

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C08L 47/00

B22C 1/22

C07C 13/15

(45) 공고일자 1987년02월17일

(11) 공고번호 87-000217

(21) 출원번호	특1982-0004076	(65) 공개번호	특1984-0001537
(22) 출원일자	1982년09월09일	(43) 공개일자	1984년05월07일
(30) 우선권주장	300,786 1981년09월10일 미국(US)		
(71) 출원인	앳슈랜드 오일 인코포레이티드	티이 진 딜라헌티	
	미합중국 캔터키주 41101 앳슈 랜드 원체스터어 아바뉴 1401		

(72) 발명자

브루스 에이 그루우버

미합중국 오하이오주 43085 워싱턴.시 소우베리 부라바아드 2082

디이터 코흐

독일연방공화국 멧트만 4020 스티텐버어거 스트라세 22

하이모 제이 랭거

미합중국 오하이오주 43220 콜럼부스시 러쉬모아 드라이브 3730

윌리엄 아아르 더나반트

미합중국 오하이오주 43220 콜럼부스시 키플링 로오드 4507

(74) 대리인

차윤근, 차순영

심사관 : 김학수 (책자공보 제1254호)**(54) 결합제 조성물****요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

결합제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 결합제 조성물로 사용되는 사이클로 펜타디엔 유도체에 관한 것이다. 이같은 조성물은 통상의 실온에서 경화 가능하다. 이 조성물은 결합제에 혼합된 가스상 경화제 또는 산성촉매에 의하여 통상적인 실온에서 경화될 수 있다. 본 발명의 조성물은 특히 주물용 결합제로서 유용된다. 본 발명은 또한 사이클로펜타디엔의 특정 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

주조 기술분야에서 금속주물을 만드는데 사용되는 코어(cores)와 주형은 일반적으로 혼합제(예: 모래)와 결합제의 성형(shaped), 경화(cured)혼합물로부터 제조된다. 이들 모래 코어를 제조하는 한 가지 바람직한 방법은, 모래를 수지결합제 및 경화용 촉매와 혼합하고, 혼합물을 필요로 하는 형태로 성형하고 또 이들 열을 사용하지 않고 실온에서 경화시켜 고체로 만들기위해 방치시키는 기본단계로 구성된다. 이 방법에서 사용되는 수지의 예로는 나트륨 실리케이트 결합제는 물론, 푸르푸랄 알콜-포름알데히드, 푸르푸랄 알콜-우레아-포름알데히드와 알키드 이소시아네이트 수지를 들 수 있다. 이같은 기술은 일반적으로 "비소성(no bake)"공정으로 불리운다.

사용되는 또 다른 방법은 혼합제와 수지 결합제를 혼합하고, 이 혼합물을 필요로 하는 형태로 주조하고, 또 이 형에 가스상 촉매를 통과시킴으로서 경화시키는 기본단계를 포함한다. 이 방법은 흔히, "콜드 박스(cold box)"법으로 불리운다. 이같은 방법에서 사용하기 적합한 결합제는 수많은 주요 특성을 구비해야만 한다. 예를들면, 결합제는 주물에 대해 비교적 고강도 특성을 제공할 수 있어야만 하고, 또 실온에서 상당한 정도로 경화가 가능해야만 한다. 또한 결합제의 경화는 혼합제상에 박층막 상태로 있을 때 일어나며, 또-혼합제는 열흡수제로서 작용할 수 있기 때문에, 결합제가 벌크로 경화될 때와 동일 방식으로 경화를 진행시켜야 할 필요는 없게 된다. 이외에 주물 코어 및 주경은 금속이 주형내에서 고형화 될때까지 강도 특성을 유지해야만 하지만, 이들이 보다 고온에 노출된 경우는 이같은 특성을 상실하게 되어, 금속이 고형화된후 코어 및 주형을 쉽게 깨트리고 주물을 분리해 낼 수 있어야만 한다. 따라서, 필요한 특성을 함유하는 주물용 결합제를 새로이 공급한다는 것은 매우 어렵다. 이 문제는 비교적 저렴한 결합제를 목적으로 하는 경우에 더 극심해진다.

Grimm등이 발명자이고, Ashland Oil, Inc. 에 양도되어, 본 발명자의 양수인으로 되어 있는 "Foundry Binder Composition"이라는 명칭의 미합중국 특허 제4,246,167호에 기술하고 있는 바와 같

이 풀빈(fulvenes)과/또는 풀빈 예비중합체가 주물용 결합제로 사용될 수 있음이 또한 발견되었다. 그러나 이들 물질은 대기 산소에 의해 분해되기 쉽고 또 불쾌한 냄새를 갖는 관계로 풀빈의 사용이 아주 흡족한 것은 아니다.

본 발명은 사이클로 펜타디엔과/또는 메틸치환 사이클로펜타디엔의 특정유도체를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명 제법에 의해 제조될 수 있는 사이클로 펜타디엔과/또는 메틸치환 사이클로 펜타디엔의 신규 유도체에 관한 것이다.

본 발명은 또한 사이클로 펜타디엔과/또는 메틸치환 사이클로 펜타디엔의 특정유도체를 결합제 조성물과 특히 주물결합제 조성물로 사용하는데 관한 것이다. 사이클로 펜타디엔과/또는 메틸 사이클로 펜타디엔의 유도체는 전술한 풀빈에 비하여 대기산소에 대한 저항성을 증대시키고, 또 악취를 감소시킨다.

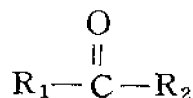
본 발명은 2개의 다른 엑소사이클리 $R-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{=}\text{R}$ 및 $R-\overset{\overset{||}{\text{C}}}{-}\text{R}$ 을 갖는 사이클로 펜타디엔 유도체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 사이클로 펜타디엔 또는 모노 메틸치환 사이클로 펜타디엔을 다음 일반식(II)의 알데히드 또는 바람직하기는 케톤과 반응시키는 것을 포함한다.



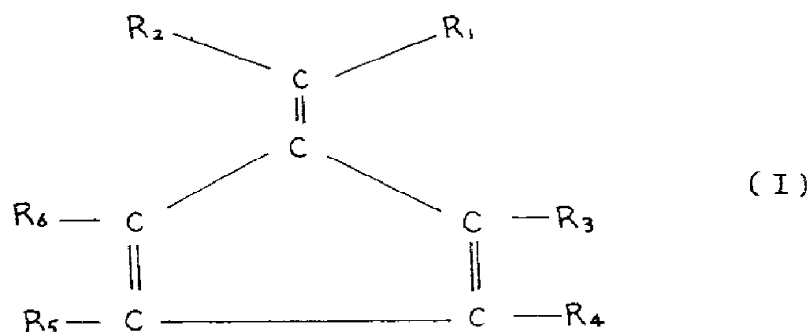
상기 일반식(II)에서 R_7 및 R_8 은 하기 일반식(I)에서와 동일하다.

이 반응은 염기성 촉매 존재하에서 진행된다. 상기 반응 생성물은 추가 알데히드 또는 바람직하기는 케톤으로 반응시키며, 추가 알데히드 또는 케톤은 바람직하게는 다음 일반식(III)으로 표시된다.



상기 일반식(III)에서 R_1 및 R_2 는 하기 일반식(I)에서와 동일하다.

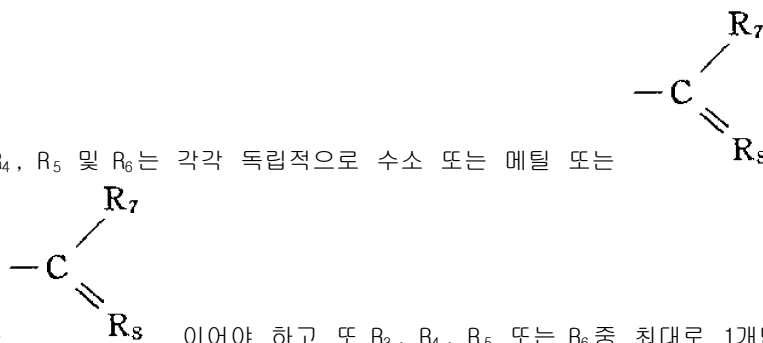
본 발명은 또한 다음 일반식(I)을 갖는 사이클로펜타디엔유도체와/또는 이의 이성체에 관한 것이다.



상기 일반식(I)에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 바람직하지는 1개 내지 10개 탄소원자를 함유하는 탄화수소, 또는 1개 또는 그 이상의 산소가교를 함유하는 탄화수소, 또는 푸릴기이거나, 또는 이들이 결합된 탄소원자와 함께 내부결합되어 고리지방족 탄화수소기를 형성하거나, 또는 R_1 또는 R_2 중 1개는 수소이고,

R_3, R_4, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸 또는



1개는 R_7 이어야 하고 또 R_3, R_4, R_5 또는 R_6 중 최대로 1개만이 메틸이며, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로, 1개 내지 10개 탄소원자를 함유하는 탄화수소, 또는 1개 또는 그 이상의 산소가교를 함유하는 탄화수소 또는 이들이 결합된 탄소원자와 함께 내부결합을 이루어 고리지방족 탄화수소기를 형성하거나, 또는 R_7 또는 R_8 중 1개가 수소이고, 이밖에 R_1 및 R_2 모두가 메틸인 경우 R_7 및 R_8 기중 1개 이상이 R_1 및 R_2 와 다르다.

본 발명은 또한 전술한 형태의 사이클로 펜타디엔 유도체와/또는 이의 예비중합체와 산성촉매를 함

유하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 산성촉매는 약 4 또는 그 이하의 pKa값을 갖는다. 이 산성촉매는 주형제 작전에 조성물에 혼합하거나 또는 주형 조성물중에 가스를 통과시켜 첨가해준다.

본 발명은 또한 주성분 혼합제와 혼합제의 약 40중량%에 이르는 결합 효과량 만큼의 앞에서 정의한 경화성 조성물을 함유하는 주형 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한,

(a) 혼합제를, 산성촉매를 함유하는, 혼합제 중량 기준으로 약 40중량%에 이르는 결합량만큼의 앞에서 기술된 형태의 결합제 조성물과 혼합하고,

(b) (a) 단계에서 수득한 조성물을 형(型)에 주입시키며,

(c) 형 내의 조성물을 자력지지 조성물이 되도록 두드리고, 또

(d) (c)단계의 성형품을 형으로부터 분리하여, 또 이를 더 경화시킴으로서 견고하고 고품의 경화된 주형품을 수득하는 단계를 포함하는 주형품(molded articles)제작방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한,

(a) 혼합제와 혼합제 중량 기준으로 약 40중량%에 이르는 결합량 만큼의 전술한 형태의 사이클로 펜타디엔 유도체와 혼합하고,

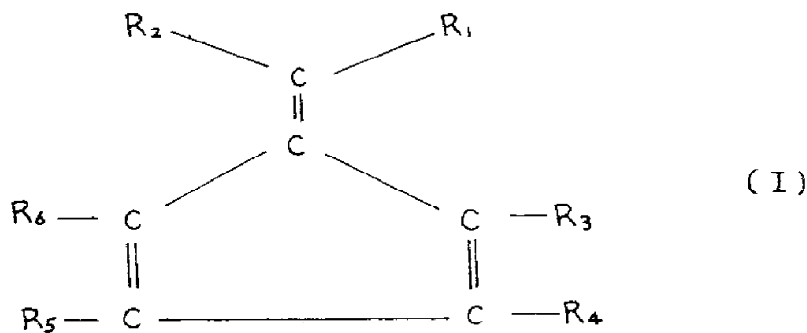
(b) (a)단계에서 수득한 조성물을 형(型)에 주입시키며

(c) 조성물에 산성가스를 통과시켜서, 형내의 조성물이 자력지지 조성물이 되도록 견고하게 만들고, 또

(d) (c)단계와 성형품을 형으로부터 분리하며, 또 이를 더 경화시킴으로서 견고하고 고품의 경화된 주형품을 수득하는 단계를 포함하는 주형품 제작방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 전술한 바와 같은 성형품을 제작하여, 액체 상태에 있는 금속을 이 성형품내 또는 주위에 붓고, 금속을 냉각시켜 고형화하며, 또 이어 금속주물을 분리시키는 단계를 포함하는 금속 주조방법에 관한 것이다.

본 발명의 사이클로 펜타디엔 유도체와/또는 이의 이성체는 다음 일반식(I)의 화합물로 표시된다.



상기 일반식(I)에서 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 앞에서의 정의와 동일하다.

즉 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬기와 같은 1개 내지 10개 탄소 원자를 함유하는 탄화수소, 또는 푸릴기이거나; 또는 이들이 결합된 탄소원자와 함께 내부 결합되어 고리지방족 탄화수소기를 형성하거나, 또는 10개까지의 탄소원자를 함유하는 사슬이 1개 또는 그 이상의 산소 가교를 함유하는 탄화수소 이거나, R_1 또는 R_2 중 1개는 수소이다.

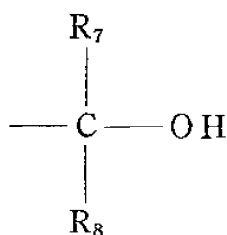
탄화수소기는 비벤젠성 불포화기를 전혀 함유하지 않을 수 있고 또 에틸렌성 불포화기를 함유할 수도 있다. 이들 탄화수소기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 아밀 및 부틸과 같은 알킬기; 페닐과 나프틸과 같은 아릴기; 벤질기와 같은 알크 아릴기; 아르알킬기;와 비닐과 같은 에틸렌성 불포화기를 들 수 있다. 사이클기의 예로는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸과 같은 고리지방족기를 들 수 있다.

바람직한것은 R_1 및 R_2 중 1개 이상이 메틸이고 또 다른 하나는 1개 내지 5개 탄소 원자의 알킬인 경우이다. 가장 바람직한 것은 R_1 및 R_2 가 모두 메틸인 경우이다. R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로

수소 또는 메틸 또는 $R_7 - \overset{|}{\underset{|}{C}} = R_8$ 로써, 단 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 중 1개는 $R_7 - \overset{|}{\underset{|}{C}} = R_8$ 이어야 하고, 또 R_3 , R_4 , R_5 또는 R_6 중 최대 1개만이 메틸이다. R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 1개 내지 10개 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 또는 10개 까지의 탄화수소를 함유하는 사슬이 1개 또는 그 이상의 산소 가교를 함유하는 탄화수소기, 또는 이들이 결합된 탄소원자와 함께 내부결합을 이루어 고리지방족 탄화수소기를 형성하거나 또는 R_7 또는 R_8 중 1개가 수소이고, 또 R_1 및 R_2 모두가 메틸인 경우 R_7 및

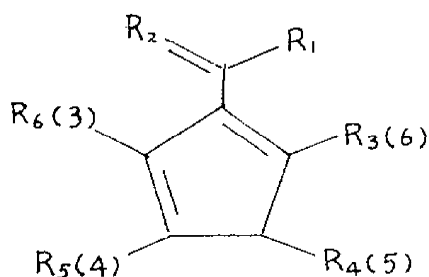
R_6 중 1개 이상이 R_1 및 R_2 와 다르다. R_4 또는 R_5 가 $R_7 - \overset{|}{\underset{|}{C}} = R_8$ 인 것이 바람직하다. 또한 R_3, R_4, R_5 및 R_6 기중 3개가 수소인 것이 바람직하다. R_7 및 R_8 기가 알킬인 것이 바람직하며, 더 바람직한 것은 R_7 및 R_8 중 1개 이상이 메틸인 것이다.

이외에도 제조상에 있어 과잉의 알데히드 또는 케톤이 사용된 경우에는, 생성물은 R_4 또는 R_5 가 다음 구조를 갖는 화합물을 함유할 수 있다.



이와같은 경우, R_3 와 R_6 은 앞에서 기술한 바와 같다.

전술한 화합물의 한 이성체의 예는 다음 일반식으로 표시될 수 있다.



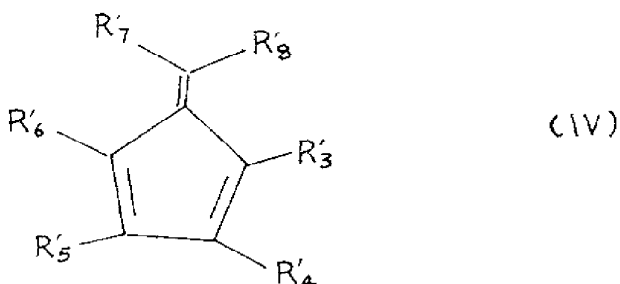
상기 일반식에서,

R_4 또는 R_5 중 하나는 $R_7-\overset{||}{C}-R_8$ 이고, 또 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 중 나머지는 앞에서 정의한 바와 동일하다.

사이클로펜타디엔 유도체를 제조해 낼 수 있는 풀빈의 예로는 디메틸 풀빈(R_1 및 R_2 가 메틸; 또 R_3, R_4, R_5 및 R_6 가 수소); 메틸이소부틸 풀빈(R_1 이 메틸; R_2 가 이소부틸; R_3, R_4, R_5 및 R_6 가 H); 에틸페닐 풀빈(R_1 이 페닐; R_2 가 에틸; R_3, R_4, R_5 및 R_6 가 H); 사이클로헥실 풀빈(R_1 및 R_2 가 내부 결합되어 이들이 결합하고 있는 공통 탄소원자와 사이클로헥실 고리를 형성; R_3, R_4, R_5 및 R_6 는 H)을 들 수 있다.

풀빈은 이들의 제법과 함께 상당히 오랜기간 동안 공지되어 왔다. 또한 풀빈은 산 존재하에서 중합 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다. 풀빈은, 강염기(예 KOH), 아민과 같은 염기성 촉매와 염기성 이온 교환수지 존재하에서 카보닐 화합물(예: 케톤류 및 알데히드류)을 사이클로 펜타디엔과/또는 메틸사이클로 펜타디엔과 반응시켜 제조할 수 있다. 풀빈의 제조방법은 미합중국 특허 제2,589,969호; 제3,051,765호 및 제3,192,275호에 기술되어 있다. 풀빈은 J. Am. Chem. Soc. 80, 3792 (1958)의 Kice방법 및 J. Chem. Soc. 23,632 (1958)의 McCaine방법에 따라 증류 정제시킬 수 있다.

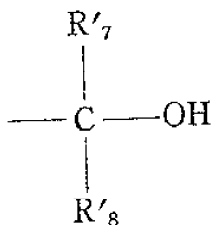
본 발명의 사이클로 펜타디엔 유도체는 다음 일반식(W)의 풀빈을 반응시켜 제조할 수 있다.



상기 일반식(IV)에서,

R'_7 및 R'_8 는 앞에서 정의된 R_7 및 R_8 과 각각 동일하고,

R'_3, R'_4, R'_5 및 R'_6 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸로써, 단, R'_3, R'_4, R'_5 및 R'_6 중 최대 1개만 이 수-소 또는 메틸이고 또 이 밖에 풀빈 제조상에 있어 과잉의 알데히드 또는 케톤이 사용된 경우에는 R'_4 또는 R'_5 는 다음 구조를 가질 수 있다.



이와같은 경우, R'₃ 및 R'₄는 전술한 바와 같게된다.

폴빈은 염기성 촉매 존재하에서 사이클로 펜타디엔 또는 메틸사이클로펜타디엔을 알데히드 또는 케톤 군에서 선정된 카보닐 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다. 바람직한 카보닐 화합물은 1개 내지 8개 탄소원자를 갖으며, 또 더 바람직한 것은 알파 탄소원자에 수소를 갖는 케톤이고, 또 가장 바람직한 것은 1개 이상의 메틸기를 갖는 케톤이다. 반응은 일반적으로 약 40내지 90℃온도에서, 진행되며 또 약 50내지 80℃가 바람직하다. 염기성 촉매의 예로는 강염기(예 KOH), 아민과 염기성 이온 교환수지를 들수 있다. 폴빈의 제조방법은 미합중국 특허 제2,589,969호, 제3,051,765호, 제3,192,275호에 기술되어 있다. 폴빈 중합체의 제법은 미합중국 특허 제2,512,698호, 제2,587,791호, 제2,898,325호 및 제3,390,156호에 기술되어 있다. 사용된 촉매량은 통상적으로 사용하면 사이클로 펜타디엔 또는 메틸사이클로 펜타디엔의 물을 기준으로 약 20내지 약 50몰%이다.

개략적인 화학반응당량(예:각 반응물질 최대 약 10%과량)이 통상 사용된다. 반응은 알콜성 용액에서 바람직하게 선행되고, 통상반응에 약 0.5내지 약 3시간이 소요된다. 희석제(예 : 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 부탄올 및 아밀알콜과 같은 알콜류)는 통상적으로 사이클로 펜타디엔 또는 메틸사이클로 펜타디엔 1몰당 약 50 내지 약 150ml가 사용된다. 사용하기에 바람직한 알콜은 3개 또는 그 이상의 탄소원자를 갖는다. 가장 바람직한 것은 이같이 3개 또는 그 이상의 탄소원자를 갖는 고급알콜과 메탄올의 혼합물을 사용하는 것이다.

상기 형태의 반응으로부터 제조된 반응 생성물(예:폴빈)은 이어 카보닐기에 연결된 어떤 사슬에도 바람직하지는 6개 가지의 탄소원자를 함유하는 카보닐 화합물(예:케톤 또는 알데히드)과 반응시킨다. 이 반응 또한 폴빈 제조시에 사용된 전술한 형태의 염기성 촉매 존재하에서 진행시킬 수 있다. 카보닐 화합물의 예로는 아세톤, 메틸 에틸케톤과 메틸 이소부틸케톤을 들수 있다. 바람직한 카보닐 화합물은 1개 내지 8개 탄소원자를 갖고 또 더 바람직한 것은 1기 이상의 메틸기를 갖는 케톤이다. 가장 바람직한 케톤은 아세톤이다. 이 반응은 일반적으로 약 40 내지 90℃ 또 바람직하지는 약 60 내지 80℃온도에서 진행된다. 대략적 화학당량(예 : 각 반응물질의 최대 10%과량)이 통상 사용된다. 그러나 양쪽 공정단계에서 아세톤이 유일한 카보닐 화합물로 사용되는 경우에는 약 2배 이상의 화학반응당량(예 : 사이클로펜타디엔 또는 메틸사이클로펜타디엔 1몰당 4몰)의 아세톤을 사용하는 것이 바람직하다. 또 더 바람직한 것은 약 3배 이상, 또 가장 바람직한 것은 약 3배 이상, 또 가장 바람직한 것은 약 3배 내지 약 5배의 화학반응 당량만큼을 사용하는 것이다. 이 반응은 알콜성 용액중에서 진행시키는 것이 바람직하며, 반응은 통상적으로 약 5내지 약 24시간이 소요된다. 촉매와 희석제의 양은 폴빈 제조시에 사용한 양과 동일한 범위내에서 통상 사용된다.

상기 방법에 따라, 약 30 내지 60%의 필요로 하는 2치환사이클로 펜타디엔, 유도체를 함유하는 혼합물이 수득될 수 있다.

2치환 사이클로 펜타디엔 유도체는 결합제조성물 또 특히 주물용 결합제 조성물로 특히 유용하다. 이같은 조성물에는 유도체가 사용될 수 있고 또/또한 예비중합체가 이후 경화공정을 거쳐서 주형품, 특히 주물성형용 주형품 성질 및 필요한 강도 특성을 이룰 수 있을 정도의 충분한 불포화도(예 : 2치환유도체의 초기불포화도의 약 50%이상)를 갖고 또 충분한 유동성을 갖음으로서 그 자체 또는 희석제와 혼합하여 사용하는경우에 사용된 혼합제를 피복시킬 수 있는 상태라면 이의 예비 중합체도 사용될 수 있다. 2치환체 사이클로펜타디엔 유도체와/또는 이 예비 중합체의 혼합물로 사용할 수 있다.

이밖에, 본 발명의 결합제 조성물은 산성촉매를 함유할 수 있다. 사용된 산촉매는 약 4 또는 그 이하의 Pka값을 갖고, 또 포름산, 옥살산과 같은 유기산과 벤젠설폰산 및 톨루엔 설폰산과 같은 유기 치환 설폰산과 BF₃ 와 같은 루이스산을 함유한다. 산촉매는 성형하기전에 주조용 혼합물에 혼합할 수 있고(예:비소성 공정) 또/또는 정형 조성물에 산자체 또는 성형조성물 성분(예, 과산화수소)과 자체 내 결합으로 산을 형성하는 SO₂같은 가스를 통과시켜서 가해줄 수 있다.

성형이전에 혼합물에 가해진 산은 일반적으로 사용되는 결합제 양을 기준으로 최대 약 3중량%에 이르는 양까지 존재시킬 수 있다. 산성촉매의 최소량은 통상 사용된 결합제를 기준으로 약 0.8%이다. 코울드 박스공정을 사용하는 경우는 통상 약 5초의 가스 충전 시간으로 충분하다.

2치환 사이클로펜타디엔 유도체와/또는 이의 예비중합체를 전술한 형태의 폴빈과/또는 푸르푸릴 알콜과/또는 푸란 예비중합체 주물용 결합제와/또는 에폭시 수지와 혼합하여 사용할 수 있다.

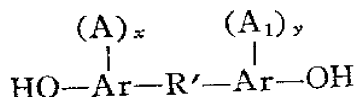
푸란 예비중합체는 푸르푸릴알콜의 반응생성물과 포름알데히드와 같은 알데히드의 반응생성물을 함유한다. 이밖에, 알데히드 푸르푸릴알콜 반응 생성물도 유레아와 같은 반응물질의 양을 변화시킴으로서 변형시킬수 있다. 사용되는 포름알데히드/푸르푸릴알콜의 몰비율은 크게 변화시킬 수 있다. 예를들면, 푸란중합체는 포름알데히드 1몰당, 약 0.4 내지 약 4몰의 푸르푸릴알콜로서 제조할 수 있으며, 또 바람직하게는 포름알데히드 1몰당, 약 0.5 내지 약 2몰의 푸르푸릴 알콜로서 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 푸란 중합체는 성형, 특히 주물용 성형에 적합한 것으로 알려진 각종 푸란 중합체중 어느것이나 사용할 수 있다. 이같은 푸란 중합체의 예로는 미합중국특허 제3,222,315

호와 제3,247,556호에 기술된 것과 같은 약 1몰의 우레아, 약 0.2내지 2몰의 푸로푸릴 알콜과 약 1 내지 3몰의 포름알데히드로 부터 제조되는 푸란 중합체를 들 수 있다. 이밖의 적합한 푸란중합체는 미합중국 특허 제3,346,534호에 기술하고 있다. 푸란중합체는 통상적으로 산촉매 존재하에서 중합반응시켜 제조된다. 통상 푸란중합체가 사용되는 경우, 이는 푸로푸릴 알콜과 함께 첨가된다.

적합한 에폭시 중합체의 예로는 에폭시화 노보락 중합체, 폴리뉴크레아 디하이드릭 페놀의 글리시딜 에테르와, 또 이의 반응성기로 중결된 중합체와의 반응 생성물을 들 수 있다. 사용되는 에폭시는 액체 상태가 바람직하다. 바람직한 형태의 에폭시중합체는 2,2-비스(P-하이드록시페놀)프로판과 같은 에피클로로하이드린과 비스페놀-A의 폴리에폭사이드이다. 전술한 에폭시의 이밖의 적합한 것으로는 일반적으로 폴리뉴크레아디하이드릭 페놀을 할로 에폭시 알칸과 반응시켜 수득된 에폭시를 포함한다.

적합한 폴리뉴크레아 디하이드릭 페놀은 다음 일반식을 갖는다.



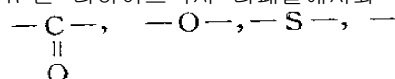
상기 일반식에서,

Ar은 나프탈렌 또 바람직하게는 페닐렌과 같은 방향족 2가 탄화수소이고,

A 및 A₁는 서로 동일하거나 다를 수 있는, 바람직하게는 1개 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬레디칼, 불소, 염소, 브롬 및 요드등의 할로겐 원자, 또는 바람직하게는 1개 내지 4개 탄소원자를 갖는 알콕시 레디칼이며,

x 및 y는 0 내지 최대치가 치환체로 치환시킬 수 있는 방향족레디칼(Ar)상의 수소원자수에 상응하는 수의 정수이고, 또

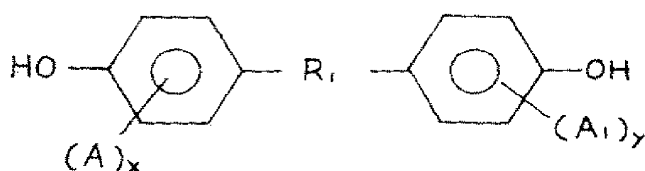
R'는 디하이드록시 디페닐에서와 같이 인접하는 탄소원자간의 결합, 또는



또는 SO₂- 및 -S-S-와 할로겐화, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시치환 방향족 레디칼과 Ar기에 융착된 고리를 포함한 방향족 레디칼은 물론, 알킬렌, 알킬리텐, 사이클로 알킬렌 등의 고리지방족 할로겐화, 알콕시 또는 아릴옥시치환알킬렌, 알킬리텐 및 고리지방족 레디칼과 같은 2가 탄화수소 레디칼이거나, 또는 R'는 폴리알콕시, 또는 폴리실콕시 또는 방향족고리에 의해 분리된 2개 또는 그 이상의 알킬리텐 레디칼, 3급 아미노기: 에테르결합, 카보닐기 또는 설포사이드와 그 유사체같은 유황함유기이다.

디하이드릭 폴리뉴크레아 페놀의 예로는 2,2-비스-(4-하이드록시 페닐)프로판, 비스-(2-하이드록시 페닐)메탄, 비스-(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-2,6-디메틸-3-메톡시페닐)메탄, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)메탄, 1,2-비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로-페닐)메탄, 1,1-비스-(3-메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(3-페닐-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(2-이소프로필-5-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시나프틸)펜탄, 비스-(4-하이드록시페닐)페닐 메탄, 비스-(4-하이드록시 페닐) 사이클로헥실메탄, 1,2-비스-(4-하이드록시 페닐)-1-페닐 프로판과 같은 비스-(하이드록시 페닐)알칸: 비스(4-하이드록시페닐)설포, 2,4'-디하이드록시디페닐설포, 5'-클로로-2,4'-디하이드록시페닐설포와 5'-클로로-2,2'-디하이드록시-디페닐설포-과 5'-클로로-4,4'-디하이드록시디페닐 설포와 같은 디(하이드록시페닐)설포; 비스(4-하이드록시페닐)에테르, 4,3'-, 4,2'-, 2,2'-, 3,3'-, 2,3'-디하이드록시디페닐 에테르, 4,4'-디하이드록시-3, 6-디메틸-디페닐 에테르, 비스-(4-하이드록시-3-이소부틸페닐)에테르, 비스-(4-하이드록시-3-이소프로필페닐) 에테르, 비스-(4-하이드록시-3-클로로페닐)에테르, 비스-(4-하이드록시-3-플루오로 페닐)에테르, 비스-(4-하이드록시-3-브로모페닐)에테르, 비스-(4-하이드록시-나프틸)에테르, 비스-(4-하이드록시-3-클로로나프틸)에테르, 비스-(2-하이드록시디페닐)에테르, 4,4'-디하이드록시-2,6-디메톡시-디페닐 에테르와 4,4'-디하이드록시-2,5-디메톡시디페닐에테르를 들 수 있다.

바람직한 디하이드릭 폴리 뉴클레아 페놀은 다음 일반식으로 표시된다.



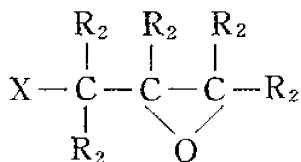
상기 일반식에서,

A 및 A₁은 앞에서의 정의와 동일하고,

x 및 y는 0 내지 4포함수이고, 또

R₁은 특허 1개 내지 3개 탄소원자를 갖는 알킬렌 및 알킬리텐과 10개까지의 탄소원자를 갖는 사이클로 알킬렌레디칼 같은 2가 포화 지방족 탄화수소 레디칼이다.

가장 바람직한 2수산기 페놀은 2,2-비스(P-하이드록시페놀)프로판과 같은 비스페놀-A이다. 할로 알콕시 알칸은 다음 일반식으로 표시된다.



상기 일반식에서,

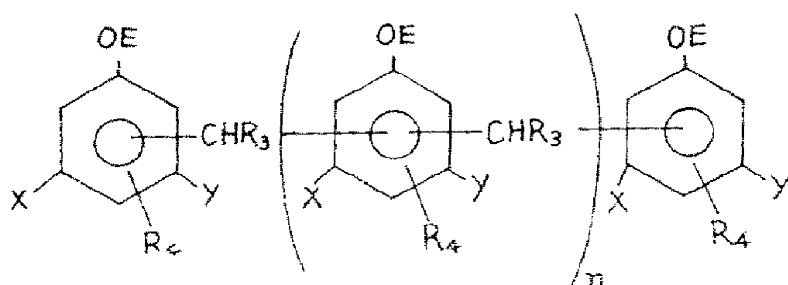
X는 할로겐원자(예: 염소 및 브롬),

R₂는 독립적으로 수소 또는 7개 까지의 탄소원자를 갖는 알킬기이다.

(단, 어떤 에폭시알킬기에서도 탄소원자의 총수는 일반적으로 10개 미만의 탄소원자를 갖는다)

에피클로로하이드린으로부터 유도되는 것과 같은 글리시딜에테르가 특히 바람직하나, 보다 많은 수의 탄소원자의 에폭시알킬기를 함유하는 에폭시 중합체 또한 적합하다. 이들 화합물은, 에피클로로하이드린을 1-클로로-2,3-에폭시부탄, 2-클로로-3,4-에폭시부탄, 1-클로로-2-메틸-2,3-에폭시프로판, 1-브로모-2,3-에폭시펜탄, 2-클로로메틸-1,2-에폭시부탄, 1-브로모-메틸-2,3-에폭시펜탄, 4-클로로-2-메틸-2,3-에폭시펜탄, 1-클로로-2,3-에폭시옥탄, 1-클로로-2-메틸-2,3-에폭시옥탄 또는 1-클로로-2,3-에폭시데칸과 같은 모노하이드록시 에폭시알칸의 상응하는 클로라이드 또는 브로마이드로 치환시켜 제조될 수 있다.

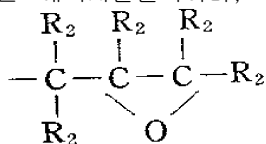
에폭시화 노브락은 다음 일반식으로 표시될 수 있다.



상기 일반식에서,

n은 약 0.20이상이고,

E는 수소, 또는 에폭시알킬기이며, 적어도 중합체분자당 2개 이상의 E기가 에폭시알킬기이고, 또 이



에폭시알킬기는 $\begin{array}{c} R_2 \quad R_2 \quad R_2 \\ | \quad | \quad | \\ -C - C - C - R_2 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ R_2 \quad O \end{array}$ 로 표시되며,

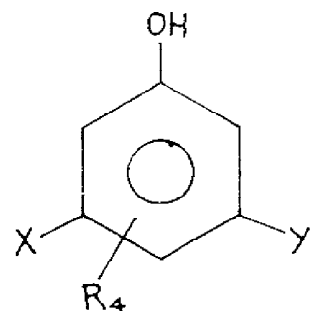
R₃는 수소 또는 알킬 또는 알케닐 또는 아릴 또는 아르알킬 또는 알카릴 또는 사이클로알킬 또는 푸릴기이고,

X 및 Y는 각각 독립적으로 수소 또는 염소 또는 알킬 또는 하이드록실이며, R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 염소 또는 탄화수소기이고, 또

R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 7개까지의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, 단 어느 에폭시알킬기에서도 탄소원자의 총수가 10을 넘지 않는다.

바람직한 것은 거의 모든 E기가 에폭시알킬기인 경우이다. 탄화수소인 경우 일반적으로 R₃, X, Y 및 R₄는 약 12개 미만의 탄소원자를 함유한다.

에폭시노보락은 다음 일반식(V)을 갖는 페놀의 열가소성 페놀-알데히드 중합체를 다음 일반식(IV)의 할로-에폭시알칸과 반응시키는 공지방법에 따라 제조할 수 있다.



(V)



상기 일반식(V)에서 X,Y 및 R₄는 앞에서의 정의와 동일하고, 또 상기 일반식(VI)에서 X는 할로겐원자(예 : 염소, 브롬 및 그 유사체)이고, 또 R₂는 앞에서 정의한 바와 동일하다.

알데히드축합을 시켜 에폭시노보락 제조용으로 적합한 중합체를 제조할 수 있는, 페놀성 하이드록시기에 대해 2개의 가용위치 오토 또는 파라에서의 탄화수소 치환 페놀의 예로는, 0- 및 P-크레졸, 0- 및 p-에틸페놀, 0- 및 P-이소프로필페놀, 0- 및 P-2급-부틸페놀, 0- 및 P-아밀페놀, 0- 및 P-옥틸페놀, 0- 및 P-노닐페놀, 2,5-키실렌올, 레소시놀, 4-이소프로필레소시놀, 4-3급-부틸레소시놀, 0- 및 p-벤질 페놀, 0- 및 P-펜에틸페놀, 0- 및 P-페닐페놀, 0- 및 P-톨릴레소시놀과 4-사이클로헥실 레소시놀을 들 수 있다.

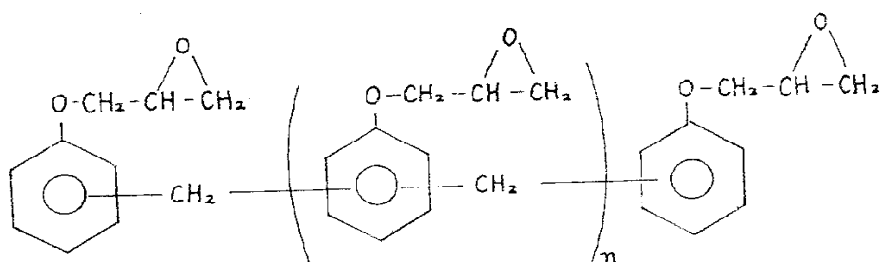
에폭시 노보락 제조에 적합한 페놀-알데히드 수지제조에 또한 사용될 수 있는 각종 클로로-치환 페놀의 예로는, 0- 및 P-클로로-페놀, 2,5-디클로로페놀, 2,3-디클로로페놀, 3,4-디클로로페놀, 2-클로로-3-메틸페놀, 2-클로로-5-메틸페놀, 3-클로로-2-메틸페놀, 5-클로로-2-메틸페놀, 3-클로로-4-메틸페놀, 4-클로로-3-메틸페놀, 4-클로로-3-에틸페놀, 4-클로로-3-이소프로필 페놀, 3-클로로-4-페닐페놀, 3-클로로-4-클로로페닐페놀, 3,5-디클로로-4-메틸페놀, 3,5-디클로로-2-메틸페놀, 2,3-디클로로-5-메틸페놀, 2,5-디클로로-3-메틸페놀, 3-클로로-4,5-디메틸페놀, 4-클로로-3,5-디메틸페놀, 2-클로로-3,5-디메틸페놀, 5-클로로-2,3-디메틸페놀, 5-클로로-3,4-디메틸페놀, 2,3,5-트리클로로페놀, 3,4,5-트리클로로페놀, 4-클로로레소시놀 4,5-디클로로레소시놀, 4-클로로-5-메틸 레소시놀 및 5-클로로-4-메틸 레소시놀을 들 수 있다.

알데히드 축합에 사용되는 페놀성 하이드록시기에 대해 2개 위치 오토 또는 파라 이외에 가를 갖고 또 알데히드 축합반응을 조절함으로서, 이 반응에 또한 사용될 수 있는 전형적인 페놀의 예로는 페놀, m-크레졸, 3,5-키실렌올, m-에틸 및 m-이소프로필페놀, m,m'-디에틸 및 m,m'-디이소프로필페놀, m-부틸페놀, m-아밀페놀, m-옥틸페놀, m-노닐페놀, 레소시놀, 5-메틸-레소시놀 및 5-에틸 레소시놀을 들 수 있다.

축합제로는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온 알데히드, 부티르 알데히드, 헵탈알데히드, 벤즈알데히드, 톨루알데히드와 같은 알킬 치환 벤즈알데히드; 나프트 알데히드, 푸르푸알디히드, 글리옥살, 아크롤레인, 또는 파라-포름알데히드와 헥사메틸렌 테트라민과 같이 알데히드를 발생시킬 수 있는 화합물을 포함하여 사용되는 특정 페놀과 축합될 수 있는 어떤 알데히드도 사용될 수 있다.

에피클로로 하이드린으로부터 제조된 것과 같은 글리시딜 에테르가 바람직하지만, 에폭시 노보락 중합체는 탄소수가 더 많은 에폭시-알콕시기를 함유할 수 있다. 이들 중합체는 에피클로로 하이드린을, 1-클로로-2,3-에폭시부탄, 2-클로로-3,4-에폭시부탄, 1-클로로-2-메틸-2,3-에폭시프로판, 1-브로모-2,3-에폭시펜탄, 2-클로로메틸-1,2-에폭시부탄, 1-브로모-4-에틸-2,3-에폭시펜탄, 4-클로로-2-메틸-2,3-에폭시펜탄, 1-클로로-2,3-에폭시옥탄, 1-클로로-2-메틸-2,3-에폭시옥탄 또는 1-클로로-2,3-에폭시데칸과 같은 대표적인 모노하이드록시 에폭시알칸의 상응하는 클로라이드 또는 브로마이드를 치환시켜 제조될 수 있다.

바람직한 에폭시화 노보락은 다음 일반식으로 표시된다.



상기 일반식에서 n은 약 0.2이상이다.

에폭시화 노보락은 액체상태가 바람직하며 또 n은 약 1.5미만의 것이 바람직하다.

반응성 기로 종결된 중합체와 글리시딜 에테르와의 반응생성물의 예로는, 비스페놀 A와 에피클로로 하이드린의 글리시딜 에테르와 텔레칼릭(telechelic) 예비중합체(예 : 강한 탄성 구조를 이룰 수 있는 반응성 기를 갖는 예비중합체)와의 반응 생성물을 들 수 있다. 예비중합체는 통상 액체이다. 중합체 사슬의 예로는 폴리설파이드, 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아미드, 폴리에테르 및 폴리에스테르를 들 수 있다. 반응성 종결기의 예로는 티올, 카복실, 하이드록실, 아민 및 이소시아네이트를 들 수 있다. 바람직한 텔레칼릭 예비중합체는 카복시 종결 부타디엔-아크릴로니트릴 예비중합체이다. 또한 적합한 에폭시 중합체로는 에폭시화 아마인유 또는 공기름과 같은 에폭시화 불포화유를 포함한다. 이들은 약 7 내지 약 8중량%의 옥시레인 함량을 갖는 것이 바람직하다.

2치환 사이클로 펜타디엔 유도체를 푸르푸릴 알콜, 과/또는 폴빈과/또는 푸란 중합체와/또는 에폭시 중합체와 같은 보조결합기와 같은 전술한 형태의 이밖의 물질과 혼합하여 사용하는 경우에는, 이같은 사이클로펜타디엔 유도체는 일반적으로 사이클로 펜타디엔 유도체 및 기타의 앞에서 정의된 물질을 기준으로 약 90 내지 약 50중량%의 양으로 사용된다.

이밖에 조성물은 일단식 $R_1OOC(CH_2)_nCOOR_2$ 의 디알킬 에스테르를 함유할 수 있다.(여기서 R_1 및 R_2 는 각각 독립하여 1개 내지 20개 탄소 원자의 알킬이고 또 n 은 0내지 4의 정수이다.) 에스테르는 결합제와 /또는 모래와 /또는 산성촉매와 배합시킬 수도 있다. 적합한 에스테르의 예로는 디메틸옥살레이트, 디에틸옥살레이트, 디메틸 석시네이트, 메틸에틸 석시네이트, 에틸-n-프로필 석시네이트, 에틸 이소프로필 석시네이트, 메틸-n-부틸석시네이트, 디에틸석시네이트, 에틸-n-프로필석시네이트, 디이소프로필석시네이트, 디부틴 석시네이트, 디메틸 글루타레이트, 메틸에틸 글루타레이트, 에틸-n-부틸 글루타레이트, 메틸-이소부틸 글루타레이트, 디에틸 글루타레이트, 에틸-n-프로필 글루타레이트, 디 이소프로필 글루타레이트, 디부틸 글루타레이트, 디메틸 아디페이트, 메틸에틸 아디페이트, 메틸 n-프로필 아디페이트, 메틸이소프로필 아디페이트, 디에틸 아디페이트, 디프로필아디페이트, 부틸아디페이트, 디옥틸 석시네이트, 디옥틸 아디페이트, 옥틸노닐 글루타레이트, 디헥실 글루타레이트, 디데실 아디페이트, 디카프릴 아디페이트, 디카프릴 석시네이트, 디카프릴 글루타레이트, 디라우릴 아디페이트, 디라우릴 석시네이트, 디라우릴 글루타레이트 및 말론산 에스테르를 들 수 있다.

사용하기에 적합한 에스테르는 옥살레이트 ; 상표명 DBE-5로 듀-폰드사에서 입수가능한 디에틸 글루타르에이트 ; 상표명 DBE-6로 듀-폰드사에서 입수가능한 디메틸 아디페이트; 상표명 DBE로 듀-폰드사로부터 입수할 수 있는 이같은 에스테르의 혼합물이 있다. 필요한 경우 이밖의 희석제를 사용할 수 있으며, 또 이같은 물질의 예로는 아세톤, 메틸에틸 케톤과 디이소아밀케톤과 같은 케톤류; 에틸아세트 아세테이트 및 메틸아세트 아세테이트와 같은 케톤산 에스테르와 셀로솔브 에스테르와 같은 기타 에스테르를 들 수 있다. 희석제는 일반적으로 결합제의 약 0.5 내지 30중량%, 또 바람직하게는 1.0 내지 10중량%의 양으로 사용될 수 있다.

일반적인 모래형 주물용 성형을 제조하는 경우, 혼합제는 주조공정중에 성형으로부터 휘발성물질이 방출될 수 있도록 주물용성형이 충분한 기공을 제공하기에 충분한 큰 입도를 갖아야 한다. 본 명세서에서 사용된 "일반적인 모래형 주물용성형"이라는 용어는 주조공정중 성형으로부터 휘발성물질이 방출될 수 있는 충분한 기공을 갖는 주물용성형을 의미한다. 일반적으로, 주물용 성형이 사용될, 혼합재의 약 80중량% 또 바람직하게는 90중량%이상이 약 150메쉬 이상의 평균 입도를 갖는다(Tyler screen mesh). 주물용성형용 혼합재는 바람직하게는 약 50 내지 약 150메쉬(Tyler screen mesh)의 평균 입도를 갖는다. 일반적인 주물용 성형용으로 사용하기에 바람직한 혼합재는 모래의 약 70중량% 이상이 또 바람직하지는 약 85중량% 이상이 실리카인 실리카 샌드이다. 이밖에 적합한 배합재 물질은 지르콘, 올리빈, 알미노실리케이트샌드, 크로마이트 샌드 및 그 유사체를 포함한다.

정밀 주물용 성형을 제조하는 경우에는, 배합재의 대부분 또 일반적으로는 약 80%이상이 약 150메쉬(Tyler screen mesh)미만의 평균입도를 갖고 또 바람직하게는 325메쉬 내지 200메쉬(Tyler screen mesh). 범위에 있는 배합재가 사용된다. 바람직하게는 정밀 주조용으로 사용되는 배합재의 약 90중량% 이상이 150메쉬 미만의 평균입도를 갖고 또 바람직하게는 325메쉬 내지 200메쉬 범위에 있는 경우이다. 정밀 주조용으로 사용되는 바람직한 배합재는 융합석영, 지르콘샌드, 올리빈과 같은 마그네슘 실리케이트샌드와 알루미노실리케이트샌드이다.

정밀주조용 성형은 이 성형에서 배합재가 통상적인 모래형 주물용 성형에서의 배합재보다 더 치밀하게 채운다는 점에서 통상적인 모래형 주물용 성형과 다르다. 따라서 정밀주조용 성형은 사용하기전에 주형성분-중에 존재하는 휘발성 물질을 제거시키기 위해서 사용전에 가열시켜야만 한다. 사용전에 정면 주조성형으로부터 휘발성분을 제거하지 않은 경우에는 주조중에 발생하는 증기는 성형이 비교적 낮은 기공도를 갖는 관계로 융해용융물중으로 확산하게 된다. 증기확산으로 정밀주조품의 표면의 매끈함이 감소하게 된다.

세라믹과 같은 내화물을 제조하는 경우에는, 사용되는 배합재의 대부분과 약 80중량%이상이 200메쉬 이하의 평균입도를 갖고 또 바람직하게는 325메쉬 이하이다. 바람직하게는 내화물 제조용 혼합재의 약 90중량-%이상이 200메쉬 이하의 평균입도를 갖고 또 바람직하게는 325메쉬 이하의 평균입도를 갖는다. 내화물제조에 사용되는 혼합재는 사용하기 위해 소성시킬 필요가 있는 약 1500° F 이상과 같은 처리온도에서 견딜수 있어야만 한다.

내화벽돌을 제조하는데 사용되는 적합한 혼합제의 예로는 내화산화물, 탄화물 및 실리콘화물과 같은 세라믹과 흑연과 같은 카본상물질을 들 수 있으며, 세라믹의 구체적 예로는 산화알루미늄, 산화납, 산화크롬, 산화지르코늄, 실리카, 실리콘 카바이드, 티타늄 니트ريد, 보론니트ريد, 몰리브덴 디실리카이드를 들 수 있다. 필요한 경우에는, 금속 및 세라믹의 혼합물을 포함하여 혼합제 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

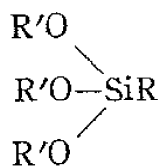
연마제품 제조용으로 사용되는 연마입제의 예로는 알미늄 옥사이드, 실리콘 카바이드, 보론카바이드, 금강사, 석류석, 에머리와 이들의 혼합물을 들 수 있다. 그릿(grit)입도는 미합중국 표준국에 의해 등분된 통상등급을 사용한다. 이들 연마물질 및 특수작업에 이의 사용은 본 기술분야에 숙련된 자에 의해 이하 가능하며, 본 발명에서 설정된 연마제품에서는 어떤 변경도 행하지 않았다. 이밖에 연마제품을 제조함에 있어, 연마그릿과 함께 무기충진제를 사용할 수도 있다. 무기충진제의 약 85%이상이 200메쉬 미만의 평균입도를 갖는 것이 바람직하다. 무기충진제의 약 95%이상이 200메쉬 미만의 평균입도를 갖는 것이 가장 바람직하다. 무기 충진제로는 빙정석(cryolite)플루오로스퍼, 실리카 및 그 유사체를 들 수 있다. 연마그릿과 함께 유기 충진제가 사용되는 경우, 일반적으로 유기충진제는 연마그릿과 무기충진제의 혼합 중량기준으로 약 1 내지 약 30중량% 만큼 존재하게 된다.

주형조성물에서, 혼합제는 구성분을 이루고, 또 결합제는 비교적 소량으로 구성된다. 일반적인 모래형 주물용에서 결합제의 양은 일반적으로 혼합제 중량 기준으로 약 10중량%미만, 또 흔히 약 0.5 내지 약 7중량%범위내로 사용된다. 일반적인 모래형 주물용 성형에서는 혼합제 중량기준으로 결합제 함량을 약 0.6내지 약 5중량%범위로 사용하는 것이 가장 흔히 있는 일이다. 정밀주조용 주형 및 코어에서는 결합제의 양이 일반적으로 혼합제 중량 기준으로 약 40중량%를 넘지 않으며 또 흔히는 약 5내지 약 20중량%범위내에 있다.

내화물에서는 결합제의 양이 일반적으로 혼합제 중량 기준으로 약 40중량%를 넘지않고 또 흔히는 약 5내지 약 20중량%범위내에 있게 된다.

연마제품에서, 결합제의 양은 일반적으로 연마물질 또는 그릿의 중량 기준으로 약 25중량%를 넘지않고 또 흔히는 약 5 내지 약 15중량%범위내에 있게 된다.

특정형태의 모래중에서 본 발명 결합제조성물에 가치있는 첨가제는 다음 일반식을 갖는 실탄이다.



상기 일반식에서,

R'는 탄화수소 레디칼 또 바람직하게는 1개 내지 6개 탄소원자의 알킬 레디칼이고, 또

R는 비닐기와 같은 탄화수소기 또는 알킬기가 1개 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬레디칼, 알콕시-치환알킬레디칼 또는 알킬 아민 치환 알킬레디칼이다.

조성물의 결합제 성분을 기준으로 약 0.05 내지 2%농도로 사용하는 경우, 전술한 실란은 배합제중의 내습윤성을 개선한다.

상업적으로 구입 가능한 실란의 예로는 다우 코-닝 Z6040:유니온 카바이드 A187(감마 글러시드옥시 프로필트리에톡시 실란) : 유니온카바이드 A110(감마 아미노 프로필트리에톡시실란) : 유니온카바이드 A-1120[N-베타(아미노-에틸)-감마 아미노프로필 트리에톡시실란] : 비닐트리에톡시실란:과 유니온카바이드 A-186(베타-3,4-에폭시 사이클로헥실)-에틸트리에톡시 실란을 들수 있다.

본 발명 조성물이 통상적인 모래형 주물용성형을 제조하는데 사용되는 경우, 다음 조작단계가 사용된다.

1. 혼합제(예 : 모래)와 결합제를 함유하는 주물용 혼합물을 제조하고,
2. 이 주물용 혼합제를 주형 또는 형(型)에 장입시켜 필요로 하는 형태를 형성시키며,
3. 이 성형을 주형내에서 최소강도를 얻을 수 있게 방치시키고, 또
4. 성형을 주형 또는 형과 분리시켜, 이를 더 경화시킴으로서 견고한 고품의 경화된 주물용 성형을 수득한다.

주물용 혼합물은 경우에 따라 산화철, 아마섬유, 나무편, 핏취, 내화물 분말 또 그 유사체등을 함유할 수있다.

본 발명계는 알루미늄, 구리, 와 청동을 포함한 구리합금과 같이 비교적 저용점인 비철금속의 주조에는 물론이지만, 2500。F에서 장입되는 전철 및 강과 같은 비교적 고용점의 철금속 주조에서도 사용할 수 있다.

본 발명을 보다 상세히 이해시키기 위하여, 주조에 관한 다음의 실시예를 제공하며, 이는 본 발명의, 범주를 제한하는 것이 아니다. 특별히 명시되지 않은한 모든 부는 중량부이며, 주물용시료는 소위 "비소성"공장에 의해 경화시킨다.

실시에 1내지 8은 본 발명의 2치환 사이클로 펜타디엔 유도체의 제법을 기술하고 있다.

[실시에 1]

교반기, 냉각기, 온도계 및 N₂ 인입구가 구비된 3가지 플라스크에 250ml 이소프로판올 및 150ml 메탄올중에 용해시킨 112g의 KOH를 가해준다. 실온에서, 드라이아이스/아세톤 온도로 보관한 347g의 새로히 증류한 사이클로 펜타다엔을 첨가하고 또 혼합물을 약 20℃로 가온한다. 이미 570g의 에틸-아밀-케톤을 약35ml/ 분의 속도로 첨가한다. 반응은 발열반응이고 또 온도는 약 70℃로 증가된다. 첨가가 종료된 후에, 온도를 70℃에서 약 75분간 유지한다. 이어 319g의 아세톤을 동일한 첨가속도로 첨가하고 또 혼합물을 70℃로 방치하여 추가로 22.5시간동안 반응시킨다. 이어 혼합물을 냉각하에서 10% HCl로 중화하고 또 층을 분리시킨다. 유기상을 이어 0.1 내지 0.5mmHg/50℃에서 증발시키고 또 이어 여과한다. 약 9.7%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸헥실리덴) 약 8.3%의 1,3-사이클로 펜타디엔-2(2')-(헵트-2'-에닐)과 약41.6%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸에틸리덴)-2(2')-(헵트-2'-에닐)을 함유하는 적색액체를 수득한다. 생성물은 25℃에서 점도 약 20.2cps이고 또 25℃에서 굴절율 약 1.5480이었다.

[실시에 2]

메틸아밀케톤 대신이 501g의 메틸 이소부틸케톤을 사용하는 이외에는 실시에 1의 조작을 반복한다. 수득 생성물은 약 6.2%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5(1',3'-디메틸부틸리덴), 약 10.2%의 1,3-사이클로 펜타디엔-2(2')-(4'-메틸펜트-2'-에닐)과 약34.1%의 1,3-사이클로펜타디엔-5-(1'-메틸에틸리덴)-2(2')-(4'-메틸펜트-2'-에닐)이다. 이 생성물의 25℃에서의 점도는 약 15.3cps 또 25℃에서의 굴절율은 약 1.5512이다.

[실시에 3]

메틸아밀케톤 대신에 491g의 사이클로 헥사논을 사용하는 이외에는 실시에 1의 조작을 반복한다. 수득된 생성물은 약 2.5%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-사이클로 헥실리덴, 약 31.3%의 1,3-사이클로 펜

타디엔-2-(사이클로헥스-1'-에닐)과 약 30.3%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸에틸 리덴)-2-(사이클로 헥스-1'-에닐)이다. 생성물은 25℃에서 약 2000cps의 점도를 갖고 또 25℃에서 약 1.5842의 굴절율을 갖는다.

[실시예 4]

메틸아밀케톤 대신에 260.5g의 메틸에틸케톤을 사용하는 이외에는 실시예 1의 조작을 반복한다. 수득된 생성물은 약 4.3%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-에틸프로 필리덴), 약 8.0%의 1,3-사이클로 펜타디엔-2(2')-(부트-2'-에닐)과 약 22.6%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸에틸리덴)-2(2')-(부트-2'-에닐)이다. 생성물은 25℃에서 약 57.6cps의 점도를 갖고 또 25℃에서 약 1.5773의 굴절율을 갖는다.

[실시예 5]

메틸아밀케톤 대신에 570g의 메틸 이소아밀케톤을 사용하는 이외에는 실시예 1의 조작을 반복한다. 수득된 생성물은 약 6.8%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1',4'-디메틸 펜틸리덴), 약 10.8%의 1,3-사이클로 펜타디엔-2(2')-(5'-메틸페닐리덴), 생성물은 25℃에서 약 74.0cps의 점도를 갖고, 또 25℃에서 약 1.5468의 굴절율을 갖는다.

[실시예 6]

사이클로 펜타디엔을 1차로 290g의 아세톤과 반응시키고 또 이어 627g의 메틸아닐케톤과 반응시키는 이외에는 실시예 1의 조작을 반복한다. 수득된 생성물은 약 4.6%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸에틸리덴), 약 5.9%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸헥실리덴), 약 9.9%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-페닐에틸리덴)-2-(2')-(프로페닐)과 약 31.8%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-에틸헥실리덴)-2(2')-(프로페닐)이다. 생성물은 25℃에서 약 100.7cps의 점도를 갖고 또 25℃에서 약 1.5564의 굴절율을 갖는다.

[실시예 7]

44.8g의 KOH를 함유하는 100ml/이소프로판올과 60ml 메탄올중에 용해시킨 132g의 사이클로 펜타디엔을 700ml 아세톤과 함께 환류 가열시킨다. 이어 혼합물을 실시예 1에 기술한 바와같이 처리한다. 수득된 생성물은 약 29.2%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸에틸리덴)-2(2')-(프로페닐)과 약 22.2%의 1,3-사이클로 펜타디엔-5-(1'-메틸에틸리덴)-2,3-디(2')-프로페닐이다.

[실시예 8]

112g의 KOH를 함유하는 200ml 이소프로판올과 120ml 메탄올에 139g의 사이클로펜타디엔을 용해시킨 용액에 340g의 디이소아닐케톤을 50ml/분의 속도로 첨가한다. 이어, 128g의 아세톤을 첨가하고 또 추가 20시간동안 온도를 70℃로 유지한다. 이어 혼합물을 실시예 1에서와 같이 처리한다. 수득된 생성물은 약 3.3%의 1,3-사이클로펜타디엔-5-[1'-(3"-메틸부틸)-4'-메틸펜틸리덴], 약 6.7%의 1,3-사이클로 생성물은 25℃에서 약 326.9cps의 점도를 갖고 또 25℃에서 약 1.5332의 굴절율을 갖는다.

[실시예 9 내지 22]

다음 표 1 및 표 2에 기재된 모래와 결합제를 혼합하여 주물용 모래 혼합물을 제조한다. 이어 표준 방법을 사용하여 수득된 주물용 모래 혼합물을 표준 AFS인장시험 시료로 제조한다. 경화된 시료로서 인장강도 및 경도시험을 행한다.

[표 1]

	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A. 2치환 사이클로 펜타디엔 유도체									
실시예 2에 따라 제조된 유도체	64.4								
실시예 1에 따라 제조된 유도체		64.4				64.4	69.3	99.0	64.4
실시예 5에 따라 제조된 유도체			64.4						
실시예 7에 따라 제조된 유도체				64.4					
실시예 8에 따라 제조된 유도체					64.4				
B. 에폭시 수지									
에폰 828	27.6	27.6	27.6	27.6		19.8			27.6
D.E.R. 331(다우)					27.6				
에폭시화 야마인유(Sherwin williams)						9.9			
C. 디에틸 옥살레이트	4.4	4.4	4.4	4.4		4.4			
DBE-2 (DuPont)					4.4			4.4	

D. TXIB	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7			2.7
E. BHT (ppm)	500	460	500	500	500	460	500		500
F. 실란 A-1102		0.9				0.9	1.0	1.0	0.9
실란 A-186	0.9		0.9	0.9	0.9				
G. $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 촉매 (17.5%용액) ^a	9	10	11	12	13	14	15	16	17
				8.7					
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 촉매(20%용액) ^b		6.7				6.7	6.7	8.3	6.7
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 촉매(23%용액) ^c	10.1		10.1						
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 촉매(25%용액) ^d					10.1				
WT/ST	44/75	7/38	33/57	11/59	30/60	7/34	10/44	8/30	21/111
인장강도, PSI									
1 HR	222	97	203	93	93	123	50	87	19
3 HR	257	201	263	155	153	193	138	80	47
24 HR	273	169	273	147	292	168	193	63	93
(a) -7.5 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /41.15%글리세린/41.15% PeP 450									
(b) Eposand K-5(Shell, 실험촉매)									
(c) 23% $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /6.5% H_2O /35.25%글리세린/35.25% PeP 450									
(d) 15% $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /6.5% H_2O /34.25%글리세린/34.25% PeP 450									

[표 2]

A. 2치환 사이클로 펜타디엔 유도체	18	19	20	21	22
실시에 1에 따라 제조된 유도체	64.4	64.4	58.2	64.4	64.4
B. 에폭시 수지 Epon 828	27.6	27.6		27.6	27.6
폴리 부타디엔 에폭사이드 (바이키일 케미칼)			36.0		
C. 용매					
디에틸 옥탈레이트	4.4	4.4	3.9		4.4
DEB-2(뉴폰드)				4.4	
D. TXIB	2.7	2.7	2.5	2.7	2.7
E. BHT (ppm)	500	500	500	500	500
F. 실란(유니온 카바이드)					
A-1102	0.9	0.9	0.8		
A-186				0.9	0.9
G. 촉매					
디에틸렌 글리콜중의 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27.5%)	8.7				
디에틸렌글리콜과 TP 440의 1:1 혼합물중의 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15%) (BASF Wyandotte)		10.1			
글리세린과 PEP 450의 1:1 혼합물중의 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17.5%)			8.7	8.7	8.7
WT/ST	13/24	25/45	15/34	15/27	30/33
인장강도 psi					
1 HR	158	152	45	178	176
3 HR	208	277	127	260	247
24 HR	265	295	315	253	293

[실시에 23]

1000g의 Wedron 5010실리카샌드에 1g의 20% $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 촉매 용액을 첨가한다. 촉매를 혼합한 후, 실시에 18에 따라 제조된 2치환 사이클로 펜타디엔 유도체 15g을 모래에 혼합한다. 이 최종 복합체를 실

온에서 주형에 넣고 또 경화시킨다. 약 30내지 45분 내에 단시간으로 주형품을 분리하여 따로 두고 추가로 경화를 계속한다. 이같이 제조한 스탬콘 주형은 회선(炊先)을 붙는데 사용된다. 선철을 검사한 바 매우 미약한 침식, 미소한 흠집을 나타내고 또 가스결함이 없었다. 주물은 우수한 표면을 갖는다.

[실시예 24]

실시예 23에 기술된 바와같은 촉매와 결합제 조성물을 사용하여 "덕본(Dogbones)"으로 불리우는 형태의 표준 인강 브리켓시험 코-아를 제조한다. 이 코-아는 알미늄 주물로서 시험하는데 사용된다. 7개 덕본을 주형에 배열한다. 주형은 모든면에서 금속두께 약 1/4인치를 갖는 동공주물을 수득하도록 설계된다. 주형의 한쪽끝 입구는 주형으로 부터 코-아를 분리할 수 있도록 되어있다. 약 1300° F의 용융 알미늄을 주형에 부어넣는다. 냉각후 알미늄 주물을 주형에서 분리하여 시험을 행한다. 지적된 부위에서의 모래를 물리적으로 닦춘후에 코-아는 쉽게 분리된다. 주물 검사결과 표면은 깨끗하다.

[실시예 25]

Wedron실리카 5010실리카 샌드와 실시예 1에 따라 제조된 2차환 사이클로 펜타디엔 유도체를 70중량%와 약 30중량% Epon 828을 함유하는 결합제 조성물과 혼합시켜 주물용 모래혼합물을 제조한다. 결합제의 양은 고형물기준으로 약 105%이다. 조성물은 또한 결합제 기준 약 1%의 유니온카바이드실란 A-1102를 함유한다. 이어 수득된 주물용 모래 혼합물은 표준방법을 사용하여 표준 AFS강도시험용 시료로 제조된다.

경화방법은 코울드 박스법으로서 사용촉매는 BF_3 가스로서, 4초동안 불어주고, 이어 120초 N_2 가스퍼즈를 행한다. 수득결과는 다음표 3에 수록하였다.

[실시예 26]

결합제가 Epon 828을 전혀 함유하지 않는 외에는 실시예25의 조작을 반복한다. 수득결과는 다음 표 3에 수록하였다.

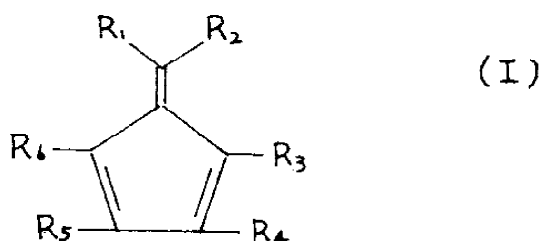
[표 3]

실 시 예	1 시간	인 장 강 도PSI	
		3 시간	24 시간
25	63	72	58
26	30	100	121

(57) 청구의 범위

청구항 1

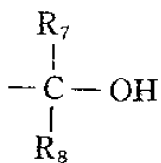
1개 이상의 다음 일반식(I)의 유도체, 또는 이의 이성체, 또는 이의 예비중합체, 또는 이의 혼합물과 Pka 4 또는 그 이하 값을 갖는 촉매량의 유기산, 유기치환설폰산, 루이스산 및 그 자지로 첨가되거나 현장에서 형성되는 황산의 산성촉매를 함유하는 조성물.



상기 일반식(I)에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 1개 내지 10개 탄소원자를 갖는 탄화수소, 또는 10개까지의 탄소원자를 함유하고 또 사슬에 1개 또는 그 이상의 산소 가교를 함유하는 탄화수소, 또는 푸랄기이거나, 또는 이들이 결합된 탄소원자와 함께 내부 결합되어 고리지방족 탄화수소기를 형성하거나 또는 R_1 또는 R_2 중 하나는 수소이고, 또

$\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸 또는 $\text{R}_7-\text{C}^{\text{I}}=\text{R}_8$ 이거나 또는 R_4 또는 R_5 가



이고, 또 단 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 및 R_6 중 최대로 1개만이 메틸이어야하고, 또 $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 및 R_6 중 1개는 $\text{R}_7-\text{C}^{\text{I}}=\text{R}_8$ 이며,

또 및 R_8 은 독립적으로, 1개 내지 10개 탄소원자를 함유하는 탄화수소, 또는 10개까지의 탄소원자를 함유하고, 또 사슬에 1개 또는 그 이상의 산소 가교를 함유하는 탄화수소, 또는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 내부 결합되어 고리지방족 탄화수소기를 형성하거나, 또는 R_7 또는 R_8 중 1개가 수소이다.

청구항 2

주성분인 모래, 세라믹 및 카본상 물질의 혼합재와 그 혼합재의 40중량%에 이르는 결합 효과량의 제 1항의 조성물로 구성되는 주형 조성물.

청구항 3

제3항에 있어서, 모래, 세라믹 및 카본상 물질의 혼합재의 10중량%에 이르는 제1항의 조성물을 함유하는 주조용 조성물인 주형 조성물.