

〔10〕中华人民共和国专利局

〔11〕审定号 CN 1004877B



〔12〕发明专利申请审定说明书

〔21〕申请号 85105513

〔51〕Int.Cl⁴

C08L 75/04

〔44〕审定公告日 1989年7月26日

〔22〕申请日 85.7.19

〔71〕申请人 雅喜兰石油公司

地址 美国俄亥俄州

〔72〕发明人 约翰··贾狄克斯

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李若娟

C08L 61/08 B22C 1/22

说明书页数:

附图页数:

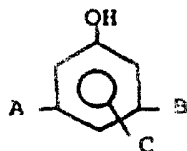
〔54〕发明名称 酚醛树脂—多异氰酸酯粘合剂系统

〔57〕摘要

一种粘合剂组合物, 包含一种溶于有机溶剂之酚醛树脂, 一种多异氰酸酯, 其中所说的有机溶剂几乎完全不含极性溶剂, 同时涉及粘合剂之制法和应用。

212

1. 由树脂组份、硬化剂组份以及碱性催化剂形式的固化组份混合而成的一种粘合剂组合物，其特征在于所述硬化剂组份包括含有至少二个异氰酸酯基团的液态的多异氰酸酯，树脂组份包括一种溶于有机溶剂中的不含水的酚醛树脂溶液，其中所说的树脂包含有一种具有以下通式之酚和具有 $R'CHO$ 通式之醛的缩聚产物，



式中，A、B 和C 为氢、烃基团或卤素，其中至少有1 摩尔% 的酚是烷基取代酚，

$R'CHO$ 中 R' 为氢，或为具1-8 个碳原子之烃基，其中所说的有机溶剂基本不含极性溶剂，并且至少含有约80% 重的芳香烃。

2. 根据权利要求1 的组合物，其中的有机溶剂，按酚醛树脂重量计，最高可含1%重量的极性溶剂。

3. 根据权利要求1 的组合物，其中的有机溶剂完全不含极性溶剂。

4. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中，有机溶剂的闪点至少约为 $100^{\circ}F$ 。

5. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中烷基酚的烷基含有1-26个碳原子。

6. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中烷基酚的烷基含有1-12个碳原子。

7. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中的烷基酚包括邻-甲酚。

8. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中的烷基酚包括壬基

酚。

9. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中的烷基酚包括十二烷基酚。

10. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中烷基酚的份量约是酚的5-80摩尔%。

11. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中的碱性催化剂是一种胺气。

12. 根据权利要求1-3 中任意一项的组合物，其中还包括一种硅烷。

13. 一种铸型组合物，其中包括：

(a) 占主要份量的粒料，

(b) 如权利要求1-3 中任意一项的粘合剂组合物，其有效粘含量可高达粒料重量之40%。

14. 根据权利要求13的组合物，其中粘合剂组合物的份量约为粒料重量之0.6-5%。

酚醛树脂—多异氰酸酯粘合剂系统

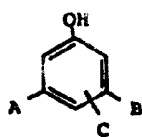
本发明涉及粘合剂组合物、制造、固化和使用此等粘合剂组合物之方法，本发明之粘合剂特别可用作铸型组合物，正如用于制造耐火和/或耐磨物品以及用于制造铸造模型如型芯和铸模。本发明之粘合剂组合物被认为是一较好的粘合剂组合物，特别适用于铸模造形，此粘合剂组合物能够在室温下藉一碱性固化剂将其固化(cured)。

美国专利3,409,579 和3,676,392 中表明粘合剂组合物可制成一二袋装系统，包括一包树脂组份，而另一包为硬化剂组份，本发明将这二个美国专利的完整内容并入作为参考。树脂组份由一酚醛树脂之有机溶剂溶液所组成，硬化剂是由一至少每分子有二个异氰酸酯基所组成之液态多异氰酸酯。使用时，可先将此二包装内的组份先混合，然后再和型砂粒料混合或将此二组份先陆续与型砂粒料掺合为佳。待粘合剂与型砂粒料混合均匀之后，将此混合物注入铸模内，将其铸成所要的形状。

美国专利3,409,579 中提到藉通入一气流态叔胺使铸模模型固化。美国专利3,676,392 中采用了用D.D.Perrin在“水溶液里有机碱之离解常数”(Butterworths,伦敦,1965)中所叙述的测定方法测得的 pK_b 值在7-11之碱性物质来完成固化。树脂组份在和硬化剂混合之前先和碱性物质混合，或将此碱性物质作为一三包装粘合剂系统的第三组成份，其中包括树脂成份，硬化剂和碱性物质，三种成份分开包装。

在美国专利3,409,579 和3,676,392 中都谈到较好的酚醛树脂是具下列结构式之酚与通式为 $R'CHO$ 之醛的缩聚产物，

酚的结构式为



其中A、B和C可能是氢，烃基团，烃氧基团或卤素。R'CHO中，R'是氢或是含碳原子数1-8之烃基，它是在溶于反应介质中的金属离子以催化剂量存在下，并于大约低于130℃，基本上无水的条件下，在液相中制备而成的。这些树脂的制备和特性在美国专利3,485,797中有较详细的说明。其全部内容均可作为参考。该粘合剂组合物之酚醛树脂组分，正如上所述，一般以溶在有机溶剂之溶液使用。

粘合剂组合物之第二组份或第二包装包含一脂族的，环脂族的或芳香族的多异氰酸酯，其中异氰酸酯基团最好有2-5个。如果需要，也可使用多异氰酸酯的混合物。由过量的多异氰酸酯和多元醇反应生成的异氰酸酯预聚物，如甲苯二异氰酸酯和乙二醇的反应产物，也可以使用，但比起上面的多异氰酸酯则较差。合适的多异氰酸酯包括脂肪族多异氰酸酯如1,6-己基二异氰酸酯；脂环族多异氰酸酯，如4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和芳香族多异氰酸酯，如2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯，二苯基甲烷二异氰酸酯及其二甲基衍生物。一些适宜的多异氰酸酯还包括：1,5-萘二异氰酸酯，三苯甲烷三异氰酸酯，二甲苯基二异氰酸酯及其甲基衍生物，多亚甲基多苯基异氰酸酯，氯苯-2,4-二异氰酸酯等。虽然所有多异氰酸酯都与酚型树脂反应生成一交联聚合物结构，但是其中仍以芳香族多异氰酸酯，尤其是多亚甲基多苯基异氰酸酯，如二苯基甲烷二异氰酸酯较好。

多异氰酸酯需有足够浓度才能使酚醛树脂固化。一般，多异氰酸酯的使用范围为酚醛树脂重量的10-500%。较理想的多异氰酸酯使用量为酚醛树脂重量的20-300%。多异氰酸酯以液体形式使用。液态的多异氰

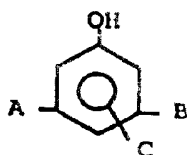
酸酯不用稀释即可直接拿来使用。固态或粘稠的多异氰酸酯要用一有机溶剂配成溶液后使用。溶剂量可达溶液重量的80%。

美国专利3,409,579 和3,676,392 中谈到多异氰酸酯和酚醛树脂之极性不同,将限制溶剂的选择,所选择之溶剂需对此二组份均具相容性,如此才能使粘合剂组合物得到完全反应及达到固化。亲质子的(protic)或非亲质子的(对质子有惰性的)(aprotic)极性溶剂,都是酚醛树脂的好溶剂。芳香族有机溶剂虽然对多异氰酸酯具相容性,但是对酚醛树脂的相容性却较差。

因此,先有技术里较理想的溶剂系是将极性溶剂与芳香性溶剂混合。事实上,许多与美国专利3,409,579 和3,676,392 所述的溶剂系有关的专利都直接涉及到特殊的极性溶剂添加物,此类专利包括美国专利4,273,179;3,905,937;以及4,246,157。

本发明是有关一粘合剂组合物,其组成包含树脂成份和硬化剂成份。此组成藉与一碱性催化剂接触产生硬化或交联反应而固化。此固化催化剂最好为一气态的叔胺或一碱性物质,其 pK_b 值在7-11之间。

树脂组份包括一种溶在有机溶剂中的不含水的酚醛树脂溶液,此酚醛树脂包括一种酚和一种醛之缩合产物。酚之结构式如下:



其中A、B和C为氢、烃基团、烃氧基团,或卤素。其中烷基取代酚之含量至少应为此酚之5摩尔百分比,以10-50摩尔百分比较好,而此烷基以含1-26碳原子者为佳。

醛的分子式为 $R'CHO$,其中 R' 为氢或具1-8个碳原子之烃基。

本发明发现，当酚醛树脂是由其组份至少含1摩尔百分比的烷基酚所组成时，则与先有技术的论述相反，它不需要用一极性溶剂，也就是说这树脂组份之溶剂实质上已不用极性溶剂。

硬化剂的组份包括液态的多异氰酸酯，每个分子至少含二个异氰酸基团。

本发明还涉及铸模组合物，此组合物包括一占主要份量的粒料(aggregate)和有效粘合量的以粒料之重量百分比计，最高可达40%(重量)的上述粘合剂组合物。

而且，本发明与铸造模型之制作也有关，其方法包括将铸造粒料和高达粒料重量之10%的上述粘合剂组合物的粘合量混合，然后将此铸造混合物导入一模型里使之硬化变成可自承重(selfsupporting)之铸模，自模型中移出成型的铸模，然后进一步让其固化，由此获得一坚硬的，固态的，固化了的铸造模型。

另外，本发明与一金属浇铸也有关。其方法包括上面所提及的铸模成型，以及将金属在液体或熔融状态下倒入或围在模型上，待金属冷却和固化后将此成型之金属物品自铸造模型上分离出来。

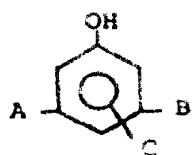
实施本发明之最好的和不同的方法：

在本发明里所使用之粘合剂组合物含有某种酚醛树脂和多异氰酸酯，此种酚醛二异氰酸酯粘合剂系统是与型砂混合或在有型砂存在下使用。通常，这些粘合剂组合物之活性组份无论是销售、装运以及贮存都是分开包装(即复式包装型芯粘合剂)，避免由于各成份间过早地发生反应而引起不必要的损耗。催化剂，各种不同的添加物以及其他已知之粘合剂都可以随意地拿来和酚醛树脂和异氰酸酯一起使用。

所用的酚醛树脂之酚含量包括至少^为1摩尔百分比，较理想的至少为5摩尔百分比，最高可达100摩尔百分比，更理想的是含5-80摩尔百分比的烷基酚，最理想的是含5-50摩尔百分比的烷基酚。

此烷基含1-26个碳原子较好，最好是1-12个碳原子。适宜的烷基取代酚类包括2,6-二甲苯酚，邻-甲酚，间-甲酚，对-甲酚，3,5-二甲苯酚，3,4-二甲苯酚，2,3,4-三甲基酚，3-乙基酚，3,5-二乙基酚，对-丁基酚，3,5-二丁基酚，对-戊基酚，对-辛基酚，十二烷基酚，和壬基酚如对壬基酚。较理想的烷基取代酚包括甲酚和壬基酚类，最理想为邻-甲酚和对-壬基酚。倘若需要的话，也可使用烷基酚之混合物。

此酚醛树脂基本上没有水而且均为有机溶剂之可溶物质，除了含有至少一种烷基酚之外，此等酚类组份还包括任一种或多种迄今为止已被用来制备酚醛树脂的酚。这些酚中，不是有二个邻位就是有一邻位和对位未被取代，此等未被取代的部位对聚合反应是必要的。酚环上剩余之任一个或全部碳原子都可以被取代，或者没有一个被取代。取代基之特性可以有很大差异，唯一要求是此等取代基不能干扰到醛和酚在邻位和对位上之缩聚反应。被用来制造酚醛树脂的被取代的酚类包括被芳基取代的酚类，被环烷基取代的酚类，烯基取代酚，烷氧基取代酚，芳氧基取代酚和卤素取代酚，前述的取代基含碳原子数为1-26，而以1-12者较为理想。除了烷基酚之外，适宜的酚类还包括苯酚，环己基酚，3,5-二环己基酚，对-苯基酚，3,5-二甲氧基酚，3,4,5-三甲氧基酚，对乙氧基酚，对-丁氧基酚，3-甲基-4-甲氧基酚，和对-苯氧基酚，此等酚类化合物可以下列通式表示：



其中A,B,C 为氢，烃基团，烃氧基团或卤素。优先使用此等酚类中的一种或多种酚与烷基酚的混合物作酚类组份。

这种酚类组份优先地与醛反应，形成酚醛树脂，更优先地形成苄基

醛树脂。和酚反应之醛类化合物包括任何可用以反应形成酚醛树脂之醛类，如甲醛、乙醛、丙炔醛、糠醛以及苯甲醛。一般，所用的醛类可用此通式 $R'CHO$ 表示，其中 R' 为氢或具1-8个碳原子的烃基。最理想的醛是以水合形式或仲甲醛(Paraform-aldehyde)形式存在的甲醛。

假使需要的话，酚型树脂之制备反应物还可以包括其他的反应物，如双官能基酚类物质，包括间苯二酚、氢醌以及双酚(如双酚A、双酚C和双酚F)。

用在粘合剂组合物中的酚醛树脂可以是甲阶酚醛树脂或A-阶树脂或线型酚醛清漆树脂(novolak resins)。而乙阶酚醛树脂或B-阶树脂为甲阶酚醛树脂经更高的聚合反应而形成的，此酚醛树脂一般都不适合。所使用的酚醛树脂必须是液态的或可溶于有机溶剂中。在有机溶剂中之溶解度须令人满意才能使粘合剂均匀地分散在粒料上。若是以粘合剂组合物与水之反应性的观点而言，本发明之酚醛树脂基本上不含水是合理的。

“不含水的”或基本上不含水一词在这里的意思是指酚醛树脂的水份含量少于树脂重量之5%，以1%以下者较好。可以使用酚醛树脂的混合物。

甲阶酚醛树脂和线型酚醛清漆树脂二者都可以用于本发明粘合剂组合物中。当此等物质和多异氰酸酯及铸造粒料混合并藉催化剂使之固化时，可制成一强度足够而且其他性能适合于工业用途之型芯。甲阶酚醛树脂比线型酚醛清漆树脂好。甲阶酚醛树脂之制造在本技术领域已熟知，因此在此不再特别提及。

所谓“酚醛树脂”是指酚和醛之反应产物，反应产物中的最后的分子混合物与所选择的具体的反应物、这些反应物之间的起始比例以及反应条件(如催化剂的类型，反应时间和温度，溶剂和/或存有其他组份等等)有关。反应产物，也就是酚醛树脂，会是一种不同分子之混合物，而且可能包含比例变化很大的加成产物，缩聚产物以及未参与反应之反应物(如未反应之酚和/或未反应之醛)。“加成产物”的意思是指反

应前的酚或缩聚物中，至少有一个氢被一有机基团所取代的反应产物。

“缩聚产物”的意思是指含两个或更多苯环的反应产物。

可将粘合剂组合物中之酚醛树脂组份溶于有机溶剂中，以溶液形式使用。溶剂的特性和影响将在下面更详细地描述。有机溶剂的使用量必须足以让粘合剂组合物均匀地涂布在粒料上并且使混合物能产生均匀的反应。具体的酚醛树脂之溶剂浓度依所用之酚醛树脂的种类及其分子量而定。一般，溶剂的浓度范围可高达树脂溶液之重量的80%，较理想的范围是20-80%。宁可使此酚醛组份之粘度保持在Gardner-Holt刻度X-1以下。

构成树脂成份之溶剂基本上无极性溶剂。“基本上无极性溶剂”的意思是以酚醛树脂之重量计极性溶剂之最大含量为1.5%。但以极性溶剂之重量为树脂重之0-1%较为适宜，最好是能完全不含极性溶剂。

最好使用其闪点至少在100 °F 以上的溶剂。所使用之溶剂通常为芳香烃溶剂，有时也加入脂族烃溶剂。所用之溶剂至少含80% 的芳香性溶剂。

适宜之芳香性溶剂为萘，被烷基取代的萘，烷基取代苯以及其混合液等。最理想之芳香性溶剂是混合溶剂，其中芳香性溶剂之含量至少占85%，而且其沸点最好介于280 °F-450 °F 之间。

适宜之脂肪族溶剂是煤油，矿油精，由Ashland 公司出售的140 溶剂及臭味小的碱性溶剂。

因此，本发明可免除使用较昂贵之极性溶剂，而且并不会因此而丧失所需要的相容性。

粘合剂组合物之第二组份或第二包装，包括一脂肪族，脂环族或芳香族的多异氰酸酯，其中异氰酸酯基团有2-5 个。假使需要的话，可使用有机多异氰酸酯之混合物，适用的多异氰酸酯包括脂肪族多异氰酸酯如1,6-己基二异氰酸酯，脂环族多异氰酸酯如4,4'-二环己基甲烷二异

氰酸酯以及其二甲基衍生物等。一些适用的多异氰酸酯还包括1,5-萘二异氰酸酯，三苯甲烷三异氰酸酯，苯二甲基二异氰酸酯和其甲基衍生物等。多亚甲基多苯基异氰酸酯，氯苯-2,4-二异氰酸酯和其类似化合物等。异氰酸酯之混合物也可使用。虽然所有的多异氰酸酯都可与酚醛树脂反应生成一交联聚合物结构，但以芳香族多异氰酸酯较好，特别是多亚甲基多苯基多异氰酸酯，如二苯甲烷二异氰酸酯。

使用一定浓度的多异氰酸酯，使其足以使酚醛树脂固化，一般，多异氰酸酯的使用量为酚醛树脂重量的10-500%。以20-300%之重量较为理想。此多异氰酸酯以液体形式使用。液态的多异氰酸酯无需稀释即可使用。固态或粘稠之多异氰酸酯则需用有机溶剂配成溶液才能使用，溶剂量可达溶液总重量之80%，最理想的多异氰酸酯之使用量等于以酚醛树脂中可利用之羟基为基础计算所得之化学计算量约±20%。

多异氰酸酯所使用之溶剂至少有大约50%重量为芳香族溶剂，而且最好基本上不含极性溶剂。芳香族和脂肪族溶剂也经常混合起来使用。

粘合剂组合物最好制成一种二包装系统，其中一包装为酚醛树脂溶液。另一包装为异氰酸酯组份。粘合剂的二组份可先混合然后再和型砂或一种类似的粒料混合形成铸模混合物，或将此二粘合剂组份先与粒料混合，然后再混合成铸模混合物。将粘合剂分散在粒料颗粒上之方法，对于本领域之技术人员来说是熟知的，混合物中也可以任意加入其他成份，如氧化铁，磨细之亚麻纤维，木材壳类、沥青、耐火粉等。

制造普通砂型铸模时，所使用之粒料之颗粒需够大才足以在铸模中提供足够的孔隙度，使在浇铸操作期间可以让挥发物从模中逸散。“普通砂型铸模”一词，在这里的意思是指具足够孔隙度的铸模，其孔度足以让挥发物在浇铸操作时从铸模中逸散。一般至少有80%，最好是90%重量之用作铸造模型之粒料之平均粒度不大于50目(Tyler筛孔)。较理想之平均粒度应介于50-150目(Tyler筛孔)。

用来做普通铸模之粒料最好是型砂，其中至少有70%重，最好是85%重的型砂是硅石，其他合适的粒料包括锆石、橄榄石、硅钼酸盐矿砂、铬铁矿砂等。

制造用作精确浇铸的模型时，要控制大部分粒料，一般要求至少有80%的粒料之平均粒度不大于150目(Tyler筛孔)，以325目和200目之间较好。最好，用作精确浇铸之粒料中，有90%（重量）是一些熔融的石英砂、锆石、硅酸镁砂如橄榄石，以及硅钼酸盐砂。

制造耐火物品如陶制品时，所使用之绝大部份粒料中至少有80%重的粒料，其平均粒度是在200目以下，最好是大于325目，用作耐火物品之粒料，最好其中至少有90%重之粒度是在200目以下，最好是大于325目。用于制造耐火物品之粒料必须能耐受得住固化温度，如1500°F以上，这温度是耐火物品所需要的烧结温度。一些适于用作耐火物品的粒料包括：用作陶制品之粒料的耐火氧化物、碳化物、氮化物和用作硅化物制品的氧化铝、氧化铅、氧化铬、氧化锆、硅石、碳化硅、氮化钛、氮化硼、二硅化钼以及用作含碳物质的石墨。也可使用粒料之混合物，需要时还可以包括金属混合物和陶瓷制品等。

一些用以制造研磨物品之研磨粒子包括氧化铝、碳化硅、碳化硼、金刚砂、石榴石，刚玉粉以及其混合物等，此硬渣（粗砂）大小一般是依美国国家标准局之标准订定。这些研磨物质及其用作特殊工件的用途是从事此等行业的技术人员所了解和熟悉的，这些并不受本发明规划的研磨物品的影响而有所改变。此外，无机填充剂也可以与研磨硬渣一起用于制造研磨物品。这些无机填充剂，最好至少有85%以上其平均粒径不大于200目。最理想的情形是至少95%之无机填充剂，其平均粒径不大于200目。一些无机填充剂包括冰晶石、萤石、硅石等。若将无机填充剂与研磨硬渣一起使用的话，其使用量一般为研磨硬渣和无机填充剂之混合重量之1-30%。

虽然所使用之粒料以干燥为佳，但也可以含少量的水，水份含量可高达粒料重量之1%或甚至高于1%。

在铸模组合物里，粒料成为主要的组份而粘合剂相对地成为次要的小量的组份。应用在普通砂型铸造时，粘合剂之使用量一般不大于10%重，通常介于粒料重量之0.5-7%之间。在普通砂型铸模中，最常用之粘合剂量是粒料重量之0.6-5%。

制造用于精确浇铸的铸模和型芯时，粘合剂之使用量一般不大于40%重，通常使用的范围为粒料总重量之5-20%。

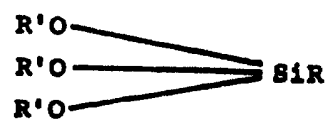
在耐火物品之制造上，粘合剂之使用量通常不得超过40%，一般为粒料重量之5-20%之间。

在研磨物品之制造上，粘合剂之使用量通常不大于25%，通常为研磨物质或硬渣重量的5-15%之间。

虽然所使用之粒料以干燥为佳，但粒料中也可以含有高达1%重之水份含量。假使所用之溶剂为一与水不相混溶的溶剂，或固化过程需使用过量的多异氰酸酯的话，这情况是特别符合实际的，因为这些过量的多异氰酸酯将会和水反应。

铸型组合物被铸成所需要的模型之后可将其固化，致使此模型自铸模中移出时可保持其原状。可藉通入叔胺如三乙基胺或二甲基乙基胺来完成固化，通入方法如美国专利3,409,579中所述。

在用于某种型砂中的本发明之粘合剂组合物中加入的一种重要的添加物，是一种硅烷，其通式如下：



式中R'为一烷基，以含碳原子数1-6的烷基较好，R为烷基，烷氧基取代的烷基或烷基-胺-取代的烷基，其中烷基之碳原子数为1-6。前面所说之硅烷，当其使用浓度为酚醛粘合剂和硬化剂之重量的0.1-2%时，可改良系统之抗湿性。一般工业上所用之硅烷是DOW Corning Z 6040和联合碳化A-187(γ -甘油内醚丙基三甲氧基硅烷)，联合碳化A-1100(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)，联合碳化A-1120(N- β -(氨基乙基)- γ -氨基-丙基三甲氧基硅烷)，以及联合碳化A-1160(脲基-硅烷)。

其他可用之添加物包括润湿剂，延长可使用期的(bench life)添加物，和内部脱模剂如脂肪酸，脂肪族醇和/或这些物质之衍生物，以及硅酮物质如二甲基、甲基苯基以及二苯基聚硅氧烷，适宜之脂肪酸是sylfat 96(Sylvachem公司出品)，主要由油酸和亚油酸组成。

为了进一步了解本发明，以下提供一些有关铸模之实施例，但本发明并不受限于这些实施例。所有份量均以重量计，除非另有说明。在所有例子里，测定抗张强度样品均藉所谓“冷箱”方法与二甲基乙基胺接触使其固化。

下列实施例中1-4为典型的方法，可用以制造适宜用作本发明使用的甲阶酚醛树脂型聚合物。

实施例1

将1193.75克的酚，587.5克邻-甲酚，717.75克之91%仲甲醛，以及1克醋酸锌二水合物放入配备有搅拌器、温度计以及冷凝器的反应器中。其他的金属催化剂，如美国专利3,485,797所描述的C₉-C₁₂一元羧酸之铅皂，环烷酸铅和辛酸铅，均可用来代替醋酸锌催化剂。将上述反应混合物加热至108-110℃之间，恒温约30分钟，再加热至114℃-116℃，在这温度下恒温直至游离甲醛量少于8%。这步骤通常约需1-1½小时。

于常压脱水的条件下加热至125℃，直至几乎所有的游离甲醛都参

与反应(游离甲醛在1%以下)为止。这步骤通常约需 $1\frac{1}{2}$ 小时,然后在27英寸(27")汞柱下减压脱水10分钟,得一预期产品,以总酚计邻-甲酚约占30摩尔%。

实施例2

将858.15g 酚,223.25 克壬基酚(其中至少有90%重是对壬基酚),418.05克之91% 仲甲醛,以及0.6 克之醋酸锌催化剂放入备有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器里。其他的金属催化剂,如美国专利3,485,797 中所谈到的C-C 一元羧酸铅皂,环烷酸铅和辛酸铅都可以用来代替醋酸锌催化剂。将反应物质加热至112-114 °C,在回流条件下恒温直至游离甲醛之含量少于8%。这步骤通常需 $1\frac{1}{2}$ 小时。

在常压脱水条件下加热至约125 °C直至几乎所有的游离甲醛都已反应(游离甲醛在1%以下)为止,然后在27英寸汞柱下减压脱水约10分钟,获得预期产品,其中壬基酚约占总酚之10摩尔%。

实施例3

将957 克酚,117.9克壬基酚(其中至少有90%重为对壬基酚),424.2 克之91% 仲甲醛,和0.9 克醋酸锌放入配备有搅拌器、温度计和冷凝器的反应容器里。其他的金属催化剂,如美国专利3,485,797 中所说的C₉-C₁₂一元羧酸铅皂,环烷酸铅和辛酸铅,都可用来代替醋酸锌,将反应物加热至约112-114 °C,于回流条件下恒温直到游离甲醛少于8%为止,这步骤通常需 $1\frac{1}{2}$ 小时。

于常压脱水条件下加热至125 °C,直到几乎所有的游离甲醛都已经参与反应(游离甲醛少于1%)为止,然后在27英寸汞柱下减压脱水10分钟,获得预期产品,约含5 摩尔%之壬基酚(以总酚计)。

实施例4

将1378.25 克之酚,398.75 克之邻-甲酚,约725 克之91% 仲甲醛,以及1 克之醋酸锌二水合物放入一反应容器中,该反应器配备有搅拌器、

温度计和冷凝器。其他的金属催化剂，如美国专利3,485,797 里所谈到的C₉-C₁₂ 一元羧酸铅皂，环烷酸铅和辛酸铅，都可以用来替代醋酸锌催化剂。将反应物加热至108 °C-110°C左右。保持此温度30分钟，然后再加热至约114 °C-116°C，恒温直至游离甲醛少于8%为止，这通常需1 $\frac{1}{2}$ 小时。

于常压脱水条件下加热至125 °C，直至几乎所有游离甲醛都已反应（游离甲醛少于1%）为止。这通常需1 $\frac{1}{2}$ 小时。然后于27英寸汞柱下减压脱水10分钟，得一预期产品，其中，邻- 甲酚约占总酚之20摩尔%。

实施例5

100 份重之Manley 1L-5W砂与0.825 份之酚醛树脂组合物混合2 分钟。此酚醛树脂组合物中含有54% 重的按实施例1 方法制成的酚醛树脂，8%之HiSol 15(Ashland化学公司提供的一种芳香族溶剂，沸点为182-204 °C)，30% 之HiSol 4-3N(一种芳香族溶剂，含99% 芳香族溶剂，其余为脂肪族溶剂)，5%之HiSol 4-2L(一种芳香族溶剂，其中至少75% 重为芳香族溶剂，其余为脂肪族)，2%重之煤油和1%之脱模剂(Emerez 2381，固态的硬脂酸和丙二醇之单酯)，然后再将上述混合物与0.675 份之异氰酸酯组合物混合2 分钟，依重量计，异氰酸酯组合物中含76 份Mobay 之Mondur MR(一种芳香族多异氰酸酯，以多亚甲基多苯基异氰酸酯为主)，8.6 份之Texaco 7545 溶剂(一种芳香族溶剂，初沸点(1BP) 约440 °F,10% 在约490 °F,50% 在约510 °F,90% 在约 600 °F,干燥终点约为700 °F)，8份之HiSol 15，5.8份之煤油，以及1.6 份之延长可使用期添加剂(bench life extender) (75%之苯基膦酸之正丁醇溶液)。将二甲基乙基胺吹入筒形模箱内，并与铸造混合物相接触，使之成型，从而可用标准方法制成AFS 抗拉强度样品(dog bones八字抗拉试块)。

对固化样品进行抗拉强度测试，测得此组合物的平均瞬时抗拉强度

约为182 磅/英寸² (psi),平均24小时的抗拉强度是283psi。用在金属的浇铸上, 固化样品显示对烟释放和振动落砂均可接受。

实施例6

100 份重之Manley 1L-5W砂和0.825 份之酚醛树脂组合物混合2 分钟, 此酚醛树脂组合物中含有55% 重按实施例2 制成的酚醛树脂; 36% 之HiSol 4-3N(一种芳香族溶剂含99% 芳香族, 其余为脂肪族); 8%重煤油, 和1%重之脱模剂(Emerez 2381, 固态的硬脂酸和丙二醇之单酯)。将上述混合物再与0.675 份之异氰酸酯组合物混合2 分钟。异氰酸酯组合物中含75份之Mondur MR(一种芳香族多异氰酸酯, 以多亚甲基多苯基异氰酸酯为主) 由Mobay 公司购得; 17.4 份之HiSol 15; 5.8份之煤油; 1.2 份之延长可使用期添加剂(bench life extender) (75%之苯基膦酸之正丁醇溶液) 以及0.6 份之邻苯二甲酰氯。将二甲基乙基胺吹入筒形模箱内, 并与铸造混合物相接触, 使之成型, 从而可用标准方法制成 AFS 抗拉强度样品(dog bones八字抗拉试块)。

对固化样品进行抗拉强度测试, 测得此组合物之平均瞬时抗拉强度约为175 psi, 平均1 小时的抗拉强度为230 psi, 平均24小时之抗拉强度约为285 psi。

实施例7

100 份重之Manley 1L-5W砂和0.825 份之酚醛树脂组合物混合2 分钟, 此酚醛树脂组合物中含54% 重依实施例2 之方法制成的酚醛树脂; 34% 重之HiSol 4-3N(一种芳香族溶剂, 其中含99% 芳香族, 其余为脂肪族); 10% 重之煤油及1%重之脱模剂(Emerez 2381, 固态的硬脂酸和丙二醇之单酯)。将上述混合物再与0.675 份之异氰酸酯组合物混合2 分钟。此异氰酸酯组合物中含有Mondur MR(一种芳香族多异氰酸酯, 以多亚甲基多苯基异氰酸酯为主) 75份重, 由Mobay 公司购入; 17.4 份之HiSol 15; 5.8份之煤油; 1.2份之延长可使用期添加剂(bench life

extender) (75%之苯基膦酸之正丁醇溶液) 以及0.6 份之邻苯二甲酰氯。将二甲基乙基胺吹入筒形模箱内, 并与铸造混合物相接触, 使之成型, 从而可用标准方法制备AFS 抗拉强度样品。

对固化样品进行抗拉强度测试, 测得此组合物之平均瞬时抗拉强度为183 psi, 平均1 小时之抗拉强度为247 psi, 平均24小时之抗拉强度为283 psi。

实施例8

100 份重之Manley 1L-5W砂与0.825 份之酚醛树脂组合物混合2 分钟。此酚醛树脂组合物中以重量计含有依实施例2 之方法制成的酚醛树脂54%, 36% 之Texaco 7545, 含8%之煤油, 以及1%之脱模剂(Emerez 2381, 固态的硬脂酸和丙二醇之单酯), 然后加入0.675 份之异氰酸酯组合物, 其中含75份重之Mondur MR(一种芳香族多异氰酸酯, 以多亚甲基多苯基异氰酸酯为主), 17.4份之HiSol 15, 5.8份之煤油, 1.2份之延长可使用期添加剂 (bench life extender) (75%苯基膦酸之正丁醇溶液) 以及0.6 份邻苯二甲酰氯, 再混合2 分钟。将二甲基乙基胺吹入筒形模箱内, 并与铸造混合物相接触, 使之成型, 从而可用标准方法制成AFS 抗拉强度样品。

对固化样品进行抗拉强度测试, 测得此组合物之平均瞬时抗拉强度为 162 psi, 平均1 小时之抗拉强度为215 psi, 平均24小时之抗拉强度为308 psi。

实施例9

100 份重之Manley 1L-5W砂和0.825 份之酚醛树脂组合物混合2 分钟。此酚醛树脂组合物中含有54% 重量的依实施例1 之方法制成的酚醛树脂, 38%重之HiSol 4-3N(一种芳香族溶剂含99% 芳香族, 其余为脂肪族溶剂), 7%重煤油及1%重脱模剂(Emerez 2381, 固态的硬脂酸和丙二醇之单酯。) 然后加入0.675 份之异氰酸酯组合物, 其中含76份重之

Mondur MR(一种芳香族多异氰酸酯,以多亚甲基多苯基异氰酸酯为主),由Mobay 购得,8份之HiSol 15,5.8份之煤油,8.3份之HiSol 4-3N,1.3份之延长可使用期添加剂(bench life extender)(75%之苯基膦酸之正丁醇溶液),以及0.6 份邻苯二甲酰氯,再混合2 分钟。将二甲基乙基胺吹入筒形模箱内,并与铸造混合物相接触,使之成型,从而可用标准方法制备AFS 抗拉强度样品(dog bones八字抗拉试块)。

对固化样品进行抗拉强度测试,测得此组合物之平均瞬时抗拉强度为180 psi,平均1 小时之抗拉强度为262 psi,平均24小时之抗拉强度为255 psi。

实施例10

100 份重之Manley 1L-5W砂与0.825 份重之酚醛树脂组合物混合2 分钟,此酚醛树脂组合物中以重量计,含有依实施例4 之方法制成的酚醛树脂54%,8%之HiSol 15(Ashland化学公司出品之一种芳香族溶剂,沸点范围介于182-204 °C之间),30% 之HiSol 4-3N(一种芳香族溶剂,含99% 芳香族,其余为脂肪族溶剂),5%之HiSol 4-2L(一种芳香族溶剂,其中至少有75% 重为芳香族溶剂,其余为脂肪族),2%重之煤油,以及1%重脱模剂(Emerez 2381,固态的硬脂酸酯和丙二醇之单酯)。然后加入0.675 份之异氰酸酯组合物,其中含76份重之Mobay 买来的Mondur MR(一种芳香族多异氰酸酯,主要含多亚甲基多苯基异氰酸酯),6 份重HiSol 4-3N,8份重之HiSol 15,5.8份煤油,1.6份之延长可使用期添加剂(bench life extender)(75%苯基膦酸之正丁醇溶液),及0.6 份之邻苯二甲酰氯,混合2 分钟。将二甲基乙基胺吹入筒形模箱内,并与铸造混合物相接触,使之成型,从而可用标准方法制备AFS 抗拉强度样品。

对固化样品进行抗拉强度测试,测得组合物之平均瞬时抗拉强度为150 psi,平均1 小时之抗拉强度为220 psi,平均24小时之抗拉强度为230 psi。

实施例11

100 份重之Manley 1L-5W砂和0.825 份之酚醛树脂组合物混合2 分钟。此酚醛树脂组合物中含依实施例3 之方法制成的酚醛树脂54% 重，其余为8%之HiSol 15(Ashland化学公司出品之一种芳香族溶剂，沸点介于182-204 °C之间)，30% 之HiSol 4-3N(一种芳香族溶剂，其中含99% 芳香族，其余为脂肪族)，5%之HiSol 4-2L(一种芳香族溶剂，其中至少75% 是芳香族，其余为脂肪族)，20% 重之煤油以及1%重之脱模剂(Emerez 2381，固态的硬脂酸和丙二醇之单酯)。然后加入0.675 份之异氰酸酯组合物，其中含76份重之Mobay 出品之Mondur MR(一种芳香性多异氰酸酯，以多亚甲基多苯基异氰酸酯为主)，8.6 份重之Texaco 7545溶剂(一种芳香族溶剂，其初沸点(IBP) 约为440 °F,10% 约为490 °F,50% 约为510 °F,90% 约为600 °F,干燥终点约为700 °F)，8 份之HiSol 15,5.8份之煤油，以及1.6 份之延长可使用期添加剂(bench life extender)(75%苯基膦酸之正丁醇溶液)。将二甲基乙基胺吹入筒形模箱内，并与铸造混合物相接触，使之成型，从而可用标准方法制备AFS 抗拉强度样品。

对固化样品进行抗拉强度测试，测得此组合物之平均瞬时抗拉强度为137 psi,平均1 小时之抗拉强度为223 psi,平均24小时之抗拉强度为237 psi。