

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B22C 1/20

(45) 공고일자 1996년04월03일  
(11) 공고번호 특1996-0004414

(21) 출원번호	특1988-0700844	(65) 공개번호	특1989-7000055
(22) 출원일자	1988년07월18일	(43) 공개일자	1989년03월02일
(86) 국제출원번호	PCT/EP 87/000691	(87) 국제공개번호	WO 88/03847
(86) 국제출원일자	1987년11월07일	(87) 국제공개일자	1988년06월02일

(30) 우선권주장 P 36 39 233.2 1986년11월20일 독일(DE)  
(71) 출원인 휴테네스-알베르투스 케미셰 베르케 게엠베하 빌헬름 쿨가쯔 · 하인  
프 템리쯔  
1996년04월03일

(72) 발명자 마렉 토르부스  
독일연방공화국, 뒤셀도르프 D-4000, 메로빙거 슈트라쎬 131  
알렉산더 부에빅  
독일연방공화국, D-4030 라팅엔 8, 로젠달 슈트라쎬 25  
프란쯔 예르만  
독일연방공화국, D-4000 뒤셀도르프, 30 칸쥘러 슈트라쎬 10B  
게라르트 라데구르디  
독일연방공화국, D-4044 카아르스트 1, 암 하버캄프 121  
빌리 자이스  
독일연방공화국, D-4040 노이쎬-알러하일리겐, 뭉젠 슈트라쎬 22  
디르크 링에만  
독일연방공화국, D-4040 노이쎬, 뢰러 슈트라쎬 3

(74) 대리인 전봉수

**심사관 : 소현영 (책자공보 제4401호)**

**(54) 냉간경화의 성형 결합제 및 이를 이용한 성형물의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

냉간경화의 성형 결합제 및 이를 이용한 성형물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

주조 성형물의 제조에 있어서, 냉간경화 결합제의 중요성이 증가되고 있다. 이는 열경화 결합제와 비교하여 우수한 작업조건과 낮은 에너지 소비로 특히 높은 생산성을 나타내는 현저한 이점이 있기 때문이다.

이러한 냉간경화 결합제는 예외없이 성형 혼합물을 제조하기 위한 염기성 성형 물질(예컨대, 석영모래, 지르코늄모래, 크로마이트모래 또는 이들의 혼합물)과 고도로 가교결합된 고체 고분자를 만들기 위하여 성형 혼합물의 반응에 도움을 주는 촉매로써 제조되는 가교결합 반응시스템으로 구성된다. 많은 경우에 이에 의한 촉매는 완성된 성형 혼합물에 기체로서 첨가되지만 이 반응시스템과 함께 성형 혼합물속에서 작용시킬 수도 있다.

냉간경화 결합제를 사용하는 주조작업공정의 대표적인 실시예는 기체상의 촉매를 공급하는 경우, 코울드 박스법(기체상의 제3아민의 작용에 의한 폴리올의 이소시아산염 가교결합), SO<sub>2</sub> 법, CO<sub>2</sub> 법 또는 개미산염법이 있고, 만약 촉매를 성형 혼합물속에서 작용시킨다면, 펄세트(pepset)법(고급아민의 작용하에서 폴리올의 이소시아산염 가교결합)이 있다.

이들중에서 코울드박스법은 약 20년간 가장 광범위하게 사용되어 있다. 이 코울드박스법은 근래 계속적으로 개량되었지만 아직도 대부분 피할 수 없는 수많은 단점이 있는데 이중 몇몇은 가교결합 단계중에 형성된 폴리우레탄이 비교적 낮은 열내성을 가지고 성형중에 비교적 많은 공해배출물을 가지는 열가소성이며, 또한 수분에 대해서 매우 민감하다는 사실에 귀결된다. 또한, 소위 "모래의 수명

" 즉 성형 혼합물이 가공가능한 상태로 남아 있는 동안의 시간이 비교적 짧고, 오래된 모래의 사용은 문제가 있으며, 또 폴리올은 유기용매에 용해되어야 한다. 여타 냉간경화법은 실제로 보다 큰 단점이 있고, 현장에서는 널리 사용되지 않는데 그 이유는 개미산염법의 경우, 얻을 수 있는 강도가 너무 낮고, 한편 SO<sub>2</sub> 법은 과산화물과 SO<sub>2</sub> 가스의 문제성있는 취급이 보다 큰 용도에 장애가 되며, 또 CO<sub>2</sub> 법은 낮은 생산성과 주형후의 성형물이 매우 저조한 분해에 의하여 반대의 영향을 받기 때문이다.

그러므로 주조공업에서 개량된 성질을 갖는 결합제에 대한 필요성이 여전하였다. 본 발명은 이러한 필요성을 충족시키고, 그리고 개량된 결합제로서의 실시예를 제공하는데 이 실시예는 본 발명에 따라서 반응물질로서는 알데히드-반응성 페놀물질의 용액과 기체상의 아세탈, 그리고 촉매로서는 강산으로 구성되며, 페놀물질과 산은 성형 혼합물의 혼합물속에 넣어지고 아세탈은 형태를 이룬 성형 혼합물에 첨가됨을 특징으로 하는 것이다.

알데히드와 반응성이 있는 페놀물질이 알데히드(바람직하게는 포름 알데히드)의 존재하에서 강산의 첨가에 의하여 냉간상태에서 경화된다는 것은 널리 알려져 있으며, 더욱이 아세탈이 알칼리 범위에서 안정된 상태로 실제 유지될 수 있지만, 그러나 산범위에서는 용이하게 가수분해되어서 상응하는 알코올과 알데히드가 된다는 것 또한 알려져 있다. 본 발명에 관련하여 이러한 두가지 사실은 서로 연결되게 되고 그리고 페놀물질과 산을 포함하는 성형 혼합물이 주형의 제거후 알데히드 공여체로서의 기체상의 아세탈 작용에 의해서 기체화되는 신규의 결합제를 제공하는데 적합하게 사용된다.

그러하여 산은 아세탈을 가수분해시키는 기능과 동시에 아세탈에서 배출된 알데히드에 의해서 페놀물질의 가교결합을 촉매작용으로 하는 이중의 기능을 가진다. 이와같은 방법에 의하여 모든 관점에서 놀랍게도 우수한 성질을 가지며 다양한 장점이 있는 결합제를 얻을 수 있다는 것이 발견되었으며, 이러한 장점은 성형 혼합물의 제조와 취급의 두가지 모두에 그리고 주형과정에서의 성형 부품과 이들의 용도에도 해당된다. 그러므로 이 결합제는 주조성형 부품의 제조에 사용하기도 한다.

경화된 성형 부품의 유리한 성질은 산매체하에서 알데히드-반응성 페놀물질의 알데히드 가교결합이 듀로 플라스틱(duroplast)를 만든다는 사실에서 실질적으로 유래한다. 이와같이 본 발명에 따른 결합제를 사용하여 제조한 성형 부품은 높은 강도성질을 가지며, 특히 우수한 초기강도 성질과 또 문 제없이 저장 가능할 수 있는 무시할 정도의 수분에 대한 민감성을 가진다. 또한, 이들은 매우 우수한 열내성을 가지며, 주형후의 공해물질 배출이 극히 낮고 문제가 되는 증류가스도 실질적으로 더 이상 발생치 않는다. 또한, 주형후의 성형 부품의 분해성질이 매우 우수하여서 주형으로부터 주물을 제거하기 위해 어떤 특별한 비용의 지출도 불필요하다.

본 발명의 테두리내에서 " 알데히-반응성 페놀물질 " 은 가교결합에 다소 자발적으로 반응하기 위하여 산매체하에서 알데히드 위치에 있는 개별적이거나 또는 서로 혼합된 상태로 된 페놀 HO-그룹임을 특징으로 하는 모든 화합물이다. 특히, 이 용어는 페놀, 알데히드가 치환되고 및/또는 히드록시 치환된 페놀, 나프톨, 비스-페놀 등은 물론 이들로부터 알데히드(바람직하게는 포름알데히드)의 부족으로 형성된 선축합물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

이러한 선축합물(precondensate)은 산매체하에서 내성이 있는 가용성 제품이며 이는 아세탈로부터 추가의 알데히드 발산물의 공급후에만 경화하는 것이다. 비-선축합된 페놀물질과 비교하면, 이들은 낮은 아세탈 소모에 대하여 높은 비율로 경화하는 잇점을 나타내고 그리고 정상적으로 경화된 성형 부품에서 높은 강도성질을 나타낸다.

페놀물질의 알데히드 반응성은 단순한 수동시험으로 용이하게 확인할 수 있어서 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진자는 특별한 용도에 적합한 페놀물질을 용이하게 선택할 수가 있다.

페놀물질은 이하에서 " 수지용액 " 이라 부르는 용액의 형태로 사용한다. 이런 관점에서 심지어 물까지도 용매(가능하면 비-수용액용매, 특히 알코올과의 혼합물에서)로서 사용이 가능하며, 이는 앞에서 필요한 유기용매와 비교하여 현저한 추가 잇점이 있으므로 바람직한 것이다. 따라서, 알데히드 반응성 페놀체 역시 바람직하게는 수용성 또는 수-희석가능한 제품이 된다. 수지용액의 고체함량은 제조된 성형물에서의 적절한 강도를 보장하기 위하여 너무 낮아서는 아니된다. 약 50 내지 95중량%의 고체함량이 편리한 것으로 입증되었으며, 상한은 페놀물질의 용해도나 희석도에 의하여 결정되지만 또한 수지용액의 점성도에서 의존하는데, 그 이유는 점성도가 너무 높으면 혼합과정에서 성형 물질의 이 혼합물속으로 균일한 분산을 얻기가 어렵기 때문이다. 수지용액은 성형 혼합물에 대해 서 약 1/2 내지 3중량%의 양을 주조기술에서 정상적으로 사용되는 양으로 사용할 수 있다.

레조르시놀 또는 레조르시놀 제품은 특별히 적합한 페놀물질 예컨대 레조르시놀 증류중에 발생하는 레조르시놀 피치 또는 레조르시놀 포름알데히드나 심지어 페놀 레조르시놀 포름알데히드를 기재로한 수용성의 선축합물(포름알데히드가 부족한)과 같은 것임이 입증되었다. 또한, 레조르시놀의 일부(대략 40중량%까지의)를 포름알데히드와 반응하여 아미노플라스틱, 특별히는 멜라민 및 멜라민-포름알데히드 선-축합물을 생성할 수 있는 비-페놀성 알데히드 반응성 화합물로 대체가 가능하다. 레조르시놀과 레조르시놀을 포함하는 선축합물을 포름알데히드와 반응하여 고도록 가교결합된 페놀수지를 형성할 수 있으며, 이 반응은 심지어 냉간상태에서 산을 소량 첨가하는 것만으로도 레졸이나 레시톨이 없이 중간 단계에서 분리되어 레지트의 단계에 이른다.

레조르시놀과 비교하여 현저한 경제적 이익을 제공하는 레조르시놀피치도 마찬가지로 수용성이고 또한 반응하여 비-용융성 레지트를 형성한다. 한편, 레지트 형성이 예컨대 하트박스법으로 진행되는 열경화성 결합제를 기재로 하기 때문에 본 발명에 따른 이 시스템은 전체적으로 어떤 결합도 없이 하트박스 결합제의 장점들과 코울드박스 결합제의 장점을 모두 갖는다.

산에 관하여 볼때, 경화를 시키는 최고의 결과는 황산 및/또는 설폰산의 그 자체에 의하거나 서로서로의 혼합물에 의해서 성취된다.

설피산이 관련되는 경우에 특별히 페놀설피산, 톨루엔설피산, 벤젠설피산, 키실렌설피산 또는 추엔설피산과 같은 특별한 방향족 설피산을 고려할 수 있을 뿐만 아니라 또한 메탄설피산과 같은 설피산도 논의가 된다. 그리하여 페놀설피산과 같은 방향족 설피산을 포름알데히드와 부족된 상대로 반응시켜 가능하면 황산이 첨가된 수용액에서 사용할 수 있는 선축합물을 생성한다. 어떤 경우에는 아세탈과 경화제를 페놀물질로부터 가수분해할 수 있게 하기 위하여 산이 성형 혼합물중에 충분한 량으로 존재하여야 하지만 불필요하게 과잉으로 존재할 필요는 없다. 산에 대해서 1중량부 내지 수지용액에 대해서 1 내지 3중량부에 비율이 효과적인 것으로 발견되었다. 성형 혼합물에 산을 첨가함은 수지용액의 첨가와 동시에 하는 것이 효과적이다.

가스흡수를 위하여, 바람직하게는 쉽게 휘발하는 아세탈, 특히 1, 3-디옥살란이 사용되며, 또한 최고 4개의 탄소원자의 알코올 성분을 가지며 "포르말알"이라 칭하는 포름알데히드의 아세탈을 사용한다. 대표적인 예는 디메틸포르말알, 디에틸 포르말알, 디-n-프로필포르말알, 디이소프로필 포르말알, 디-n-부틸 포르말알, 디이소부틸 포르말알, 디-3-부틸 포르말알 등이 있으나 메틸에틸 포르말알, 메틸이소프로필 포르말알, 에틸이소프로필 포르말알 등과 같이 2개의 다른 알코올로 구성되는 포르말알도 적합하다. 독립적으로나 또는 서로서로 혼합물로서 사용할 수도 있는 이러한 아세탈은 유쾌한 냄새와 예컨대 디메틸 포르말알의 경우는 1000ppm MAK와 같이 비교적 높은 MAK값을 가진다.

또한, 수지용액이나 이를 포함하는 성형 혼합물을 실란, 글리콜 또는 기타 통상적인 첨가제와 혼합하는 것도 가능하다. 또, 일례로 멜라민 수지와 같은 아미노플라스트의 소량을 첨가하는 것도 편리한데 이것은 특별히 단량체 페놀물질의 경우 "접종고분자(inoculation polymer)"로서 어느 정도 작용한다.

예컨대 코아와 같은 주조성형물의 제조는 본 발명에 따른 결합제를 사용하여 실시하는데 여기서 성형 물질의 혼합을 수지용액과 산으로 블렌드하고 그 다음에 증발가능한 아세탈(예로서 운반체 가스로서 공기, CO<sub>2</sub> 또는 질소와 함께)을 통과시켜 경화를 일으킨다. 이 결과는 매우 긴 모래수명이 되는데, 그 이유는 과거에서 처럼 더이상 축매가 아니고 이제는 반응시스템의 성분의 일부가 가스를 통해 공급되어서 성형 혼합물속에서 현저한 조속 반응이 발생할 수 없게 되기 때문이다.

그리고 가스흡수는 예로서 코울드박스법에서 개발된 것과 같은 장치에서 실시할 수 있게 되고 이들 모두는 아세탈이 가스상태로 남고 조속하게 축합하지 않는다는 것을 기억할 필요가 있게 된다.

이 이유로 인해서 기구(코울드박스)를 약 20 내지 50°C의 온도로 유지하는 것이 편리하다. 성형 혼합물의 가스흡수중에 제거되는 포름알데히드는 분리-2차 경화용으로 제공되고 경화공정에서 소모되므로 대기중에 잔유물을 남기지 않는다. 또한, 코아생성중에서와 그리고 코아 저장 또는 성형 혼합물 저장중에서 바람직하게도 모두 유기용매가 존재하지 않기 때문에 냄새에 기인하는 어떤 종류의 괴로움도 없다.

다음의 실시예는 중량부를 "PW" 표시하면서, 본 발명을 설명한다.

[실시예 1]

30PW의 레조르시놀, 30PW의 레조르시놀 피치, 10PW의 멜라민수지(BASF의 제조의 Kauramin 700) 및 30PW의 물을 혼합용기에 넣고 블렌드하여 수용액을 만들고 이것을 다시 0.2중량%의 아미노실란(Union Carbide사의 A 1100)과 추가 혼합한다. 이 용액을 다음에 "수지용액 1"이라 부른다.

100PW의 석영모래 H 33, 1.5PW의 수지용액 및 0.5PW의 황산 (96%)로부터 성형 혼합물을 제조하는데 두가지 모래 첨가제의 낮은 점성도 때문에 혼합장치로서 통상적인 고속 혼합기를 사용하였다.

오히려 코울드박스법과 같이 DIN 52401에 성형 혼합물을 점화기로 처리하여 시험체(코아)를 만들고 다음에 이것을 디메틸 포르말알로 가스흡수하여 경화시킨다.

운반체가스는 온도가 80°C인 공기이었고 코아박스는 35°C로 가열하였다. 가스흡수시간은 2.5초이었고 다음에 15초 동안 세척하였다.

이 방법으로 제조한 시험체를 후속적으로 시험하여 첨부된 표에 나타난 수치를 얻었다. 이 표에서 두개의 주칼럼 즉, 칼럼 "즉시 처리한 혼합물"과 "4시간 동안 저장한 혼합물"은 월등한 모래수명을 설명하기 위한 혼합물의 상이한 저장시간에 관한 것이다.

이를 위하여 혼합물의 일부는 이 혼합물을 만든 직후에 시험체를 만들기 위한 처리를 하고 또 다른 일부는 시험체를 만들기 전에 먼저 4시간 동안 저장하였다. 시험체의 만족스러운 초기강도가 최종강도 성질의 진전을 나타내기 위하여 두경우 모두에게 몇몇 시험체를 15초(즉시)내에 또 가스흡수를 완료한 1시간내에 시험하였다.

[실시예 2]

563.6PW의 레조르시놀, 77PW의 물 그리고 3.4PW의 초산아연을 반응기속에서 균질의 용액을 얻을 때까지 70°C로 가열하였다. 다음에 1시간 이내에 103.8PW의 포르말린(37%)을 온도가 70°C로 초과하지 않도록 주의하면서 첨가한다.

포르말린의 첨가가 끝난뒤 15분의 164PW의 레조르시놀 피치를 완전히 용해될 때까지 교반한다. 그후에 혼합물을 약 40°C로 냉각하고 58.2PW의 멜라민수지(Luwipal 066)와 30PW의 모노에틸렌글리콜 및 4PW의 아미노실란(Dynamit Nobel사의 Dynasilane 1411)을 첨가하였다. 잠시 교반한 후에, 균질의 용액이 생성되어 이것을 다음에 "수지용액 2"라 부른다.

또다른 반응기에서 450.6PW의 p-페놀설피산(94%)을 준비하고 모두가 용융될 때까지 70°C로 가열하였다. 다음에 1½시간내에, 49.4PW의 포르말린(37%)을 첨가하고, 온도가 70°C를 넘지 않도록 주의한다. 모든 포르말린을 첨가한 후 15분에 형성된 페놀설피산 선축합물을 40°C로 냉각하고 500PW

의 황산(96%)으로 조심스럽게 블렌드하고, 다시한번 온도가 약 70℃ 이상 선으로 상승하는가를 주위한다. 잠시 교반한 후 균질의 용액을 수득하고 이것을 다음에 "산 2"라 칭한다.

100PW의 석영모래 H 33, 1.2PW의 수지용액 2 및 0.7PW의 산 2로부터, 성형 혼합물을 제조하고 다음에 이것을 실시예 1에서 기술한 방법으로 디메틸 포르마알로 처리하여 경화된 코아를 만든다.

이러한 코아의 굴곡강도 성질은 첨부된 도표에 표시된 바와 같다.

[실시예 3]

반응기에서, 940PW의 페놀, 495PW의 파라포름알데히드 및 15PW의 초산아연을 80℃로 가열하였다. 이 온도에서 15시간의 반응시간 후, 메틸올 그룹을 포함하는 페놀수지를 제조하였으며 이는 약 5중량%의 유리 페놀과 약 2중량%의 유리포름알데히드를 포함하였다.

다음에 이 수지 330PW를 470PW의 약 70% 레조르시놀용액과 3.5PW의 수산을 80℃에서 실제로 1시간 동안 반응시킨다.

그후에 25PW의 레조르시놀 피치를 첨가하고 40℃로 냉각시킨 후에 41PW의 모노에틸렌 글리콜과 33PW의 멜라민수지(Luwipal 066) 및 3.6PW의 아미노실란을 또한 첨가하였다. 강하게 교반한 후, 균질의 용액이 생성되었으며 이것을 다음에 "수지용액2"이라 부른다.

100PW의 석영모래 H33, 1PW의 수지용액 3 및 0.6PW의 쿠멘선폰산(95%)으로부터 성형 혼합물을 제조하고 다음에 이것을 실시예 1에 기술된 방법으로 디메틸 포르마알로 처리하여 경화된 코아를 제조한다.

이러한 코아의 굴곡강도는 같은 방법으로 첨부된 표에 표시한다.

[실시예 4]

반응기에서 330PW의 레조르시놀, 126PW의 멜라민, 7.5PW의 초산아연 및 200PW의 물을 균질의 용액을 얻을 때까지 50℃로 가열하였다. 다음에 162PW의 포르말린(37%)로 첨가하고, 그리고 생성물을 유리 포름알데히드 레벨이 0으로 떨어질 때까지 50℃로 유지하였다. 결과로 진공 증류에 의해서 물함량을 25중량%로 조절(감소)시킨 용액이 생기는데 이 용액을 0.3중량%의 아미노실란으로 혼합하여 "수지용액 4"를 형성한다.

100PW의 석영모래 H33, 1.2PW의 수지용액 4 그리고 0.7PW의 산 2(실시예 2에 따른)으로부터 성형 혼합물을 제조하고 이것을 실시예 1에 기술한 방법으로 디메틸 포르마알로 처리하여 경화된 코아를 제조하였다. 이러한 코아의 굴곡강도를 첨부된 표에 나타낸다.

[표 1]

굴곡강도 N/cm<sup>2</sup>

혼합물 시험	즉시처리		4시간 저장	
	즉시	1시간 후	즉시	1시간 후
실시예 1	250	530	250	510
실시예 2	300	540	270	680
실시예 3	180	450	160	420
실시예 4	210	420	180	400

(57) 청구의 범위

청구항 1

합성수지로 결합된 주조성형물의 제조용 냉간경화 성형 결합체에 있어서, 결합체가 알데히드 반응성 페놀물질과 반응 관여물로서 가스상의 아세탈 및 촉매로서 강산을 포함하며, 페놀물질과 강산은 성형 혼합물로 제조되고 아세탈은 형태가 이루어진 성형 혼합물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 냉간 경화 성형 결합체.

청구항 2

청구범위 제1항에 있어서, 알데히드 반응성 페놀물질이 수용액속에 존재하는 것을 특징으로 하는 결합체.

청구항 3

청구범위 제1항에 있어서, 알데히드 반응성 페놀물질이 레조르시놀 또는 레조르시놀 제품을 포함하는 것을 특징으로 하는 결합체.

청구항 4

청구범위 제3항에 있어서, 레조르시놀 제품이 레조르시놀 피치인 것을 특징으로 하는 결합체.

**청구항 5**

청구범위 제3항에 있어서, 레조르시놀 제품이 레조르시놀-포름알데히드 선축합물(precondensate)인 것을 특징으로 하는 결합제.

**청구항 6**

청구범위 제3항에 있어서, 레조르시놀 제품이 페놀-레조르시놀-포름알데히드 선축합물인 것을 특징으로 하는 결합제.

**청구항 7**

청구범위 제3항에 있어서, 레조르시놀 또는 레조르시놀 제품의 일부를 멜라민이나 멜라민-포름알데히드 선축합물로 대체하는 것을 특징으로 하는 결합제.

**청구항 8**

청구범위 제1항에 있어서, 산으로서 황산 또는 설펡산을 사용하는 것을 특징으로 하는 결합제.

**청구항 9**

청구범위 제1항에 있어서, 아세탈로서 쉽게 휘발하는 포르마알을 사용하는 것을 특징으로 하는 결합제.

**청구항 10**

결합제와 합성수지로 결합된 성형물, 특히 주조성형물의 제조방법에 있어서, 염기성 성형 물질과 알데히드 반응성 페놀물질의 용액 및 산을 촉매로 하여 성형 혼합물을 제조하고 이 혼합물에 운반체 가스와 함께 아세탈을 통과시켜 경화시키는 것을 특징으로 하는 성형물의 제조방법.