



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109778552 B

(45) 授权公告日 2021.09.03

(21) 申请号 201910092438.X

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2019.01.30

D06N 3/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

D06N 3/12 (2006.01)

申请公布号 CN 109778552 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.05.21

CN 102802833 A, 2012.11.28

(73) 专利权人 山东科技大学

CN 102665960 A, 2012.09.12

地址 266590 山东省青岛市黄岛区前湾港  
路579号

CN 109134795 A, 2019.01.04

专利权人 保定宁信新型材料有限公司

CN 105384887 A, 2016.03.09

(72) 发明人 黄仁和 陈登宁 袁振飞 唐尧基  
李廷树

CN 106414839 A, 2017.02.15

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限  
公司 37221

审查员 宋恒欢

代理人 郑平

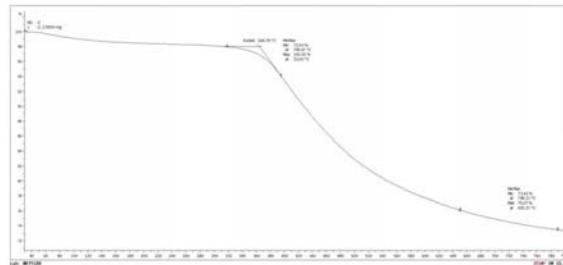
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶复合涂层、制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种用于铸造用过滤网的有机树脂-无机溶胶复合涂层的制备方法。采用糠醇改性氨基树脂或者糠醇与低游离醛的醚化三聚氰胺-甲醛树脂或者水性脲醛树脂为有机树脂粘结剂成分,以无机溶胶,硅溶胶、铝溶胶等及拟薄水铝石等胶溶性无机胶粘剂复配的有机-无机涂层材料,作为该专利涂层材料制备铸铝、铸铜和铸铁的过滤网。该过滤网涂层材料与现使用的醇溶液热塑性酚醛溶液为涂层材料相比,具有低毒,成本低,对于较低熔点合金或金属浇注的过滤网强度与耐热性能完全能满足浇注过滤使用要求。



1. 一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶组合物，其特征在于，所述组合物组成为：有机树脂、无机溶胶、水、添加剂；

所述有机树脂为糠醇改性的氨基树脂，或者糠醇与氨基树脂的混合物；

所述氨基树脂是醚化的三聚氰胺甲醛树脂或者醚化脲醛树脂，所述氨基树脂为水溶性的氨基树脂；

所述添加剂为至少一种路易斯酸。

2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，糠醇改性的醚化三聚氰胺甲醛树脂的制备方法为：先在碱性条件下进行三聚氰胺与甲醛的羟甲基化，然后在酸性条件下，进行糠醇、甲醇醚化及缩合反应。

3. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，糠醇改性的醚化三聚氰胺甲醛树脂的制备方法为：用糠醇、多羟甲基三聚氰胺、甲醇直接在酸性条件下，进行醚化与缩合得到。

4. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述无机溶胶为铝溶胶、硅溶胶、拟薄水铝石或气相白炭黑中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述添加剂为硝酸铵或氯化铵或酸酐或磺酸中的一种或多种。

6. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述有机树脂、水、无机溶胶、添加剂的质量比为10-80:5-40:15-40:2.5-10。

7. 一种如权利要求1-6任一项所述的用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶组合物的制备方法，其特征在于，包括：

用适量糠醇，与无机溶胶相混，然后加入糠醇改性氨基树脂或氨基树脂混合均匀，再加入适量添加剂混合均匀，即得。

8. 一种铸造用过滤网的制备方法，其特征在于，将无碱玻璃纤维或者高硅氧玻璃纤维在权利要求1-6任一项所述的组合物中进行浸渍，最后再经固化与碳化，在玻璃纤维布形成有机-无机涂层，从而得到铸造用过滤网。

# 一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶复合涂层、制备方法及应用

## 技术领域

[0001] 本发明属于有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶复合涂层制备技术领域,具体涉及一种用于铸造用过滤网的有机树脂-无机溶胶复合涂层、制备方法及应用。

## 背景技术

[0002] 铸造用过滤网是在高温条件下用于铸造浇铸过程中过滤高温熔融的铁、钢、铝等液态金属中夹杂的各种杂质、除渣剂及各种非金属物质所造成的熔渣,以获得高质量铸件,降低铸件废品率。目前,铸造用过滤网是以热塑性酚醛树脂的醇溶液为基体浸渍高硅氧玻璃纤维布,再经过低温固化或高温碳化成型得到的,它广泛用于铸造行业,但热塑性酚醛树脂的耐热性、耐烧灼性等,对铸造用过滤网的性能有着至关重要的作用。

[0003] 目前,铸造用过滤网用涂层材料是热塑性酚醛树脂,是以苯酚与甲醛的摩尔比小于1,且在酸性催化剂的条件下,两者生成直线型或支链型大分子。酚醛树脂生产时产生含游离酚与游离醛废水;尽管废水可采取再加过量甲醛,将苯酚最大化回收成酚醛树脂,但含高游离醛废水仍然需要化学氧化等方法进行无害化处理,该废水处理工艺复杂和成本较高,但酚醛树脂涂层材料可以适用于各种铸造用过滤网涂层材料。

[0004] 专利CN 106414839 A提出组合物、所述组合物的制备方法,所述组合物包括产物A和产物B的混合物。所述产物A通过碳水化合物单体的聚合反应获得,所述碳水化合物单体是天然的或合成的,优选为糖类,更优选为糖,例如葡萄糖、果糖、乳糖等。一种制备上述组合物的方法,组合物是下面几种原料构成的混合物M:30%-70%质量分数的蔗糖;70%-30%质量分数的水:0%-1.8%质量分数的磷酸:0%-1.7%质量分数的硫酸铝镀:和0%-2.0%质量分数的磷酸二氢钙构成的混合物,再与碱性硅溶胶得到该组合物。将上述组成的混合物M加热溶解,然后该混合物M占66%,而40%碱性硅溶胶占34%混合,构成铸铝过滤网组合物浸涂材料,该组合物主要用于铝网;同时由于专利涂层材料用到磷酸及相应磷酸盐,它们对铝网常用的无碱玻璃纤维布有一定程度腐蚀;同时通过实验发现:该过滤涂层材料碳化残余率较低(即碳化时损失较多),接近50%,即如不经碳化,固化后过滤网强度损失和发烟量较大,耐热性能差,高温强度差等缺点。

[0005] 专利CN101235262介绍一种用于缠绕型铸造过滤网的胶粘剂及制备方法,该胶粘剂由以下原料组成:4~7重量份热塑性酚醛树脂、0.3~3重量份固化剂聚己二酰己二胺、20重量份工业乙醇、0.100~0.525重量份甲基丙烯酸缩水甘油酯、0.100~0.525重量份丙烯酸酯、0.007~0.056重量份Y—氯丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0006] 目前铸造过滤网涂层材料主要是热塑性酚醛树脂醇溶液,它们均具有较高的耐热性能和较高残炭率,但发明人发现:过滤网制作时树脂固化时释放游离甲醛、游离酚和氨及大量溶剂甲醇污染车间环境,同时成本较高。而目前的低毒树脂耐热性能较差,无法满足过滤网高温下使用的要求,例如:三聚氰胺甲醛树脂的耐热温度一般仅为130~150℃左右。

## 发明内容

[0007] 针对上述现有技术中存在的问题,本发明的一个目的是提供一种用于铸造用过滤网的有机树脂-无机溶胶复合涂层的制备方法,其中有机树脂材料是糠醇改性氨基树脂,也可中糠醇与氨基树脂的混合物,这里氨基树脂主要是水溶性较好的三聚氰胺-甲醛树脂或者水性脲醛树脂。无机胶溶物质,主要是硅溶胶、铝溶胶等及拟薄水铝石等胶溶性无机物,该有机与无机物复配得到一种铸造过滤网用涂层材料。该涂层材料可用作浇注温度低点有色金属过滤网涂层材料,也适用作铸铜和铸铁过滤网涂层材料,与现使用的醇溶液热塑性酚醛溶液为涂层材料相比,具有低毒,用水来稀释,溶剂无毒,成本较低,可用于铸铝、铸和铸铁过滤网涂层材料,过滤网强度与耐热性能满足浇注使用要求。

[0008] 为了解决以上技术问题,本发明的技术方案为:

[0009] 一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶组合物,包括:有机树脂、无机溶胶、水、添加剂;

[0010] 所述有机树脂为糠醇改性的氨基树脂,或者糠醇与氨基树脂的混合物。

[0011] 本发明通过糠醇改性的氨基树脂或将二者混合制备出一种具有低毒,高强度与高耐热性能的新型树脂或混合物,用其替代目前毒性较高的酚醛树脂,完全能够满足某些铸造用过滤网的技术要求。

[0012] 本发明中“铁网、钢网、铝网”分别是指:铁水过滤网、钢水过滤网和铝水过滤网。

[0013] 本发明涂层材料是有机与无机混合物,其中有机材料是占涂层材料30%-80%采用糠醇改性氨基树脂或者糠醇与醚化氨基树脂混合物,醚化的氨基树脂是水溶性低游离醛三聚氰胺甲醛树脂或者脲醛树脂,优选是糠醇改性三聚氰胺树脂或糠醇与醚化三聚氰胺甲醛树脂混合物,由于它们本身都具有较好的耐热性能和较好的水溶性,可使用水为溶剂来稀释;而无机材料选择具有较好胶溶性的材料,如铝溶胶、硅溶胶、拟薄水铝石等其它无机溶胶类物质,它们具有较好粘结力,经碳化后,可以提高涂层高温强度、降低过滤网发气量或发烟量,使有机-无机涂层材料制备的过滤网,具有较好的低温强度、高温强度及耐热性能。

[0014] 在一些实施例中,所述氨基树脂是醚化的三聚氰胺甲醛树脂或者醚化脲醛树脂。糠醇改性的氨基树脂,或者糠醇与氨基树脂的混合物,氨基树脂是醚化的三聚氰胺甲醛树脂或者醚化脲醛树脂,优选是糠醇改性三聚氰胺树脂,由于它们本身都具有较好的耐热性能。糠醇改性氨基树脂或糠醇与氨基树脂的混合物,优选是糠醇改性氨基树脂,更优选是糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂;在混合物中的氨基树脂可是甲醇醚化的三聚氰胺甲醛树脂或者脲醛树脂,游离醛低于0.3%以下,固体含量在20%-70%之间,在涂层材料中所占比例为5-35%,优选15-25%;混合物中糠醇可采用糠醇或低缩合度糠醇,它的含量决定耐热性能,糠醇或低缩合度糠醇在有机材料中占20%-90%,优选50%-80%;糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂或糠醇与醚化三聚氰胺甲醛树脂,是糠醇、多聚甲醛或液体甲醛、有或者没有甲醇为原料进行加成与缩合反应,也可以用糠醇、多羟甲基三聚氰胺、甲醇进行醚化与缩合得到一种低缩合度聚合物。具体是:先在碱性条件下进行三聚氰胺与甲醛的羟甲基化,然后在酸性条件下,进行糠醇、甲醇醚化及糠醇缩合反应,也可以用糠醇、多羟甲基三聚氰胺、甲醇直接在酸性条件下,进行醚化与缩合得到水溶性糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂,其中糠醇含量为20%-90%,优选糠醇含量为50%-80%;

[0015] 在一些实施例中,所述氨基树脂是醚化的三聚氰胺甲醛树脂或者醚化脲醛树脂。糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂或者醚化三聚氰胺甲醛树脂,三聚氰胺与甲醛摩尔比可采用1:2-1:6,优选1:2-1:4,醚化时采用甲醇、乙醇,它与三聚氰胺摩尔比为0:1-10:1,优选0:1-6:1;如果使用糠醇、多羟甲基三聚氰胺、甲醇为原料进行酸性条件下醚化与缩合时,多羟甲基三聚氰胺与甲醇摩尔比为1:0-1:10,优选1:2-1:4,糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂或糠醇与醚化三聚氰胺甲醛树脂混合物中糠醇可是糠醇或低缩合度糠醇,糠醇或低缩合度糠醇在酸性催化剂作用下,与三聚氰胺甲醛或脲醛树脂进行共缩合及自身缩合反应,缩合物具有树脂残炭高、耐热性能好,高温浇注时产生石墨碳,对提高浇注强度与耐热性能作用,其中糠醇或低缩合度糠醇含量在糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂或糠醇与醚化三聚氰胺甲醛树脂混合物中含量在糠醇含量为20%-90%,优选糠醇含量为40%-80%;

[0016] 在一些实施例中,糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂或糠醇与醚化三聚氰胺甲醛树脂的方法为:糠醇或低缩合度糠醇在酸性催化剂作用下,与三聚氰胺甲醛或脲醛树脂进行共缩合及自身缩合反应而得。糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂或糠醇与醚化三聚氰胺甲醛树脂或者多羟甲基三聚氰胺、糠醇与甲醇合成的三聚氰胺羟甲基化及醚化条件,羟甲基化的pH=7-10,优选8-9;羟甲基温度是60-90℃,优选温度是70-85℃,羟甲基化时间以三聚氰胺溶解后5-60分钟,优选20-30分钟;醚化pH是3.5-6.5,优选是4-5.5,醚化温度40-60℃,优选50-60℃,醚化时间为10-60分钟,优选30-40分钟;

[0017] 在一些实施例中,所述无机溶胶为铝溶胶、硅溶胶、拟薄水铝石或气相白炭黑中的至少一种。主要提高浇注时耐热与强度;溶胶可以是液体或者固态溶胶,也可是可溶胶化物质,如拟薄水铝石;如果是固态溶胶或者拟薄水铝石,需要使用少量一元无机酸进行胶溶。一般使用液体溶胶一般固体含量在20-40%,在涂层中所占比例10%-40%,优选比例是20-35%;如果是固态胶溶物质,则加入量占总涂层材料的5%-30%,优选是5%-20%。胶溶性物质中优选是硅溶胶(含酸性硅溶胶与碱性硅溶胶)、拟薄水铝石(不同孔径拟薄水铝石和高粘拟薄水铝石)和铝溶胶胶粉;

[0018] 在一些实施例中,所述添加剂为无机酸、有机酸或路易斯酸中的至少一种。本发明中的添加剂主要作为固化剂及胶溶剂使用:优选硝酸铵、氯化铵、硝酸、酸酐(顺酐、苯酐等)和磺酸(对甲苯磺酸、苯磺酸、二甲苯磺酸、氨基磺酸)等,它们作为三聚氰胺甲醛树脂或脲醛树脂及糠醇缩合的固化剂,如果胶溶物质选择拟薄水铝石时,则混合酸中其中一种优选硝酸,它还作为其胶溶剂。可用无机酸或有机酸、路易斯酸二或三者混合酸,加入量占糠醇0.5%-10%,优选占糠醇量的2.5%-7.5%;如果使用拟薄水铝石,则使用无机一元酸更优,加入量则以拟薄水铝石计入,加入量占拟薄水铝石量1%-10%,优选2.5%-7.5%,具体添加混合酸用量以糠醇量或拟薄水铝用量所占比例其中一个最高量计算即可;

[0019] 在一些实施例中,所述树脂、水、无机溶胶、添加剂的质量比为10-80:5-40:15-40:2.5-10。

[0020] 在一些实施例中,本申请采用的溶剂主要是水,它与上述树脂或混合物有较好相容性,可根据过滤网类型,调节涂层材料粘度与固体含量,从而改变过滤网载胶量,一般在涂层材料中所占比例为5%-40%,优选比例为5%-20%;

[0021] 本发明还提供了一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶组合物的制备方法,包括:

[0022] 用适量水或糠醇或低缩合糠醇与溶胶或固态溶胶相混,然后加入糠醇改性氨基树脂或氨基树脂混合均匀,再加入适量添加剂或其他辅料混合均匀,即得。

[0023] 本发明还提供了一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶复合涂层的制备方法,将无碱玻璃纤维或者高硅氧玻璃纤维在上述的组合物中进行浸渍,最后再经固化或/和碳化,在玻璃纤维布上形成有机-无机涂层,从而得到铸造用过滤网。

[0024] 本申请的百分比是指质量百分比。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] 1) 本发明制备了糠醇改性氨基树脂或糠醇与水溶性氨基树脂:三聚氰胺甲醛树脂或脲醛树脂混合物,树脂中无游离酚,游离醛含量较低,仍然具有现有热塑性酚醛树脂的耐热性和耐烧蚀性性能;

[0027] 2) 本发明的无机胶溶材料,它有一定粘结能力,同时具有较高耐热性能,有机-无机复合涂层材料,其中以水为溶剂,避免涂层固化时较多甲醇溶剂挥发;

[0028] 3) 该有机-无机涂层材料发挥了有机与无机各自优势,主要通过有机粘结剂低温强度高而高温耐热差,而无机胶溶物质低温粘结力差,但高温粘结力与耐热性能好优点,同时拟薄水铝石还具有阻燃、阻烟功能,复合涂层在高温浇注发烟量低,不易着火的特点。

## 附图说明

[0029] 图1是实施例1碳化物热重曲线;

[0030] 图2是实施例2碳化物热重曲线;

[0031] 图3是对比例1碳化物热重曲线;

[0032] 图4是对比例2碳化物热重曲线。

## 具体实施方式

[0033] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

[0034] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。

[0035] 正如背景技术所介绍的,针对目前铸造过滤网涂层材料存在有毒、有害溶剂及游离醛和游离酚挥发的问题,本发明还提供了一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶组合物,包括:有机树脂、无机溶胶、水、添加剂;

[0036] 所述树脂为糠醇改性的氨基树脂,或者糠醇与氨基树脂的混合物。

[0037] 在一些实施例中,所述氨基树脂是醚化的三聚氰胺甲醛树脂或者醚化脲醛树脂。

[0038] 在一些实施例中,糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂或糠醇与醚化三聚氰胺甲醛树脂或者糠醇和甲醇与多羟甲基三聚氰胺醚化缩合的方法为:糠醇或低缩合度糠醇在酸性催化剂作用下,与三聚氰胺甲醛或脲醛树脂或多羟甲基三聚氰胺进行共缩合及自身缩合反应而得。

[0039] 在一些实施例中,所述无机溶胶为铝溶胶、硅溶胶、拟薄水铝石或气相白炭黑中的至少一种。

[0040] 在一些实施例中，所述添加剂为路易斯酸、无机酸或有机酸单独或混合物。

[0041] 在一些实施例中，所述添加剂为硝酸铵或氯化铵与酸酐或磺酸的混合物。

[0042] 在一些实施例中，所述树脂、水、无机溶胶、添加剂的质量比为10-80:5-40:15-40:2.5-10。

[0043] 本发明还提供了一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶组合物的制备方法，包括：

[0044] 用适量水或糠醇或低缩合糠醇与溶胶或固态溶胶相混，然后加入糠醇改性氨基树脂或氨基树脂混合均匀，再加入适量添加剂或其他辅料混合均匀，即得。

[0045] 本发明还提供了一种用于铸造用过滤网的有机糠醇改性氨基树脂-无机溶胶复合涂层的制备方法，将无碱玻璃纤维或者高硅氧玻璃纤维在上述的组合物中进行浸渍，最后再经固化或/和碳化，在玻璃纤维布形成有机-无机涂层，从而得到铸造用过滤网。

[0046] 涂层材料配制：水或糠醇或低缩合度糠醇来分散无机溶胶或胶溶性物质，然后再加入氨基树脂或者糠醇改性氨基树脂搅拌均匀得到铸铝、铸铜及铸铁等用过滤网有机-无机复合涂层材料。

[0047] 过滤网制备：挂胶在150℃左右固化与在250-350℃碳化涂层，具有发烟量低，耐热性能好特点；

[0048] 涂层材料组成及作用：

[0049] 所述涂层混合材料制备方法是：用适量水或糠醇或低缩合糠醇与溶胶或固态溶胶相混，然后加入糠醇改性氨基树脂或氨基树脂搅拌均匀，再加入适量固化剂搅拌均匀，如果用到需要胶溶化无机材料拟薄水铝石时，需要提前用无机酸胶溶剂对其进行胶溶，提高其粘结力，然后再混入其它成份。

[0050] 该复合涂层材料固化时，避免了传统热塑性酚醛树脂固化时乌洛托品分解时产生氨与甲醛对周围环境污染。该复合涂层材料中无游离酚和较多的甲醇溶剂，同时也克服了专利CN 106414839 A提出组合物对无碱玻璃布腐蚀作用和碳化时残余率低的缺点。该复合涂层具有较高的残炭率，有较好的耐热性和耐烧蚀性及阻燃性能。本发明的有机-无机复合涂层材料复用于浸渍无碱玻璃和高硅氧纤维的涂层基体，后经固化、碳化成型，用于铸铝、铸铜和铸铁过滤网。

[0051] 下面结合实施例对本发明进一步说明

[0052] 实施例1

[0053] (1) 低游离醛三聚氰胺甲醛树脂合成：向三口瓶中加入水90克，多聚甲醛55.3克，升温至80℃溶解，加入三聚氰胺63克，80℃反应0.5小时，pH为8到9，加入甲醇120克，调pH为5到6，温度50℃，保温反应0.5小时，用液碱调pH=8-9。

[0054] (2) 有机-无机涂层组成：

[0055] 其中，低游离醛三聚氰胺甲醛树脂：30g(固体含量约35%)；

[0056] 糠醇：35g

[0057] 固化剂为顺酐：2g

[0058] 碱性硅溶胶(40%)：33g

[0059] (3) 有机-无机复合涂层材料在150℃与300℃固化与碳化一定时间，测定碳化物的碳化率与热重曲线；

[0060] (4) 用无碱玻璃纤维布在上述涂层材料中浸涂, 固化温度150℃、5分钟; 碳化温度300℃、10分钟, 得到该涂层的过滤网;

[0061] 实施例2

[0062] (1) 糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂合成: 向带有冷凝管与搅拌装置的三口瓶中加入37%液体甲醛150g和糠醇50g, 开启搅拌, 用液碱调pH=8.5-9, 然后加三聚氰胺63g, 升温70℃, 待三聚氰胺溶解后, 再反应20分钟, 降温到65℃左右加入甲醇55g和糠醇80g, 用稀盐酸调pH=5.0-5.5, 最后在90℃保温反应30分钟左右, 放料;

[0063] (2) 有机-无机涂层组成:

[0064] 其中, 糠醇改性三聚氰胺甲醛树脂:200g;

[0065] 固化剂为顺酐:10g;

[0066] 水:20;

[0067] 铝溶胶粉:52g;

[0068] (3) 有机-无机复合涂层材料在150℃与300℃固化与碳化一定时间, 测定碳化物的碳化率与热重曲线;

[0069] (4) 用无碱玻璃纤维布在上述涂层材料中浸涂, 固化温度150℃、5分钟; 碳化温度300℃、10分钟, 得到该涂层的过滤网;

[0070] 对比例1:

[0071] (1) 热塑性酚醛树脂合成: 向反应器中加入600g苯酚、95%固体甲醛150g和3.0g草酸, 加热到85℃保温反应1.5小时, 再升温到105℃保温1小时, 保温1小时后取样滴于水中呈扩散状沉于底部时, 将装置改成常压分水, 温度升到130℃时, 再将装置改为真空状态, 进行脱酚和脱水, 保持真空状态温度升到150℃约20分钟, 降温至60℃, 在继续保持冷却状态下, 慢慢加入300g甲醇溶解, 最后加入80克乌洛托品, 得到约1030g有乌洛托品的热塑性酚醛树脂甲醇溶液, 同时得到废水约100g;

[0072] (2) 酚醛树脂涂层材料组成: 上述合成的热塑性酚醛树脂醇溶液为有机粘结主要成份: 250g(固体含量约65%);

[0073] 甲醇:300g

[0074] (3) 有机-无机复合涂层材料在150℃与300℃固化与碳化一定时间, 测定碳化物的碳化率与热重曲线;

[0075] (4) 用无碱玻璃纤维布在上述涂层材料中浸涂, 固化温度150℃、5分钟; 碳化温度300℃、10分钟, 得到该涂层的过滤网;

[0076] 对比例2:

[0077] (1) 专利CN 106414839 A提供最佳组成: 将蔗糖35.5g、水30g、75%磷酸0.66g和硫酸铝铵0.92g及磷酸二氢钙0.8g混合, 加热90℃、5分钟, 降到室温, 再加入40%碱性硅溶胶34g, 得到约100g专利涂层材料;

[0078] (2) 过滤网制作:

[0079] 用无碱玻璃纤维布在上述涂层材料中浸涂, 固化温度150℃、5分钟; 碳化温度300℃、10分钟, 得到该涂层的过滤网;

[0080] (3) 对比例2的涂层材料在150℃与300℃固化与碳化一定时间, 测定碳化物的碳化率与热重曲线。

[0081] 结果分析：

[0082] 1) 各碳化物的碳化率分析：

[0083] 表1实施例1、2与对比例1、2固化物碳化残余率及有机物贡献率

[0084]

序号	实施例1	实施例2	对比例1	对比例2
碳化残余率	86.28%	87.04%	92.35%	58.21%
有机物碳化贡献率	81.71%	82.72%	92.35%	40%

[0085] 从表1各种涂层材料的固化物的碳化率来看,传统热塑性酚醛树脂固化物碳化率与有机物碳化贡献率为最高,在90%以上,该类型涂层材料在过滤网制作时可以不经碳化,而经固化就可以直接作过滤网,而对比例2(专利CN 106414839 A),固化物碳化率与有机物碳化贡献率为最低,固化物在碳化时有机物贡献率仅40%,说明过滤网制作时仅固化而不经碳化,则制作的过滤网发烟量大,低温时热强度损失严重,该类涂层材料制作过滤网必须碳化;而本专利提出糠醇改性氨基树脂涂层材料碳化率尽管比传统酚醛树脂差,但远好于专利CN 106414839 A提出涂层材料;

[0086] 2) 热重曲线:

[0087] 热重曲线实验条件为30℃-800℃,20℃/min,通N<sub>2</sub>;

[0088] 从实施例1、2与对比例1、2热重曲线来看:

[0089] (1) 热重曲线反映涂层材料碳化后耐热性能,随着热重曲线中温度升高到某一温度时,碳化物热分解随之进行,开始分解温度愈高,耐热性能愈好;并且温度升高到一定后,热分解变缓,此时在该温度下对应碳化物残留量二者关系,反映了涂层材料耐热性能,该温度愈高,此时残余量愈大,则说明涂层碳化物耐热性能愈好,从而可通过热重曲线反映涂层碳化物耐热性能;

[0090] (2) 实施例1的涂层材料碳化物开始分解温度367.5℃,650℃热重曲线变缓,此时残留率76%。实施例2热分解开始温度为369.35℃,638℃热重曲线变缓,残余率71.35%;实验发现无机材料、糠醇含量、固化剂用量等均对涂层材料碳化物开始分解温度有影响;对比例1传统酚醛树脂碳化物的热分解开始温度为388.5℃,620℃热重曲线变缓,残余率71%;而对比例2(专利CN 106414839 A)碳化物的358.53℃开始分解,610℃左右残余78%左右热重平缓;

[0091] (3) 说明本专利涂层材料组成中糠醇含量较高时耐热性能好,在实例1涂层材料耐热性能比传统酚醛树脂涂层材料分解温度低,但比文献专利106414839 A高,但随着热重温度升高,本专利碳化物失重率好于传统酚醛树脂他文献专利106414839 A涂层材料,即本专利涂层耐热性能更佳。

[0092] 3) 过滤网性能表征:

[0093] 对实施例1、2与对比例1、2制备的单一树脂与复合树脂及与无机胶溶材料制备过滤网,过滤网指标中有软化点、持续工作时间、常温强度、发气量等,其中软化点与持续工作时间主要取决于网布质量与型号,涂层材料对其影响非常小;但常温强度与发气量,它们主要与涂层材料种类及载胶量有关,并且与网布质量与型号也有很大关系,常温强度应该是在同一型号玻璃纤维布下进行对比,而发气量则受涂层种类与载胶量影响较大,同一种材料载胶量愈大,则发气量愈大,过滤网韧性(即挠度)与涂层材料种类及载胶量有关,过滤网常温强度与挠度在LDS—L电子拉力试验机进行,发气量在SFZ数显发气量测试仪上测定;

另外过滤网的发烟量与着火情况在万用电炉上进行高温燃烧来比较,具体过滤网性能如表2.

[0094] 表2各种涂层制备的过滤网性能指标

性能	范围	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2
常温强度 (N)	经线 $\geq 180$ 纬线 $\geq 350$	经线 185 纬线 365	经线 195 纬线 376	经线 190 纬线 378	经线 180 纬线 340
发气量 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\leq 15$	12	13.5	15	13
挠度 (500N 压力)	$\geq 20\text{mm}$	20.5	21.5	20	23
着火		不易	不易	不易	不易
发烟量		小	小	小	稍大

[0096] 注:16目玻璃纤维网格布(无碱)铸造用铝网片性能参数,其中试样(长×宽)100×100mm含胶量约0.16g。

[0097] 结果表明,本专利提出有机-无机复合涂层材料制作的铸造过滤网性能基本与传统与已有专利提出涂层材料差不多,对于铸铝基本能满足现有铸造行业过滤使用。

[0098] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

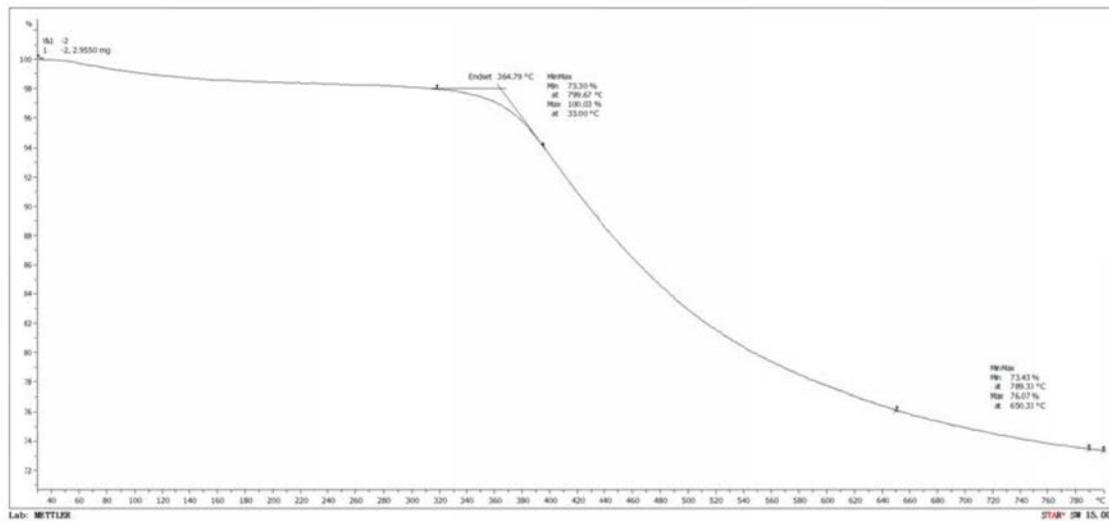


图1

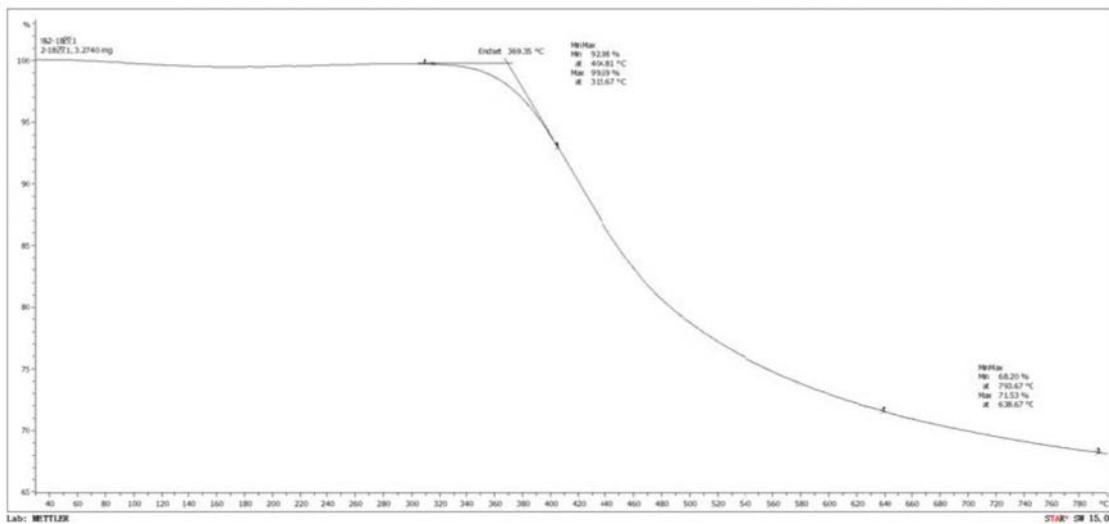


图2

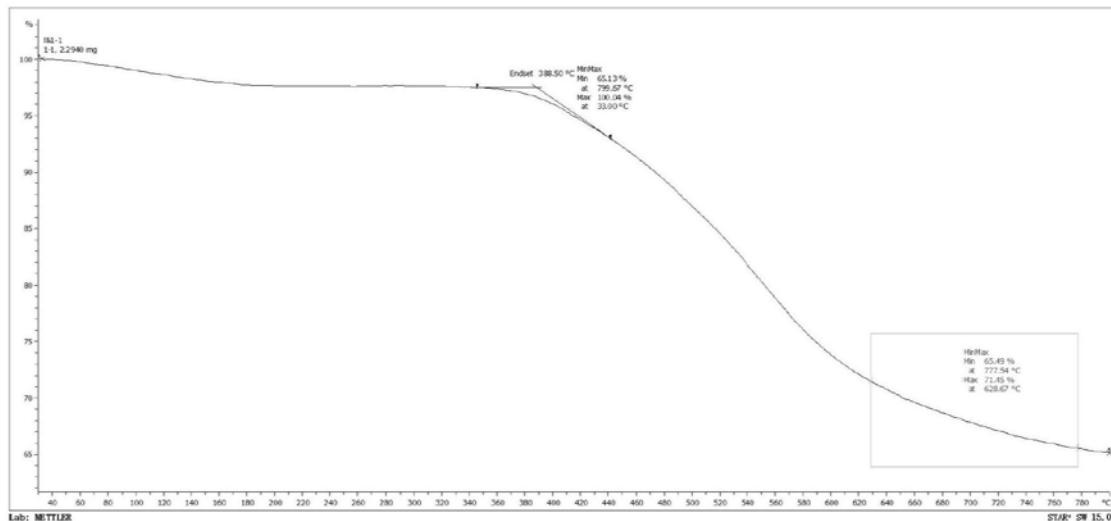


图3

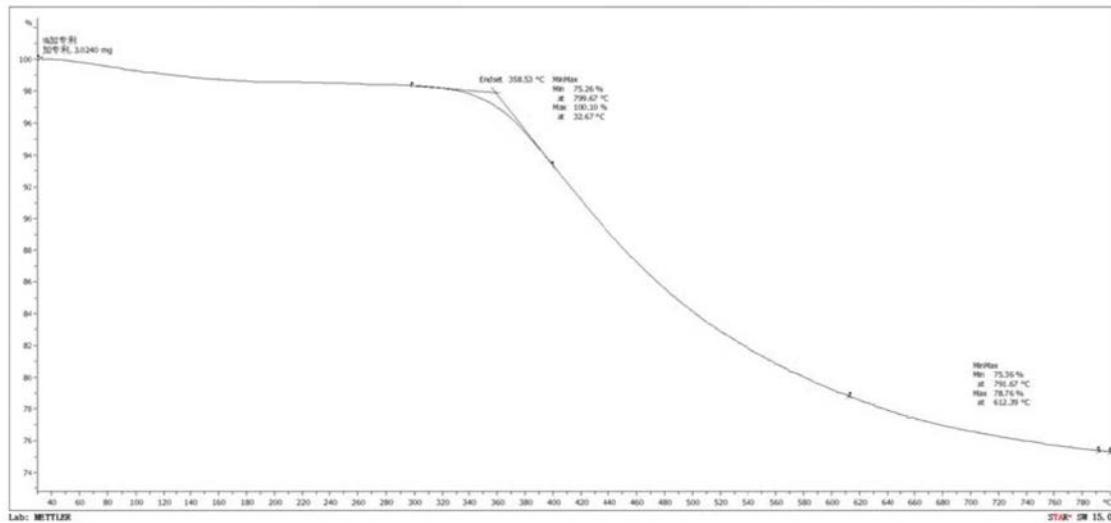


图4