

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99811759.5

[51] Int. Cl.

B22C 1/22 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

C08L 63/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100387373C

[22] 申请日 1999.8.19 [21] 申请号 99811759.5
[30] 优先权

[32] 1998.9.2 [33] US [31] 09/145,701

[86] 国际申请 PCT/US1999/018928 1999.8.19

[87] 国际公布 WO2000/013818 英 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.4

[73] 专利权人 亚什兰许可和知识产权有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·格雷格·亨德肖特

爱德华·G·托普利卡尔

洛朗斯·G·达曼

文森特·J·帕斯卡雷拉

[56] 参考文献

US4436881 1984.3.13

US4526219A 1985.7.2

CN1149007A 1997.5.7

审查员 韩晓刚

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 4 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

铸造粘结剂体系、金属构件及其铸造方法和
冷芯盒制芯法

[57] 摘要

一种针对导致低强度的低流动性问题和提供导致具有更高抗张强度的延长的储存寿命的铸造粘结剂，其是由下列物质制成：(a)环氧树脂，(b)丙烯酸酯化聚异氰酸酯，(c)反应性不饱和丙烯酸类单体和/或丙烯酸类聚合物，和(d)氧化剂。该粘结剂是与铸造骨料混合和通过冷芯盒制芯法用气态胺固化以得到可用作铸造金属制件的模子的铸造型模。

1、用于制备铸造型模的冷芯盒制芯法，其包括：

A. 制备一种包括下列组分的铸造混合料：

(1)较多量的铸造骨料；和

(2)有效粘结量的铸造粘结剂体系，其包括：

(a)5-80 重量%的环氧树脂；

(b)10-80 重量%的丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯；

(c)5-75 重量%的反应性不饱和丙烯酸类单体、聚合物、
和它们的混合物；和

(d)有效量的氧化剂，该氧化剂包括氢过氧化物，

其中(a)，(b)，(c)和(d)是单独的组分或者与所述组分的其它进行混合，但(b)和(c)不与(d)混合，且其中所述的重量百分比是基于(a)，(b)，(c)和(d)的总重量；

B. 将制得的铸造混合料加入至一个模具中；

C. 将模具中的铸造混合料硬化变成自承重的；和

D. 用气态胺固化，由此得到坚硬的，固态的，固化的铸造型模。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯是部分丙烯酸酯化的有机聚异氰酸酯，且用于改性有机聚异氰酸酯的所述不饱和丙烯酸类单体是具有羟基或羧酸基的不饱和丙烯酸类单体。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其中(a)的重量百分比是 5-50，(b)的重量百分比是 10-40，(c)的重量百分比是 20-60，且(d)的重量百分比是 1-30。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其中使用丙烯酸类单体来制备

所述丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯,所用的有机聚异氰酸酯与丙烯酸类单体的重量比是 1:5 至 5:1。

5、根据权利要求 4 所述的方法,其中用于制备丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯的所述反应性不饱和丙烯酸类单体是丙烯酸羟丙酯,且所述反应性不饱和丙烯酸类单体(c)是丙烯酸类单体和该单体是三丙烯酸三羟甲基丙酯。

6、根据权利要求 5 所述的方法,其中所述氧化剂选自酮过氧化物、过氧化酯氧化剂、烷基氧化物、氯酸盐、过氯酸盐和过苯甲酸盐。

7、根据权利要求 6 所述的方法,其中所述环氧树脂是选自于:由双酚 A、双酚 F 的二环氧甘油醚制得的环氧树脂,线型酚醛环氧树脂和它们的混合物,且所述氧化剂的过氧化物是氢过氧化枯烯。

8、根据权利要求 7 所述的方法,其中在丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯中的游离异氰酸酯的用量基于粘结剂的总重量是 5-20 重量%。

9、根据权利要求 8 所述的方法,其中所述丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯包含溶剂和所述溶剂包含自由基清除剂。

10、根据权利要求 9 所述的方法,其中所述自由基清除剂是苯醌。

11、根据权利要求 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或 10 的方法制得的铸造型模。

12、一种铸造金属构件的方法,其包含下列步骤:

a. 制造根据权利要求 11 的铸造型模;

- b. 将为液态的所述金属浇注至所述的型模中；
- c. 使所述金属冷却和固化；且
- d. 然后分离出所模制的构件。

13、一种在挥发性胺固化催化剂存在下固化的铸造粘结剂体系，其包含：

- (a)5-80 重量%的环氧树脂；
- (b)10-80 重量%的丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯；
- (c)5-75 重量%的反应性不饱和丙烯酸类单体、聚合物、和它们的混合物；和
- (d)有效量的氧化剂，该氧化剂包括氢过氧化物，

其中(a)，(b)，(c)和(d)是单独的组分或者与所述组分的其它进行混合，但(b)和(c)不与(d)混合，且其中所述的重量百分比是基于(a)，(b)，(c)和(d)的总重量。

14、根据权利要求 13 所述的铸造粘结剂体系，其中所述丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯是部分丙烯酸酯化的有机聚异氰酸酯，且用于改性有机聚异氰酸酯的所述不饱和丙烯酸类单体是具有羟基或羧酸基的不饱和丙烯酸类单体。

15、根据权利要求 14 所述的铸造粘结剂体系，其中(a)的重量百分比是 5-50，(b)的重量百分比是 10-40，(c)的重量百分比是 20-60，且(d)的重量百分比是 1-30。

16、根据权利要求 15 所述的铸造粘结剂体系，其中使用丙烯酸类单体来制备所述丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯，所用的有机聚异氰酸酯与丙烯酸类单体的重量比是 1:5 至 5:1。

17、根据权利要求 16 所述的铸造粘结剂体系，其中用于制备丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯的所述反应性不饱和丙烯酸类单体是丙烯酸羟丙酯，且所述反应性不饱和丙烯酸类单体(c)是丙烯酸类单体和该单体是三丙烯酸三羟甲基丙酯。

18、根据权利要求 17 所述的铸造粘结剂体系，其中所述氧化剂选自酮过氧化物、过氧化酯氧化剂、烷基氧化物、氯酸盐、过氯酸盐和过苯甲酸盐。

19、根据权利要求 18 所述的铸造粘结剂体系，其中所述环氧树脂是选自于：从双酚 A、双酚 F 的二环氧甘油醚制得的环氧树脂，线型酚醛环氧树脂和它们的混合物，且所述氧化剂的过氧化物是氢过氧化枯烯。

20、根据权利要求 19 所述的铸造粘结剂体系，其中在丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯中的游离异氰酸酯的用量基于粘结剂的总重量是 5-20 重量%。

21、根据权利要求 20 所述的铸造粘结剂体系，其中所述丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯包含溶剂和所述溶剂包含自由基清除剂。

22、根据权利要求 21 所述的体系，其中所述自由基清除剂是苯醌。

铸造粘结剂体系、金属构件及其铸造方法和冷芯盒制芯法

本发明的领域

本发明涉及一种在挥发性胺固化催化剂存在下发生固化的铸造粘结剂体系，其包含：(a)环氧树脂，(b)丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯，(c)反应性不饱和丙烯酸类单体，丙烯酸类聚合物，或它们的混合物，和(d)氧化剂，包括氢过氧化物。该铸造粘结剂是用于制造铸造混合料。该铸造混合料是用于制造制备金属铸件用的铸造型模。

本发明的背景

用于制备金属零件的铸造工业的主要方法之一是砂型铸造。在砂型铸造中，一次性型模（通常分为模子和型芯）是通过成形和固化一个作为是砂和有机或无机粘结剂的混合物的铸造混合料而制得的。所述粘结剂是用于增强模子和型芯。

用于制备模子和型芯的砂型铸造中的两个主要方法是(a)冷芯盒制芯法和(b)不烘焙法。在冷芯盒制芯法中，气态固化剂是通过一个压实的型模混合料以制得固化的模子和/或砂芯。在不烘焙法中，液态固化催化剂是与砂混合和成形为型芯或/和模子。

大多数冷芯盒制芯法是基于聚氨酯成型粘结剂。例如参见US3,409,579 和 3,676,392。这些体系是用气态季胺催化剂固化的。该聚氨酯成型粘结剂体系通常是由酚类树脂组分和聚异氰酸酯组分组成，它们在压实之前与砂混合并固化形成铸造混合料。

当聚氨酯成型粘结剂体系的两种组分是与砂混合形成铸造混合料时，它们可在用气态催化剂固化之前过早的反应。如果这个反应发生，它将降低在制备模子和型芯时铸造混合料的流动性，且所得的模子和型芯的强度将减低。这个降低的流动性和强度随时间的降低是关系到铸造混合料的储存寿命。

铸造混合料的足够的储存寿命对于这些粘结剂的商业成功是重要的。储存寿命是在形成铸造混合料时和当该铸造混合料不再适于制备合格的模子和型芯时之间的时间间隔。如果铸造混合料在储存寿命过期之后使用，所得模子和型芯将具有不合格的抗张强度。

因为不可能总是在混合之后紧接着使用铸造混合料，所以希望使用制备具有长储存寿命的铸造混合料。当使用聚氨酯成型冷芯粘结剂时，通常必须将一种改进铸造混合料的储存寿命的化合物添加至粘结剂之中，通常是加入至粘结剂的聚异氰酸酯组分中。

在可用于延长铸造混合料的储存寿命的化合物中，有有机和/或无机含磷化合物。用作聚氨酯成型粘结剂体系的储存寿命延长剂的有机含磷化合物的实例是公开在 US4,436,881 中，其公开了某些有机含磷化合物，例如二氯芳基磷，氯代二芳基磷，芳基二氯化磷，或二芳基氯化磷，和公开在 US4,683,252 中，其公开了有机卤代磷酸酯例如二氯代磷酸单苯基酯。

延长聚氨酯成型粘结剂体系的储存寿命的无机含磷化合物的实例是公开在 US4,540,724 中，其中公开了无机磷卤化物，例如三氯化磷，三氯化磷，和五氯化磷，和公开在 4,602,069 中，其中公开了无机磷酸例如正磷酸，磷酸，次磷酸，偏磷酸，焦磷酸和多磷酸。

由此可见，有许多的聚氨酯成型冷芯粘结剂的储存寿命延长剂，这反映出在延长铸造混合料的储存寿命的利益。尽管已有了所述的研究，但仍然需要具有更长储存寿命的胺固化粘结剂体系，特别是不需要昂

贵添加剂的胺固化粘结剂体系。

本发明综述

本发明涉及一种在挥发性胺固化催化剂存在下发生固化的铸造粘结剂体系，其包含：

- (a) 5-80 重量%的环氧树脂；
- (b) 10-80 重量%的丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯；
- (c) 5-75 重量%的反应性不饱和丙烯酸类单体、丙烯酸类聚合物、和它们的混合物；和
- (d) 有效氧化量的氧化剂，该氧化剂包括氢过氧化物，

其中(a), (b), (c)和(d)是单独的组分或者与所述组分的其它进行混合，但(b)和(c)是不与(d)混合，且其中所述的重量百分比是基于(a), (b), (c)和(d)的总重量。通常地，(a)的重量百分比是 5-50，(b)的重量百分比是 10-40，(c)的重量百分比是 20-60，且(d)的重量百分比是 1-30。优选地，(a)的重量百分比是 5-20，(b)的重量百分比是 15-40，(c)的重量百分比是 20-55，且(d)的重量百分比是 1-20。更优选地，(a)的重量百分比是 5-25，(b)的重量百分比是 20-40，(c)的重量百分比是 30-55，且(d)的重量百分比是 5-15。

铸造粘结剂是用于制造铸造混合料。该铸造混合料是用于制备制造金属铸件用的铸造型模。在所述铸造粘结剂中使用丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯而不是未丙烯酸酯化的有机聚异氰酸酯，从而改进了用这种粘结剂制得的铸造混合料的储存寿命。该铸造混合料制得用于商业用途的具有足够抗张强度的型芯和模子。用所述粘结剂制得的型芯和/或模子组件制成的铸件是适于商业用途的。另外，所述粘结剂不含有任何游离的苯酚或游离的甲醛，且无挥发性有机化合物或低挥发性有机化合物。

实施本发明的最佳模式和其它模式

优选将粘结剂体系以双组分体系包装和使用。组分 I (环氧组分) 包含环氧树脂, 氧化剂, 溶剂和其它选择性组分。组分 (II) (聚异氰酸酯组分) 包含 (1) 丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯, (2) 反应性不饱和丙烯酸类单体、聚合物或它们的混合物, (3) 溶剂, 和 (4) 其它选择性组分。通常地, 组分 I 首先是与砂混合且然后将组分 II 添加入以制得经成形和固化的铸造混合料。环氧树脂与丙烯酸酯化的有机聚异氰酸酯的重量比是从 1: 10 至 10: 1, 优选是 1: 5 至 5: 1, 最优选是 1: 3 至 3: 1。丙烯酸酯化聚异氰酸酯与反应性不饱和丙烯酸酯的重量比是 1: 10 至 5: 1, 优选是 1: 5 至 2: 1。

对于本发明的公开内容中, “环氧树脂”是定义为每个分子中包含一个或多个反应性环氧基的热塑性树脂。此种树脂具有混合的脂族-芳香族或仅有非芳香(即脂族或脂环族)分子结构。混合的脂族-芳香族环氧树脂通常是通过双(羟基-芳香)烷或四(羟基-芳香)烷烃与卤素取代的脂族环氧化物之间在碱例如氢氧化钠或氢氧化钾存在下发生熟知的反应而制得。所述卤素取代的脂族环氧化物的实例包括表氯醇、4-氯-1, 2-环氧丁烷, 5-溴-1, 2-环氧戊烷, 6-氯-1, 3-环氧己烷等。通常而言, 是优选使用一个氯化物取代端基表示环氧基是处于烷基链的末端。

最广泛使用的环氧树脂是双酚 A 的二环氧甘油醚。这些物质是通过表氯醇与双酚 A 在碱性催化剂存在下反应而制得的。通过控制操作条件和改变表氯醇与双酚 A 的比率, 可制得具有不同分子重量的产物。其它环氧树脂包括 (a) 其它双酚化合物例如双酚 B, F, G 和 H 的二环氧甘油醚, (b) 通过线型酚醛树脂与卤素取代的脂族环氧化物例如表氯醇、4-氯-1, 2-环氧丁烷, 5-溴-1, 2-环氧戊烷, 6-氯-1, 3-环氧己烷

等反应而制得的环氧树脂, (c)环氧化聚丁二烯树脂, 和(d)干性油。

特别优选的是相对于每个环氧基重量为 175 至 200 的环氧树脂。虽然该环氧树脂的粘度是高的, 在 25℃通常是高于 5,000Cps, 但当环氧树脂是与氧化剂混合时, 环氧组分粘度是降低至可加工的水平。适用的环氧树脂是公开在 US4,518,723, 其内容在此引入作为参考。

用在组分 I 中的氧化剂包括至少一种氢过氧化物, 且也可包括酮过氧化物, 过氧化酯氧化剂, 烷基氧化物, 氯酸盐, 过氯酸盐和过苯甲酸盐。然而, 所述氧化剂优选是氢过氧化物或过氧化物和氢过氧化物的混合物。在本发明中特别优选的氢过氧化物包括氢过氧化叔丁基, 氢过氧化枯烯, 氢过氧化双甲烷 (paramethane hydroperoxide) 等。有机过氧化物可由是芳香基过氧化物或烷基过氧化物。适用的二酰基过氧化物包括过氧化苯甲酰, 过氧化月桂酰和过氧化癸酰。烷基过氧化物的实例包括过氧化二枯烯基和过氧化二叔丁基。可使用一种或多种上述有机过氧化物或氢过氧化物。

虽然不是必须优选, 但环氧组分可包含溶剂, 例如芳烃溶剂例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、萘和酯类溶剂, 例如菜籽甲酯, 或者它们的混合物, 等等。如使用溶剂, 则应当使用足够的溶剂以使组分 I 的所得粘度是低于 1,000 厘泊, 优选是低于 400 厘泊。然而, 通常地, 溶剂的总量为基于环氧树脂的总重量的 0-25 重量%。

为了限定本发明, “丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯”是指与含羟基或羧酸基的不饱和丙烯酸类单体、丙烯酸酯类聚合物或它们的混合物反应的有机聚异氰酸酯。所述术语“丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯”包括丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯和未经丙烯酸酯化并具有游离氰基 (NCO 基) 的有机聚异氰酸酯的混合物。所述丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯可以是完全丙烯酸酯化的有机聚异氰酸酯, 其中所述有机聚异氰酸酯的 NCO 基是与不饱和丙烯酸类单体或聚合物的羟基或羧酸基反应; 或者

优选是在反应之后含有游离氰基的部分丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯。

丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯必须包含一些游离的 NCO，其既可在部分丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯的分子中发现，又可在与丙烯酸酯化聚异氰酸酯混合的具有游离 NCO 的有机聚异氰酸酯中发现。虽然任何丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯可以与有机聚异氰酸酯共混，但必须将完全丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯与有机聚异氰酸酯共混，因为完全丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯不含有游离的 NCO 基团。与丙烯酸酯化聚异氰酸酯共混的有机聚异氰酸酯的用量是基于丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯及与其共混的有机聚异氰酸酯的总重量的 0-约 98 重量%，优选是 2-98 重量%。丙烯酸酯化聚异氰酸酯（其包括丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯的共混物，无论它们是完全或部分丙烯酸酯化的，还是未经丙烯酸酯化的有机聚异氰酸酯）通常包含至少 5 重量%的游离 NCO 和通常包含不超过 20 重量%的游离 NCO，其中所述重量百分比是基于粘结剂体系的重量，优选包含 7 重量%-11 重量%的游离 NCO。

丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯是通过将有机聚异氰酸酯与通常为 2-49 重量%，优选为 2-30 重量%的具有游离羟基或游离羧基官能团的反应性不饱和丙烯酸类单体或聚合物反应而制得。可在制备丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯中用作反应性不饱和丙烯酸类单体的典型丙烯酸类单体包括丙烯酸羟烷基酯，含羧酸的丙烯酸酯，丙烯酸烷氧基烷基酯，甲基丙烯酸羟烷基酯，甲基丙烯酸烷氧基烷基酯，N-烷氧基甲基丙烯酰胺，N-烷氧基甲基甲基丙烯酰胺，和它们的混合物。优选用作改性有机聚异氰酸酯的单体是选自于丙烯酸、甲基丙烯酸，丙烯酸或甲基丙烯酸的取代变体，丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯，的丙烯酸类单体。

可用作制备丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯的反应性不饱和聚合物的典型聚丙烯酸酯聚合物包括环氧丙烯酸酯反应产物，聚酯/氨基甲酸乙酯/丙烯酸酯反应产物，丙烯酸酯化氨基甲酸乙酯低聚物，聚醚丙烯酸酯，

聚酯丙烯酸酯，丙烯酸酯化环氧树脂，乙烯基聚酯，乙烯基酯类和二环戊二烯树脂。

制备丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯的通常步骤是包括在有机聚异氰酸酯存在下加热丙烯酸类单体或聚合物直至所有的羟基或羧基组分均发生了反应为止。

用于制备部分丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯的有机聚异氰酸酯是具有两个或以上，优选 2-5 个官能度的有机聚异氰酸酯。它可以是脂族、脂环族、芳香族或混杂聚异氰酸酯。可以使用这些 S 聚异氰酸酯的混合物。有机聚异氰酸酯的代表性实例是脂族聚异氰酸酯例如 1, 6-己二异氰酸酯，脂环族异氰酸酯例如 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和芳族异氰酸酯例如 2, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯和 2, 6-甲苯二异氰酸酯和它们的二甲基衍生物。合适的有机聚异氰酸酯的其它实例是 1, 5-萘二异氰酸酯，三苯基甲烷三异氰酸酯，二甲苯基二异氰酸酯和它们的甲基衍生物，聚亚甲基聚苯基异氰酸酯，氯代亚苯基-2, 4-二异氰酸酯等等。有机聚异氰酸酯是以液态形式使用。固态或粘稠聚异氰酸酯必须以有机溶剂的溶液的形式使用，该溶剂通常用量是最高为溶液的 80 重量%。

优选作为组分 II 的组分的反应性不饱和丙烯酸类单体、聚合物或它们的混合物包含烯属不饱和双键，但不含有任何游离的羟基或羧基官能团。此种材料的实例包括广泛的单官能团，双官能团，三官能团，四官能团和五官能团单体丙烯酸酯。这些单体的代表性示例包括丙烯酸烷基酯，丙烯酸酯化环氧树脂，丙烯酸氰基烷基酯，甲基丙烯酸烷基酯，甲基丙烯酸氰基烷基酯和双官能单体丙烯酸酯。可以使用的其它丙烯酸酯包括三丙烯酸三羟甲基丙酯，甲基丙烯酸和甲基丙烯酸 2-乙基己酯。

也可使用的典型反应性不饱和丙烯酸酯类聚合物包括环氧丙烯酸酯

反应产物，聚酯/氨基甲酸乙酯/丙烯酸酯反应产物，丙烯酸酯化氨基甲酸乙酯低聚物，聚醚丙烯酸酯，聚酯丙烯酸酯，丙烯酸酯化环氧树脂。

虽然对有机聚异氰酸酯组分而言溶剂是不要求的，但可使用的典型的溶剂通常是极性溶剂，包括液态二烷基酯例如在 US3,905,934 中公开的那类邻苯二甲酸二烷基酯和其它二烷基酯例如戊二酸二甲基酯。脂肪酸的甲基酯，特别是菜籽甲基酯也是适用的溶剂。合适的芳香溶剂是苯、甲苯、二甲苯、乙苯和它们的混合物。优选的芳香溶剂是芳香族含量至少是 90% 和沸点范围是 138°C-232°C 的混合溶剂。合适的脂族溶剂包括煤油。

可将自由基清除剂或抑制剂例如苯醌加入至粘结剂中。苯醌作为自由基抑制剂/清除剂以抑制在粘结剂中引起不稳定性的自由基反应。苯醌的用量通常是基于粘结剂总重量的 0-3 重量%，优选是 0-1 重量%。可将苯醌混入至可在环氧组分（组分 I）或在聚异氰酸酯组分（组分 II），或者同时在两者中使用的溶剂中。当用在含有反应性不饱和丙烯酸类单体或聚合物的组分中是特别有利的。

将各种类型的骨料和粘结剂量是通过现有技术中熟知的方法用于制备铸造混合料。普通型模、精细铸造的型模和耐火型模可通过使用所述粘结剂体系和合适的骨料而制得。粘结剂的用量和所用骨料的类型是本领域一般技术人员熟知的。用于制备铸造混合料的优选骨料是砂，其中砂的至少约 70 重量%，和优选至少约 85 重量%是二氧化硅。用于普通铸造型模的其它合适骨料包括锆石、橄榄石、硅铝酸盐、亚氯酸盐砂等等。

在普通砂型铸造应用中，粘结剂的用量通常是不大于在普通类型铸造型模中的骨料的重量约 10 重量%和且更通常是在约 0.6 重量%至约 5 重量%的范围之内。

对本领域熟练人员明显的是，可将其它添加剂例如硅烷、硅氧烷、

储存寿命延长剂、脱模剂、消泡剂、润湿剂等添加至骨料，或者铸造混合料中。所选的特定添加剂将依赖于配制者的具体用途。

将铸造混合料模塑成所需的型模且随后它是通过冷芯盒制芯法进行固化。由冷芯盒制芯法的固化是通过如 US3,409,579（其由此引入本发明作为参考）中将所述铸造混合料与气态季铵接触而实施。可以使用的挥发性季铵的实例包括三甲胺、二甲基乙胺、甲基二乙胺、三乙胺、二甲基乙醇胺等等。

实施例

下列实施例将显示本发明的具体实施方式。这些实施例连同所述的书面说明使得本领域熟练人员将能够实施本发明。需要说明的是，除了这些具体的公开内容之外，本发明的许多其它实施方案将也是可行的。所述的实施例描述了本发明的各种实施方案，但它们并不旨在暗示其它实施方案将不能有效地进行。

下列缩略语是用在本发明中。

缩略语和定义

DER	-环氧树脂 DER 331，用在实施例中的环氧树脂是由 Dow Chemical 生产和出售的。
CHP	-氢过氧化枯烯
DICUP	-过氧化二枯烯基
DMEA	-作为催化剂的 N,N-二甲基乙胺气体
HPA	-丙烯酸羟丙酯
LB	-低气味碱溶剂

OPI	-官能度为约 2-3 的聚亚苯基聚亚甲基有机聚异氰酸酯
OS	-菜籽甲基酯溶剂
PAOPI	-通过将 OPI 与 HPA 在 60°C 的温度下反应约 75 分钟制得的部分丙烯酸酯化的有机聚异氰酸酯
PAOPI (5)	-用 5 重量%HPA 制得的部分丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯。
PAOPI (10)	-用 10 重量%HPA 制得的部分丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯。
TMPTA	-三丙烯酸三羟甲基丙酯

为了实施这些实施例，组分 I 是首先与砂混合，然后添加组分 II 且将砂再混合（参见用于说明组分 I 和组分 II 的表 II）。所得的铸造混合料是通过吹气压制成八字抗拉试块型芯盒且使用如 US3,409,579 中所述的冷芯盒制芯法固化。这样，然后将压制的混合料与 N,N-二甲基乙胺（DMEA）气体在氮气中的混合物在 20psi 下接触 2.0 秒，然后通过用氮气在约 18psi 下冲洗约 4.0 秒，由此使用标准 AFS 方法制成抗张 AFS 试样（八字抗拉试块）。

测量八字抗拉型模的抗张强度使得能够预测砂和粘结剂的混合物将如何在实际的铸造加工中运用。随着铸造混合料老化，型模的抗张强度越低表明粘结剂组分在与砂混合之后和与胺气固化之前更广泛地反应。

在下列的实施例中，八字抗拉试块是由铸造混合料混合之后 24 小时（24 小时储存寿命）和混合之后 48 小时（48 小时储存寿命）制成

的。然后在紧接固化之后、固化 1 小时之后（1 小时）和固化 24 小时之后（24 小时）测量了各种固化试样的抗张强度。测试条件是给出在下表 I 中。用在实施例中的组分是列于表 II 中，且用各实施例的配方制得的八字抗拉试块的抗张强度是示于表 III 中。对照 A 和 B 使用未改性有机聚异氰酸酯（OPI）而不是部分丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯（PAOPI）。

表 I 测试条件

砂：	4000 克 Badger 5574 在约 25℃
CT ¹ 室	50%相对湿度，25℃
	33%相对湿度，22℃
组分 I/组分 II 重量比：	20/80
粘结剂用量（bos）	1.5%
催化剂	DMEA
气体时间（秒）	2.0
冲洗时间（秒）	4.0(氮气)

¹CT=恒温室

表 II 粘结剂配方

	组分 I				组分 II					
实施例	DER	CHP	DCP	OS	OPI	PAOPI/5	PAOPI/10	TMPTA	OS	LB
对照 A	50	40	0	10	33.75	0	0	56.25	10	0
对照 B	60	32	8	0	33.75	0	0	56.25	10	0
1	60	32	8	0	0	33.75	0	56.25	5	5
2	60	32	8	0	0		33.75	56.25	5	5
3	50	40	0	10	0	33.75	0	56.25	5	5

表 III (抗张强度, 单位为: PSI)

实施例	砂 24 小时混合料			砂 48 小时混合料		
	IMM	1HR	24HR	IMM	1HR	24HR
A	86	172	167	46	NA	NA
B	87	149	171	39	58	70
1	133	186	232	80	119	122
2	135	181	256	109	151	144
3	137	182	231	74	104	112

试验表明, 如果粘结剂含有部分丙烯酸酯化有机聚异氰酸酯, 则用 24 小时和 48 小时砂混合料制得的型芯具有更高的抗张强度。这表明, 含有 PAOPI 的粘结剂具有更长的储存寿命, 这可通过该种混合料比不含有 PAOPI 的混合料具有更好抗张强度看出。

试样铸件也可通过实施例 1 的粘结剂制备。铸造条件和结果是显示在表 IV 中。所述数据表明, 本发明的粘结剂的铸造条件是相当于市售的粘结剂和是特别适合于铸造铁。

表 IV 铁铸造的测试结果

浇注温度: 1500°C

砂: Manley IL-5W

粘结剂含量: 1.5% B.O.S

实施例	耐磨性	耐渗透性	表面光滑性	耐毛刺性
4	1.0	1.5	3.0	1.0
5 ²	1.0	1.0	2.0	1.0

铸造等级: 1=极佳, 2=良好, 3=适中, 4=差, 5=极差。

² 涂料是在浇注金属之前涂布型芯的