미노 프로필 트리 에톡시 실란(gamma amino propyl tri ethoxy silane), 엔(2아미노에틸)-3-아미노 프로필 트리 메톡시 실란(N-(2-aminoethyl)-3-amino propyl trimethoxy silane), 감마 글리사이독시 프로필 트리 메톡시 실란(gamma glycidoxy propyl tri methoxy silane)에서 선택되며, 상기 알카리레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대해 0.01 ~ 10중량부인 것을 특징으로 한다.
- <22> 여기서, 상기 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르류는, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노

에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르에서 선택되며, 상기 수용성페놀계수지 100중량부에 대해서 1 ~ 20중량부인 것을 특징으로 한다.

<23> 또한, 본 발명은 주물사 100중량부에 대하여 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 1 ~ 10중량부 투입하여 피복(被服)시키고, 비철금속 합금이나 주강 또는 주철주물에 사용하는 것을 특징으로 한다.

<24> 한편, 내화성입상재료와 청구항 1 내지 청구항 5의 어느 한 항의 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 이용해 주형을 조형하는 경우에는, 상기 내화성입상재료와 상기 탄산가스 경화형 점결제 조성물을 믹서로 혼련하고, 가스경화용 주형모형에 혼련사를 충전한 후, 탄산가스를 통과시켜 주형을 조형하는 것을 포함하고, 상기 내화성입상재료 100중량부에 대하여 상기 점결제 조성물은 0.5 ~ 10중량부이며, 탄산가스의 사용량은 0.01 ~ 15중량부인 것을 특징으로 한다.

효 과

<25> 본 발명의 점결제조성물을 이용하면, 보다 높은 주형강도를 얻을 수 있는 한편 주형의 표면안정성도 개선할 수 있다.

<26> 또한, 본 발명의 첨가제, 점결제 조성물 및 조형방법은 알루미늄 주물과 같은 비철금속 합금이나 주강 및 주철 주물 등 어느 것이라도 사용할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<27> 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예에 의한 탄산가스 경화형 점결제 조성물 및 이를 이용한 조형방법을 상세히 설명한다.

<28> 본 발명의 알칼리성레졸페놀계 수지수용액은, 페놀화합물과 다량의 알칼리성 물질과 함께 수중에서 알데히드류와 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있다.

<29> 상기 페놀화합물은, 페놀, 크레졸, 레졸시놀, 3,5-키시레놀 및 그 외의 치환페놀 등을 들 수 있고, 비스페놀화합물은, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S 등을 들 수 있다.

<30> 상기 알데히드류는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 푸르푸랄(furfural) 등 및 그 혼합물을 들 수 있으며, 페놀계에 대해서 1.0 ~ 4.0배 물이 양호하고, 바람직하게는 1.1 ~ 2.5배 물이 좋다.

<31> 상기 알칼리성 물질은, 알칼리금속수산화물을 페놀류에 대해서 0.01 ~ 6.0배 물, 바람직하게는 0.1 ~ 5.0배 물, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 4.5배 물을 이용하는 것이 바람직하다.

<32> 상기 알칼리금속수산화물은, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 및 이것들의 혼합물이고, 수산화칼륨이 가장 바람직하다. 또한, 알칼리성 물질의 일부는 반응 후에 첨가해도 좋다.

<33> 반응조건은, 목적으로 하는 분자량에 따라 다르며, 40 ~ 60중량% 수용액의 25℃에서의 점도를 10~300cps로 하는 것이 바람직하다.

<34> 본 발명에서 사용하는 알칼리성레졸페놀계 수지수용액에는, 탄산가스로 신속히 경화시키기 위한 촉진제를 첨가시킨다.

<35> 상기 경화촉진제로는 붕소화합물이 바람직하고, 그 밖에 붕산(수지중에서는 알칼리와 반응하여 붕산염이 된다), 4붕산나트륨수산화물(붕사), 붕산칼륨수산화물, 붕산나트륨, 5붕산나트륨, 5붕산칼륨 등을 들 수 있으며, 첨가량은 상기 알칼리성레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대해서 0.1 ~ 20중량부의 범위가 바람직하고, 특히 3 ~ 10중량부의 범위가 양호하다. 이때 상기 경화촉진제의 첨가량이 0.1중량부 미만에서는 주형의 경화속도 및 강도가 불충분하고, 반대로 20중량부를 넘으면 수지의 점도가 너무 높아져 모래와의 혼련성이 불충분하게 될 우려가 있다.

<36> 주형강도를 향상시키는 목적으로, 감마 아미노 프로필 트리 에톡시 실란(gamma amino propyl tri ethoxy silane), 엔(2아미노에틸)-3-아미노 프로필 트리메톡시 실란(N-(2-aminoethyl)-3-amino propyl trimethoxy silane), 또는 감마 글리사이드옥시 프로필 트리 메톡시 실란(gamma glycidoxypropyl tri methoxy silane)과 같은 실란 카플링제를 사용할 수가 있으며, 첨가량은 알칼리레졸페놀계 수지수용액 100중량부에 대해 0.01 ~ 10중

량부, 바람직하게는 0.1 ~ 5.0중량부가 바람직하다.

<37> 본 발명으로 사용하는 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르(Propylene Glycol Monoalkyl ether, 이하 'PGME'라 칭함)류는, 글리세린의 수산기 하나 이상이 에테르화되고 있는 화합물이며, 바람직한 글리세린 에테르류는 다음 화학식 1에 의해 나타내진다.

화학식 1

<38> $R_1-(O-CH_2-CH_2-CH_2)_n-OH$

<39> R_1 : 수소원자, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10의 아릴기(다만, 모두가 수소원자일 필요는 없다), n: 정수

<40> 구체적인 예로는, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 등을 들 수 있다.

<41> 특히 바람직한 PGME류로는, 디프로필렌 글리콜 알킬에테르와 트리프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르가 가장 바람직하며, 수용성페놀계수지 100중량부에 대해서 1 ~ 20중량부 배합 첨가한다. 이때 1 중량부 미만이면 주형강도를 향상시키는 효과를 볼 수 없지만, 20 중량부를 넘으면 반대로 경화 저해를 일으킨다.

<42> 이러한 PGME류는, 점결제 조성물에 배합하여 이용하지만, 알카리레졸페놀계 수지수용액의 합성단계에서 첨가해도 좋다.

<43> 본 발명에 의한 점결제 조성물의 고형분(점결제조성물 1.0gr을 135℃에서 1시간 건조)은, 주물사와의 균일한 혼련에 의해 뛰어난 주형강도를 얻기 때문에 바람직하게는 30~90중량%, 한층 더 바람직하게는 50~70중량%인 것이 바람직하다.

<44> 본 발명의 점결제 조성물을 이용해 주형을 조형할 경우, 내화성입상재료와 본 발명의 점결제 조성물을 믹서 등으로 혼련하여, 가스경화용 주형모형에 혼련사를 충전한 후, 탄산가스를 통과시켜 주형을 조형할 수 있다.

<45> 믹서를 이용해 혼련하는 경우, 적당한 가스 발생량으로 뛰어난 품질을 얻기 위해서는 내화성입상재료 100중량부에 대하여 본 발명의 점결제 조성물을 바람직하게는 0.5 ~ 10중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 5중량부 사용한다.

<46> 탄산가스의 사용량은, 주형의 미경화를 방지함과 동시에 주형의 생산성을 높이기 위해서 내화성입상재료 100중량부에 대하여 0.01 ~ 15중량부 바람직하게는 0.1 ~ 5중량부로 한다.

<47> 또, 혼련물을 얻는 방법으로서 붕소화합물 함유 알카리레졸페놀계 수지수용액과 PGME류를 각각 준비하여, 내화성입상재료에 이것들을 따로따로 첨가하면서 혼련 할 수도 있다. 이때의 첨가량은 내화성입상재료 100중량부에 대하여 붕소화합물 함유 알카리레졸페놀계 수지수용액을 0.1 ~ 10중량부, PGME류를 0.001 ~ 5중량부로 하는 것이 바람직하고, 얻은 혼련사를 사용하여 주형을 조형할 수 있다.

<48> 내화성입상재료는, 석영질을 주성분으로 하는 규사, 크로마이트사, 지르콘사, 오리핀사, 알루미늄사, 물라이트사, 인공물라이트계 세라믹사, 알루미늄나볼샌드 등이 사용되며, 신사, 재생사 또는 이것들의 혼합모래를 이용할 수가 있다.

<49> 본 발명의 첨가제, 점결제 조성물 및 조형방법의 대상이 되는 주형은, 알루미늄 주물과 같은 비철금속 합금이나 주강 및 주철 주물 등 어느 것이라도 주조에 관하는 용도에 한정은 없다.

<50> 이하의 실시 예에 있어서의 혼련이나 조형조건은, 25℃, 60%RH로 하지만, 본 발명은 이하의 실시 예에 한정되는 것은 아니다.

<51> [붕소화합물 함유 알카리레졸페놀계 수지수용액의 제조 1 내지 제조 4]

<52> 표 1에 나타나는 몰비의 알카리 화합물(A)과 페놀류(P)의 용액을 70℃로 하고, 페놀류에 대해서 표 1에 나타나는 몰비의 알데히드 화합물(F)을 서서히 투입했다. 80℃로 온도를 상승시키고, 반응 용액의 알카리레졸페놀계 수지수용액의 점도가 25℃에서 130 ~ 190cps가 될 때까지 유지하면서 반응을 유지하여, 고형분이 60%가 되는 수지수용액을 얻는다.

표 1

<53>

제조예	알카리화합물(A)	페놀류(P)	알데히드류(F)	A/P/F몰비
1	48% KOH수용액	페놀	포름마린	1.5/1.0/1.5
2	48% KOH수용액	비스페놀A	파라 포름마린	4.0/1.0/3.5
3	48% KOH수용액	페놀 80%몰% / 비스페놀A20%몰%	포름마린	1.8/1.0/2.2
4	합성에 1과 2를 중합비 1:1로 혼합한다			

<54>

[실시예 1 내지 실시예 4의 수지수용액]

<55>

○ 점결제 조성물의 조정

<56>

제조 1 내지 제조 4로 얻은 수지수용액을 다음과 같이 점결제 조성물을 조제했다.

<57>

수지 수용액	82.0부
붕사(Borax)	6.0부
디프로필렌글리콜메틸에테르	10.0부
실란(Silane)	2.0부

<58>

[비교예 1]

<59>

특허출원 제1988-0017431호(호세코 인터내셔널 리미티드)에 개재된 점결제 조성물을 다음과 같이 조제했다.

<60>

(A)레졸형 페놀-포름알데히드 수지의 합성

<61>

91% W/W Paraformaldehyde	800.00gr
50% W/W NaOH	642.20gr
F/P 몰비	40.85gr
OH- : P 몰비	2.3 : 1
합성 시작시 성분 중의 H2O	0.06 : 1
	5.2% W/

<62>

가. 용융 페놀을 배합한다.

<63>

나. 파라포름알데히드(paraformaldehyde)와 수산화나트륨(NaOH) 수용액의 일부를 배합하고 분당 1℃의 속도로 60 -65℃까지 승온한다.

<64>

다. 발열반응을 제어하면서 60 -65℃를 유지하는 상태로 나머지 NaOH 수용액을 1시간이상 동안 투입한다.

<65>

라. 분당 1℃의 속도로 75℃까지 승온한다.

<66>

마. 75℃에서 30분간 유지한다.

<67>

바. 분당 1℃의 속도로 85℃까지 승온한다.

<68>

사. 수지 샘플 25g에 50% W/W KOH 수용액 15g을 가한 후 점도계(Paint Research Association Bubble Viscosity Tubes)를 사용하여 25℃에서 4000 ~ 6000cps의 점도가 되도록 충분한 시간 동안 85℃를 유지한다.

<69>

(B)결합제의 배합

<70>

수지	25부
50% W/W KOH	35부
붕소(Borax)	5.5부
실란(Silane)	0.39부

<71>

수산화칼륨 수용액은 발열반응으로 인한 온도 상승을 조절하기 위해서 수지를 냉각하면서 첨가하고, 붕소는 수지에 용해될 때까지 교반하면서 첨가하며, 실란(Silane)은 30℃이하에서 첨가하였다. 알카리 대 페놀의 몰비는

약 2:1이다.

<72> 후술하는 비교예 2 내지 비교예 5는 실시예 1 내지 실시예 4의 수지수용액 점결제 조성물의 조정에서 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 대신하여 표 2에 나타난 다른 용제를 동일 량 혼합하여 점결제 조성물을 조제했다.

<73> ○ 주형 강도의 측정

<74> 주형사 온도 25℃(베트남사)에서 100중량부에, 표 2의 점결제 조성물을 각각 3중량부 첨가하고, 배치믹서로 1분간 혼련하고, 50mm Ø×50 mmh의 시험편을 가스경화용 목형에 충전 후, 가스온도 30℃, 통기량 20Liter/분, 가스압력 0.2MPa로 탄산가스를 30초간 통기했다.

<75> 그 후, 즉시 시험편을 발형하여, 24시간 후의 항압력(주형강도)과 주형의 표면안정성을 측정했다. 표면안정성은 시험편(그물목 1680 μm의篩上에서)을 120 초간 진탕하여, 다음 수학적 식 1에 의해 산출했다. 이것들의 결과를 표 2에 나타낸다.

수학적 식 1

$$\text{표면안정성} = \frac{\text{진탕 후 시험편의 중량}}{\text{진탕 전 시험편의 중량}} \times 100$$

<76>

표 2

<77>	실시예 및 비교예	합성예	첨가제의 종류	주형강도 (kgf/cm2)			표면 안정성(%)
				탄산가스 통기 시간		24시간후	
				30초즉시	60초즉시		
	실시예 1	1	디프로필렌글리콜메틸에테르	9.3	10.8	41.5	97.4
	실시예 2	2		6.5	8.1	42.2	97.6
	실시예 3	3		8.1	10.5	39.8	96.2
	실시예 4	4		7.5	8.2	41.8	97.2
	비교예 1		-	2.1	2.5	18.5	87.2
	비교예 2	1	부틸카비톨	5.5	6.2	34.8	94.8
	비교예 3	2	에틸카비톨	4.7	5.5	30.5	91.2
	비교예 4	3	메칠카비톨	4.8	6.1	28.8	90.5
	비교예 5	4	트리에틸렌글리콜	5.2	7.5	33.2	92.1

<78> [실시예 5 내지 실시예 8 수지수용액]

<79> ○ 점결제조성물의 조정

<80> 제조예 1 내지 제조예 4로 얻은 수지수용액을 다음과 같이 점결제조성물을 조제하여 실시예 5 내지 실시예 8의 수지수용액을 얻었다.

수지 수용액	84.0부
Borax	6.0부
디프로필렌글리콜메틸에테르	8.0부
Silane	2.0부

<82> [실시예 9 내지 실시예 12 수지수용액]

<83> ○ 점결제조성물의 조정

<84> 제조예 1 내지 제조예 4로 얻은 수지수용액을 다음과 같이 점결제조성물을 조제하여 실시예 9 내지 실시예 12의 수지수용액을 얻었다.

<85>

수지 수용액	80.0부
Borax	6.0부
디프로필렌글리콜메틸에테르	12.0부
Silane	2.0부

표 3

<86>

실시예 및 비교예	합성예	디프로필렌글리콜 메틸에테르 첨가량	주형강도 (kgf/cm2)			표면 안정성(%)
			탄산가스 통기 시간		24시간후	
			30초즉시	30초즉시		
실시예 5	1	8.0부	8.5	9.2	38.5	97.5
실시예 6	2		6.2	7.5	41.8	97.4
실시예 7	3		7.1	8.6	38.7	96.3
실시예 8	4		7.2	7.8	40.5	96.5
실시예 9	1	12.0부	9.9	11.2	42.2	98.1
실시예10	2		6.7	7.4	42.8	97.7
실시예11	3		8.4	9.1	40.0	97.1
실시예12	4		7.7	8.2	42.3	97.5
비교예 1		-	2.2	3.1	19.5	88.4

<87>

표 1의 수지 수용액 중 디프로필렌글리콜메틸에테르를 다음과 같은 종류의 PGME류로 대체하여, 점결제 조성물을 조제하여 실시예 13 내지 실시예 25의 수지수용액을 얻고, 비교시험을 실시하였다.

표 4

<88>

실시예 및 비교예	합성예	첨가제	주형강도 (kgf/cm2)			표면 안정성(%)
			탄산가스 통기 시간		24시간후	
			30초즉시	30초즉시		
실시예 13	1	프로필렌글리콜 모노메틸에테르	9.5	10.5	43.2	98.1
실시예 14	2		6.2	7.8	43.1	97.9
실시예 15	3		8.8	10.1	39.5	97.2
실시예 16	4		8.0	8.7	42.0	96.6
실시예 17	1	디프로필렌글리콜 모노부틸에테르	7.5	8.1	39.5	95.8
실시예 18	2		5.2	5.7	41.4	96.2
실시예 19	3		7.1	7.4	38.5	96.5
실시예 20	4		6.3	6.9	41.7	97.0
실시예 23	1	트리프로필렌글리콜모노 메틸에테르	8.2	11.0	42.4	97.2
실시예 24	2		5.8	6.5	42.0	98.2
실시예 25	3		7.7	9.1	40.2	97.4
실시예 26	4		6.9	8.2	41.4	97.1
비교예 1		-	2.4	2.5	18.8	88.3

<89>

이상의 결과로, 본 발명의 점결제 조성물은 종래의 것보다 우수한 것이 분석되었다.