



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113905837 B

(45) 授权公告日 2023.05.30

(21) 申请号 202080039493.3

(22) 申请日 2020.06.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113905837 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(30) 优先权数据
2019-106698 2019.06.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/022084 2020.06.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/246538 JA 2020.12.10

(73) 专利权人 日油株式会社

地址 日本东京都

专利权人 丰田自动车株式会社

(72) 发明人 菅谷纪宏 小宫博之 山田宗宏
渡边浩庸 泉尚吾

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int. Cl.

B22C 1/02 (2006.01)

B22C 1/10 (2006.01)

B22C 1/18 (2006.01)

审查员 任小敏

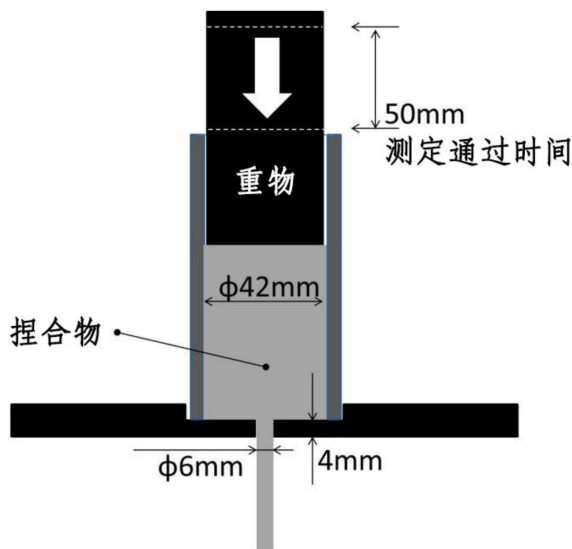
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

发泡砂用表面活性剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种在制造使用发泡砂的砂芯等铸模时,发泡砂的快速发泡性优异、且使铸模的强度增高的发泡砂用表面活性剂组合物。发泡砂用表面活性剂组合物含有80~99.8质量%的式(1)的化合物(A)、0.1~10质量%的式(2)的化合物(B)及0.1~10质量%的两性表面活性剂(C)。R¹O-(EO)_n-SO₃M¹... (1) (R¹表示碳原子数为6~22的烷基,EO为氧乙烯基,且n为1~10, M¹为碱金属、碱土金属、铵或有机铵。) R²O-SO₃M²... (2) (R²为碳原子数为6~22的烷基, M²为碱金属、碱土金属、铵或有机铵。)



1. 一种发泡砂用表面活性剂组合物,其特征在于,含有80~99.8质量%的下述式(1)所表示的化合物(A)、0.1~10质量%的下述式(2)所表示的化合物(B)及0.1~10质量%的两性表面活性剂(C),



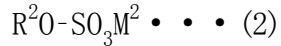
式(1)中,

R^1 表示碳原子数为6~22的烃基,

EO为氧乙烯基,

n 为所述氧乙烯基的平均加成摩尔数,且 n 为1~10,

M^1 为碱金属、碱土金属、 NH_4^+ 或有机铵,



式(2)中,

R^2 为碳原子数为6~22的烃基,

M^2 为碱金属、碱土金属、 NH_4^+ 或有机铵。

发泡砂用表面活性剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在制造使用发泡砂的砂芯等铸模时,发泡砂的快速发泡性优异、且使铸模的强度增高的发泡砂用表面活性剂组合物。

背景技术

[0002] 作为涉及铸模造型装置的现有技术,已知有专利文献1。专利文献1中公开了一种将搅拌颗粒状骨料、水溶性粘结剂及水而得到的发泡状混合物压入填充至经加热的金属模具的腔内而对铸模进行造型的铸模造型装置及用于该铸模造型装置的金属模具装置。由此,提供一种能够有效利用发泡状混合物、并能够充分确保流动砂对金属模具腔的填充的铸模造型装置,同时提供一种能够大幅缩短发泡状混合物的固化时间的装置。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:W02005/089984A1

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题

[0007] 在专利文献1所记载的这种工法中,为了使发泡状混合物的发泡与流动状态良好,对水溶性粘结剂而言,不仅要求原本的粘结性能,还要求发泡性,因而添加有表面活性剂组合物。对于该表面活性剂,要求一种发泡砂的快速发泡性优异、且使铸模的强度增高的发泡砂用表面活性剂组合物。

[0008] 本发明的技术问题在于提供一种在制造使用发泡砂的砂芯等铸模时,发泡砂的快速发泡性优异、且使铸模的强度增高的发泡砂用表面活性剂组合物。

[0009] 解决技术问题的技术手段

[0010] 本申请的发明人为了解决上述技术问题进行了深入研究,结果发现,分别以特定的比例含有特定的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、特定的烷基硫酸酯盐、及特定的两性表面活性剂的发泡砂用表面活性剂组合物,可发挥出发泡砂的快速发泡性优异、且使铸模的强度增高的效果,从而完成了本发明。

[0011] 即,本发明为一种发泡砂用表面活性剂组合物,其特征在于,含有80~99.8质量%的下述式(1)所表示的化合物(A),0.1~10质量%的下述式(2)所表示的化合物(B)及0.1~10质量%的两性表面活性剂(C)。

[0012] $R^1O-(EO)_n-SO_3M^1 \cdots (1)$

[0013] 式(1)中,

[0014] R^1 表示碳原子数为6~22的烃基,

[0015] EO为氧乙烯基,

[0016] n为所述氧乙烯基的平均加成摩尔数,且n为1~10,

[0017] M^1 为碱金属、碱土金属、铵或有机铵。

[0018] $R^2O-SO_3M^2 \cdot \cdot \cdot (2)$

[0019] 式(2)中,

[0020] R^2 为碳原子数为6~22的烃基,

[0021] M^2 为碱金属、碱土金属、铵或有机铵。

[0022] 发明效果

[0023] 若使用本发明的发泡砂用表面活性剂组合物,则仅通过短时间捏合粘结剂、砂、表面活性剂组合物、水等即可充分发泡,并能够制造高强度的铸模。

附图说明

[0024] 图1为示出运动粘度测定方法的示意图。

[0025] 图2为在铸模用耐折强度试验机上设置试验片并测定试验片的耐折强度时的状态的示意图。

具体实施方式

[0026] 本发明的发泡砂用表面活性剂组合物含有(A)成分、(B)成分及(C)成分。另外,(A)成分、(B)成分、(C)成分的各质量比的合计为100质量%。

[0027] 以下,对各成分进行说明。

[0028] 另外,“1~10”等表示的数值范围包含上限值及下限值,是指1以上10以下。

[0029] [(A)成分]

[0030] 本发明中使用的(A)成分为下述式(1)所表示的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐。

[0031] $R^1O-(EO)_n-SO_3M^1 \cdot \cdot \cdot (1)$

[0032] 式(1)所表示的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐中, R^1 为碳原子数为6~22的烃基,优选为碳原子数为6~20的烃基。该烃基可以为饱和烃基,或者也可以为具有碳碳双键的烃基(特别优选烯基)。当烃基为具有碳碳双键的不饱和烃基时,双键数量优选3个以下,更优选2个以下。作为这样的烃基,例如可列举出癸基(capryl group)、月桂基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基、油基、山萘基等。此外,也可使用来自包含二种以上的烃基的混合脂肪酸的烃基,例如也可使用椰子油烃基或棕榈仁油烃基等。其中,优选为月桂基、肉豆蔻基、椰子油烃基、棕榈仁油烃基,更优选包含肉豆蔻基。

[0033] 式(1)中, n 表示氧乙烯基的平均加成摩尔数,且 n 为1~10,优选为2~6,更优选为3~4。

[0034] 式(1)中, M^1 为碱金属、碱土金属、铵或有机铵。作为碱金属,可列举出锂、钠、钾等,优选为钠。作为碱土金属,可列举出钙、锶、钡等,优选为钙。铵为 NH_4^+ 。

[0035] 作为有机铵,例如可列举出来自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺的烷醇铵、来自二乙基胺、三乙基胺等烷基胺的烷基铵。

[0036] 在本发明中,(A)成分能够适当选择使用1种或2种以上。

[0037] 此外,将(A)成分、(B)成分及(C)成分的合计量设为100质量%时,(A)成分的含量为80~99.8质量%。当(A)成分的含量小于80质量%时,会发生铸模的强度降低,因此设为80质量%以上,进一步优选85质量%以上,更加优选90质量%以上。此外,当成分(A)的含量超过99.8质量%时,快速发泡性会降低,因此设为99.8质量%以下,优选97重量%以下,进

一步优选95%以下。

[0038] [(B)成分]

[0039] 本发明中使用的(B)成分为下述式(2)所表示的烷基硫酸酯盐。

[0040] $R^2O-SO_3M^2 \cdot \cdot \cdot$ (2)

[0041] 在式(2)所表示的烷基硫酸酯盐中, R^2 为碳原子数为6~22的烃基,优选为碳原子数为6~20的烃基。该烃基可以为饱和烃基,或者也可以为具有含有碳碳双键的不饱和键的烃基(特别优选烯基)。当烃基为具有碳碳双键的不饱和烃基时,双键数量优选3个以下,更优选2个以下。作为这样的烃基,例如可列举出癸基、月桂基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基、油基、山萘基等。此外,也可使用来自包含二种以上的烃基的混合脂肪酸的烃基,例如也可使用椰子油烃基或棕榈仁油烃基等。其中,优选为椰子油烃基、棕榈仁油烃基。

[0042] 式(2)中, M^2 为碱金属、碱土金属、铵或有机铵。作为碱金属,可列举出锂、钠、钾等,优选为钠。作为碱土金属,可列举出钙、锶、钡等,优选为钙。作为有机铵,例如可列举出来自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺的烷醇铵、来自二乙基胺、三乙基胺等烷基胺的烷基铵。在本发明中,(B)成分能够适当选择使用1种或2种以上。

[0043] 将(A)成分、(B)成分及(C)成分的合计量设为100质量%时,(B)成分的含量为0.1~10质量%。当(B)成分的含量小于0.1质量%时,快速发泡性会降低,因此设为0.1质量%以上,进一步优选设为0.5重量%以上。此外,当成分(B)的含量超过10质量%时,铸模的强度可能会降低,因此设为10质量%以下,进一步优选7质量%以下,更加优选5质量%以下。

[0044] [(C)成分]

[0045] 本发明中使用的(C)成分为两性表面活性剂,例如可列举出具备同时具有N-酰基或N-烷基、阳离子性基团、阴离子性基团的结构的两性表面活性剂。具体而言,例如可列举出烷基甜菜碱、烷基酰胺甜菜碱、烷基羟基磺基甜菜碱、烷基酰胺羟基磺基甜菜碱、烷基羧甲基羟乙基咪唑啉甜菜碱、烷基酰胺羟乙基氨基酸型两性表面活性剂、烷基亚氨基二乙酸盐等。

[0046] 上述两性表面活性剂中包含的酰基,例如为碳原子数为6~22的直链或支链的脂肪酸残基。作为该脂肪酸残基的脂肪酸,例如可列举出己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、花生酸、山萘酸等饱和脂肪酸;棕榈油酸、油酸、反式油酸、亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸;及作为它们的混合物的椰子油脂肪酸、棕榈仁油脂肪酸、牛油脂肪酸、硬化牛油脂肪酸等。其中,优选为月桂酸、椰子油脂肪酸、棕榈仁油脂肪酸。特别优选为月桂酸。

[0047] 上述两性表面活性剂中包含的烷基,例如为碳原子数为6~22的烃基,还可包含来自混合脂肪酸的烷基。例如可列举出己基、辛基(caprylyl group)、癸基、月桂基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基、油基等烷基;椰子油烷基、棕榈仁油烷基、牛油烷基等混合烷基。其中,优选为月桂基、椰子油烷基、棕榈仁油烷基。特别优选为月桂基。

[0048] 作为(C)成分的两性表面活性剂的具体实例,例如可列举出月桂基甜菜碱、椰油酰胺丙基甜菜碱、棕榈仁油酰胺丙基甜菜碱、月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、月桂基羟基磺基甜菜碱等。

[0049] 在本发明中,(C)成分能够适当选择使用1种或2种以上。

[0050] 将(A)成分、(B)成分及(C)成分的合计量设为100质量%时,(C)成分的含量为0.1~10质量%。当(C)成分的含量小于0.1质量%时,铸模的强度会降低,因此设为0.1质量%

以上,进一步优选3质量%以上,更加优选5质量%以上。此外,当(C)成分的含量超过10质量%时,快速发泡性会降低,因此设为10质量%以下。

[0051] 本发明的发泡砂用表面活性剂组合物还可在不阻碍本发明的效果的范围内含有除上述成分以外的添加剂。例如,可列举出有机或无机盐类、pH调节剂、杀菌剂、螯合剂、色素、香料等。

[0052] 实施例

[0053] [实施例1~8及比较例1~9]

[0054] 以下,利用实施例及比较例更具体地对本发明进行说明。

[0055] 将表4及表5所示的实施例1~8及比较例1~9的各原料全部投入烧杯中,使用磁力搅拌器于50℃搅拌1小时,制备发泡砂用表面活性剂组合物。表中的掺和量为质量%,-是指0质量%。

[0056] 此外,将表4及表5所示的A1~A4各成分的式(1)中的符号等的说明记载于表1,将表4及表5所示的B1、B2各成分的式(2)中的符号等的说明记载于表2,将表4及表5所示的C1~C4各成分的性质等记载于表3。另外,各成分的具体内容如下。

[0057] A1:“PERSOFT EF”(NOF CORPORATION制造)

[0058] A2:“TRAX K-40”(NOF CORPORATION制造)

[0059] A3:“PERSOFT EDO”(NOF CORPORATION制造)

[0060] A4:“PERSOFT EL”(NOF CORPORATION制造)

[0061] B1:“PERSOFT SK”(NOF CORPORATION制造)

[0062] B2:“PERSOFT SP”(NOF CORPORATION制造)

[0063] C1:“NISSAN ANON BDL-SF”(NOF CORPORATION制造)

[0064] C2:“NISSAN ANON BDC-SF”(NOF CORPORATION制造)

[0065] C3:“NISSAN ANON BDF-SF”(NOF CORPORATION制造)

[0066] C4:“NISSAN ANON BL-SF”(NOF CORPORATION制造)

[0067] 对得到的各发泡砂用表面活性剂组合物实施下述试验。在所有试验中,将评价为“◎”及“○”的视作合格。

[0068] (1)快速发泡性

[0069] 步骤1

[0070] 准备作为颗粒状骨料的人工砂、作为水溶性粘结剂的水玻璃、评价用表面活性剂、及水。将这些材料以重量比计,人工砂为100、水玻璃的固体成分为0.5~2.5、表面活性剂的有效成分为0.01~0.05、水为2~4的方式,投入至捏合装置。

[0071] 步骤2

[0072] 使用捏合装置,将上述材料捏合120秒,从而制作发泡状混合物。

[0073] 步骤3

[0074] 将发泡捏合物投入至图1所示的运动粘度测定器。

[0075] 步骤4

[0076] 如图1所示,将1kg的重物放置在发泡捏合物上,对在发泡捏合物自下方的Φ6mm孔中排出且同时重物下降的期间内,重物的50mm间隔的基准线所通过的时间进行测定,从而得到运动粘度。

[0077] 按照下述的评价基准进行快速发泡性的评价。

[0078] ○:测定时间小于2.00秒

[0079] △:测定时间为2.00秒以上且小于2.20秒

[0080] ×:测定时间为2.20秒以上

[0081] (2) 铸模强度

[0082] 对使用了发泡砂的铸模的耐折强度进行测定。

[0083] 步骤1

[0084] 准备作为颗粒状骨料的人工砂、作为水溶性粘结剂的水玻璃、评价用表面活性剂、及水。将这些材料以重量比计,人工砂为100、水玻璃的固体成分为0.5~2.5、表面活性剂的有效成分为0.01~0.05、水为2~4的方式,投入至捏合装置。

[0085] 步骤2

[0086] 使用捏合装置将这些材料捏合300秒,从而制作发泡状混合物。

[0087] 步骤3

[0088] 将上述所制作的发泡状混合物使用强度测定用试验片造型装置投入至造型用金属模具。

[0089] 铸模试验片(10mm×30mm×85mm)通过利用造型用金属模具并以200~300℃进行30~120秒烧成而进行造型。

[0090] 步骤4

[0091] 将经造型并取出的铸模试验片冷却至室温。

[0092] 步骤5

[0093] 以图2所示的方式,将试验片设置在铸模用耐折强度试验机上,测定试验片的耐折强度并将其作为铸模强度。铸模强度的单位为 kg/cm^2 。

[0094] 按照下述的评价基准进行铸模强度的评价。

[0095] ◎:铸模强度为31以上

[0096] ○:铸模强度为30.5以上且小于31

[0097] △:铸模强度为30以上且小于30.5

[0098] ×:铸模强度小于30

[0099] [表1]

	R ¹	R ¹ 的 碳原子数	n	M ¹
[0100] A1	月桂基及肉豆蔻基 (68:32) ※1	12、14	3	钠
A2	月桂基	12	4	钠
A3	月桂基及十三烷基 (42:58) ※1	12、13	3	钠
A4	椰子油烷基 ※2	6~20	3	钠

[0101] ※1:括弧内的数值为具有各烷基的成分的质量比率

[0102] ※2:组成信息请参考“日本食品标准成分表2015年版(七订)脂肪酸成分表编第2章第2表每100g脂肪酸总量的脂肪酸成分表(脂肪酸组成表)14油脂类”

[0103] [表2]

	R ²	R ¹ 的 碳原子数	M ²
[0104] B1	椰子油烷基 ※1	6~20	钠
B2	月桂基	12	钠

[0105] ※1:组成信息请参考“日本食品标准成分表2015年版(七订)脂肪酸成分表编第2章第2表每100g脂肪酸总量的脂肪酸成分表(脂肪酸组成表)14油脂类”

[0106] [表3]

	成分名称	烷基碳原子数
[0107] C1	月桂酸酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱	12
C2	棕榈仁油酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱※1	6~20
C3	椰子油酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱※1	6~20
C4	月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱	12

[0108] ※1:组成信息请参考“日本食品标准成分表2015年版(七订)脂肪酸成分表编第2章第2表每100g脂肪酸总量的脂肪酸成分表(脂肪酸组成表)14油脂类”

[0109] [表4]

		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
[0110] (A)成分 (质量%)	A1	90	94.5	85	94.5	85	90	90	90
(B)成分 (质量%)	B1	5	5	5	0.5	10	5	5	5
(C)成分 (质量%)	C1	5	0.5	10	5	5	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	5	-	-
	C3	-	-	-	-	-	-	5	-
	C4	-	-	-	-	-	-	-	5
评价结果	(1)快速发泡性 捏合 120 秒	○ (1.95)	○ (1.97)	○ (1.96)	○ (1.99)	○ (1.91)	○ (1.96)	○ (1.98)	○ (1.96)
	(2)铸模强度	◎ (32.5)	○ (30.5)	◎ (33.5)	◎ (33.1)	○ (30.9)	○ (30.7)	○ (30.7)	○ (30.5)

[0111] [表5]

		比较例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
[0112] (A)成分 (质量%)	A1	100	-	-	-	-	-	80	80	95
	A2	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	A4	-	-	-	-	100	-	-	-	-
(B)成分 (质量%)	B1	-	100	-	-	-	-	5	15	5
	B2	-	-	-	-	-	99.2	-	-	-
(C)成分 (质量%)	C1	-	-	-	-	-	0.8	15	5	-
评价结果	(1)快速发泡性 捏合 120 秒	× (2.28)	○ (1.97)	× (3.53)	× (2.55)	× (3.04)	○ (1.53)	× (2.25)	◎ (1.93)	× (2.23)
	(2)铸模强度	× (29.0)	× (25.8)	○ (30.8)	× (29.7)	◎ (33.3)	× (29.2)	◎ (32.1)	× (29.7)	× (27.0)

[0113] 本发明涉及的实施例1~8的发泡砂用表面活性剂组合物由于以特定的比例含有成分(A)、成分(B)及成分(C),为发泡砂的快速发泡性优异、且铸模强度也良好的结果。

[0114] 另一方面,比较例1由于不含成分(B)及成分(C),快速发泡性及铸模强度变低。

[0115] 比较例2由于不含成分(A)及成分(C),铸模强度变低。

[0116] 比较例3由于不含成分(B)及成分(C),快速发泡性变低。

[0117] 比较例4由于不含成分(B)及成分(C),快速发泡性及铸模强度变低。

[0118] 比较例5由于不含成分(B)及成分(C),快速发泡性变低。

[0119] 比较例6由于不含成分(A),铸模强度变低。

[0120] 比较例7由于成分(C)的含量超过所述限定范围的上限值,快速发泡性变低。

[0121] 比较例8由于成分(B)的含量超过所述限定范围的上限值,铸模强度变低。

[0122] 比较例9由于不含成分(C),铸模强度变低。

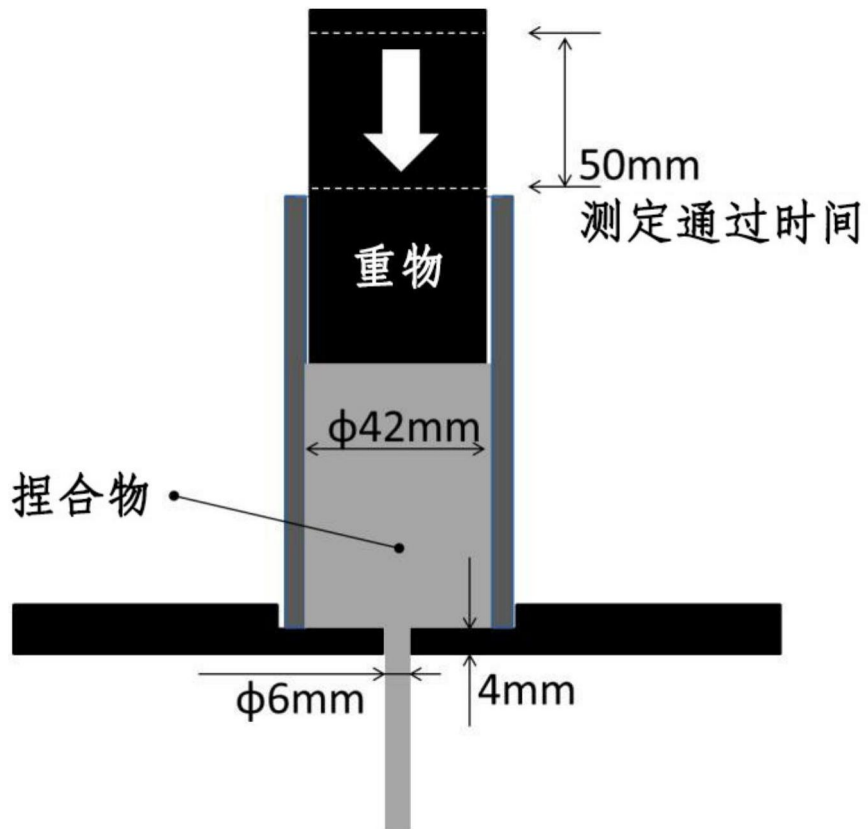


图1

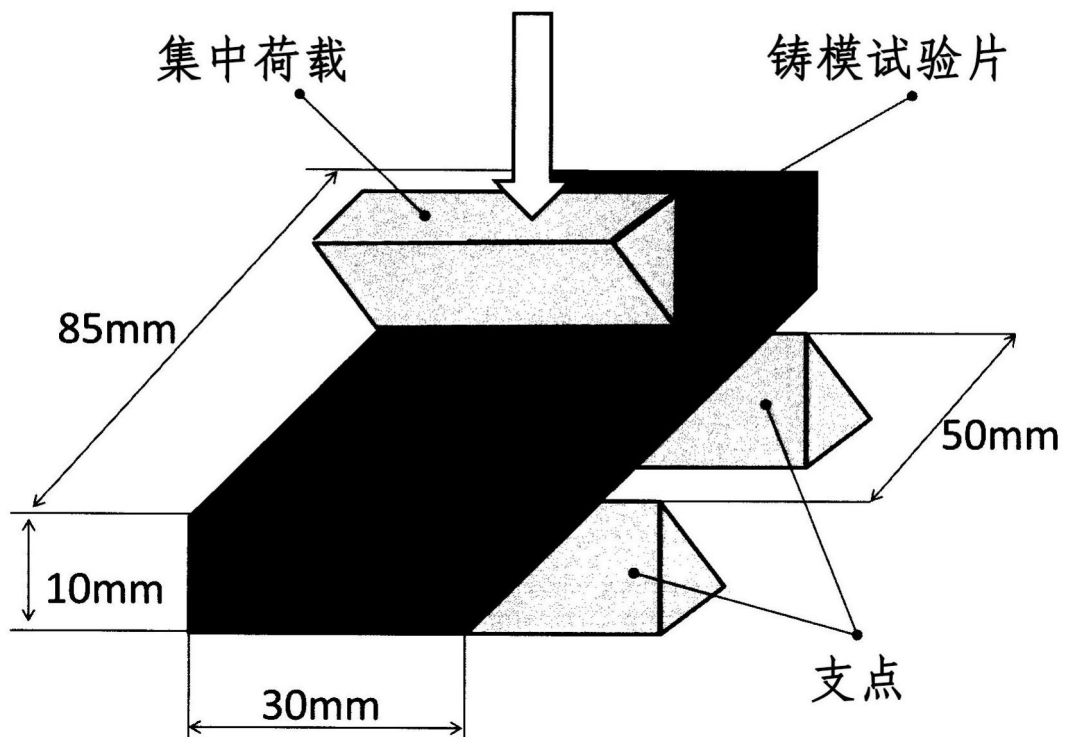


图2