

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B22C 1/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580026104.9

[45] 授权公告日 2009年4月1日

[11] 授权公告号 CN 100473476C

[22] 申请日 2005.8.4

[21] 申请号 200580026104.9

[30] 优先权

[32] 2004.8.6 [33] JP [31] 230310/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/014702 2005.8.4

[87] 国际公布 WO2006/014017 日 2006.2.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.1

[73] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 泽益男

[56] 参考文献

JP9-47840A 1997.2.18

CN1324878A 2001.12.5

CN1552540A 2004.12.8

冷硬呋喃树脂型芯粘结剂的合成. 熊鹰
等. 湘潭大学自然科学学报, 第19卷第4期.
1997

审查员 陈 炆

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书1页 说明书9页

[54] 发明名称

铸型制造用呋喃树脂组合物、铸型制造用粘
结剂以及铸型的制造方法

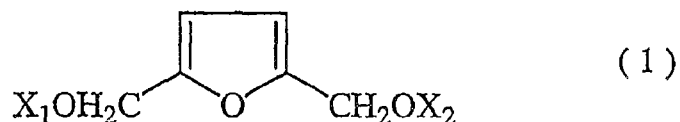
[57] 摘要

本发明提供一种铸型制造用呋喃树脂组合物,
其中尿素含量为1~10重量%,而且pH(25℃)为7
~10。

1. 一种铸型制造用呋喃树脂组合物，其中尿素含量为 1~10 重量%，而且在 25℃ 下的 pH 为 7~10。

2. 一种铸型制造用粘结剂，其中含有权利要求 1 所述的铸型制造用呋喃树脂组合物。

3. 根据权利要求 2 所述的铸型制造用粘结剂，其中还含有选自下述通式 (1) 所表示的化合物以及酚衍生物之中的至少 1 种的固化促进剂，所述酚衍生物具有相对于羟基提高了邻位或对位的电荷密度的取代基；



式中， X_1 以及 X_2 分别表示氢原子、 CH_3 或 C_2H_5 之中的任一种。

4. 一种铸型的制造方法，其中使用权利要求 2 或 3 所述的铸型制造用粘结剂。

铸型制造用呋喃树脂组合物、铸型制造用粘结剂以及铸型的制造方法
技术领域

本发明涉及一种在制造铸型时，为添加至耐火性粒状材料中而使用的呋喃树脂组合物。

背景技术

自固性铸型是在硅砂等耐火性粒状材料中，添加糠醇等酸固化性树脂和磷酸或苯磺酸等固化剂并混炼之后，将该混炼硅填充至铸模中，使树脂固化而制造的。但是，以糠醇为主体的树脂难以调整固化速度，从而具有降低铸型强度的倾向。为了使这种倾向得以改善，一般使用与尿素共缩合的尿素/福尔马林改性呋喃树脂（“铸型造型法”，社团法人日本铸造技术协会，平成8年11月18日，134页～135页，第4版）。

再者，为改善含有酸固化性树脂的粘结剂组合物的固化特性而提出了各种方案。例如 JP-B 51-26122 公开了一种型砂用粘结剂，其将以特定的比率使尿素、乙二醛以及甲醛反应而得到的组合物与糠醇并用。另外，JP-A 54-46126 公开了一种型砂用粘结剂组合物，其以特定的比率含有酸固化性化合物、酚衍生物和水。另外，JP-A 6-297072 公开了在以酸固化性树脂为主体的铸型制造用粘结剂组合物中含有特定的固化促进剂。另外，JP-A 8-57577 公开了在以糠醇为主要成分的铸型制造用粘结剂组合物中含有特定的固化促进剂。

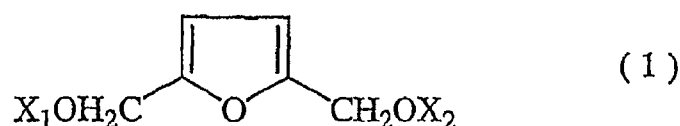
发明内容

本发明涉及一种铸型制造用呋喃树脂组合物，其中尿素含量为1~10重量%，而且 pH（25℃）为7~10。

另外，本发明涉及一种铸型制造用粘结剂，其中含有上述本发明

的铸型制造用呋喃树脂组合物。

另外，本发明还涉及一种铸型制造用粘结剂以及使用该铸型制造用粘结剂的铸型的制造方法，其中所述铸型制造用粘结剂含有上述本发明的铸型制造用呋喃树脂组合物和选自下述通式(1)所表示的化合物以及酚衍生物之中的至少1种的固化促进剂，上述酚衍生物具有相对于羟基提高了邻位或对位的电荷密度的取代基。



[式中， X_1 以及 X_2 分别表示氢原子、 CH_3 或 C_2H_5 之中的任一种。]

本发明进一步涉及上述呋喃树脂组合物作为铸型制造用粘结剂的用途。

具体实施方式

以前，用作自固性铸型用粘结剂的呋喃树脂通常是将尿素和甲醛与糠醇共缩合而得到的。但从改善铸型制造时（树脂固化时）的作业环境的角度考虑，优选降低生成物中的甲醛浓度。为此目的，可以考虑除去呋喃树脂制造工序中未反应的甲醛以降低树脂中的浓度，但其制造工序复杂，在工业上很难说是适当的。另外，也可以考虑配合尿素和间苯二酚等甲醛捕捉剂，但这些化合物的溶解性和稳定性较差，在树脂组合物中产生混浊或沉淀，因而存在的缺点是在制造呋喃的过程中不能稳定地供给。也就是说，在铸型制造用呋喃树脂中，从甲醛捕捉的角度考虑，尿素的并用是优选的，但在稳定性方面存在问题。

本发明提供一种铸型制造用呋喃树脂组合物，其在以糠醇为主要成分而得到的呋喃树脂组合物中，即使为改善作业环境（特别是降低在造型中产生的甲醛）而含有尿素，也可以抑制树脂组合物的混浊或沉淀，而且也具有优良的固化特性。

根据本发明，可以得到一种铸型制造用呋喃树脂组合物，其是尿素的溶解性也优良的铸型制造用呋喃树脂组合物，可以抑制混浊或沉

淀，而且制造铸型时具有优良的作业环境（特别是降低在造型中产生的甲醛）。

另外，当进一步在本发明的铸型制造用呋喃树脂组合物中使用特定的固化促进剂时，可以得到一种不会损害铸型强度和固化速度等固化特性、而且尿素的溶解性也优良的铸型制造用粘结剂。

本发明为降低甲醛浓度，改善作业环境，使尿素在使用了尿素的铸型制造用呋喃树脂组合物中的溶解性和稳定性得以提高。

本发明的铸型制造用呋喃树脂组合物是以糠醇为主要成分通过缩聚而得到的。例如，正如“第4版铸型造型法”（平成8年11月18日，社团法人日本铸造技术协会发行）135页等所记载的那样，是以糠醇、尿素和醛类为主要成分通过缩聚而得到的。作为醛类，可以使用甲醛、乙二醛、糠醛等以前公知的醛类化合物。特别在本发明中，优选使用甲醛。当使糠醇、尿素以及醛类进行缩聚时，虽然取决于各成分的配比，但可以作为糠醇的缩合物、糠醇与烷基醇尿素的缩合物、尿素和醛类的缩合物、各缩合物进一步缩聚的缩聚物、各成分的未反应物以及水等的混合物而得到本发明的呋喃树脂组合物。

此外，所谓本发明的呋喃树脂组合物中的尿素，是未与甲醛或糠醇发生缩合反应的尿素，无论是作为未反应成分残留的，还是另外添加的，哪一种都可以。在本发明中，呋喃树脂组合物中的尿素为1~10重量%，优选为1~8重量%，另外，根据铸件材质的不同，从防止铸造缺陷的角度考虑，更优选为1~6重量%，进一步优选为2~6重量%或1~4重量%，最优选为2~4重量%。此外，呋喃树脂组合物中的尿素可以通过以下的LC/MS分析操作进行测定。

<LC/MS分析条件>

柱：TSK-gel Amido 80（4.6mm φ × 250mm）

流动相：乙腈/水=95/5（isocratic elution：等度洗脱）

柱加热炉：40℃

流速：1.0ml/min（MS进样狭缝：1/4）

检测: MSD (SIM): POSI 检测; m/z : 60.1 ± 10 ;
分辨能力: 0.5amu; 停留时间: 250msec;
离子源加热器: 300°C

分析时间: 15 分

样品调配: 用丙酮/水=95/5 的溶液稀释

从获得稳定的呋喃树脂组合物的角度考虑, 本发明的呋喃树脂组合物的 pH (25°C) 为 7~10, 优选为 7.5~10, 更优选为 8~10。通过设定为该范围的 pH, 可以抑制尿素的混浊或沉淀。另外, 从获得的铸型强度优良的角度考虑, pH (25°C) 为 7~10, 优选为 7~9。此外, 本发明的呋喃树脂组合物的 pH 是 25°C 下测得的值, 其中测定的对象是以 50/50 的重量比将呋喃树脂组合物与水进行混合并搅拌而成的。PH 的调整可以通过氢氧化钾和氢氧化钠之类的碱、或醋酸和草酸等酸来进行。使用了尿素的尿素 / 福尔马林改性呋喃树脂系粘结剂组合物的 pH 通常低于 7。

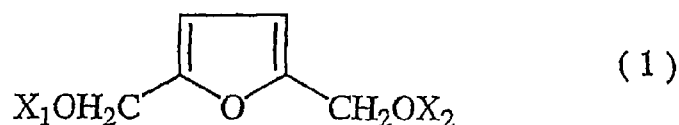
本发明的呋喃树脂组合物的特征在于: 尿素含量为 1~10 重量%, 而且 pH (25°C) 为 7~10, 由此可以抑制树脂组合物的混浊或沉淀, 而且可以获得作业环境优良的铸型制造用呋喃树脂组合物。表现出本发明效果的理由虽然尚不清楚, 但一般认为基于以下等原因而表现出了可以抑制呋喃树脂组合物的混浊或沉淀这一本发明的效果, 即通过将呋喃树脂组合物的 pH (25°C) 调整为 7~10, 提高了尿素在呋喃树脂组合物中的溶解性, 或者可以抑制尿素与呋喃树脂组合物的反应, 因而尿素将稳定地存在于树脂组合物中。

本发明的呋喃树脂组合物可以提供一种含有该呋喃树脂组合物的铸型制造用粘结剂。进而将本发明的呋喃树脂组合物与固化剂并用, 由此可以构成铸型制造用粘结剂。在使用本发明的呋喃树脂组合物制造铸型的情况下, 作为用于固化该树脂组合物的固化剂, 可以使用以前公知的磷酸系化合物和磺酸系化合物等固化剂。另外, 固化剂在粘结剂中的比率相对于 100 重量份的呋喃树脂组合物, 优选为 10~60

重量份，更优选为 15~40 重量份。

作为磷酸系化合物，可以使用磷酸、缩合磷酸、磷酸甲酯和磷酸乙酯等磷酸酯、磷酸钾和磷酸氢钾等磷酸盐等。另外，作为磺酸系化合物，可以使用甲磺酸和乙磺酸等脂肪族磺酸，苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸和苯酚磺酸等芳香族磺酸，以及硫酸等无机酸等。

本发明的呋喃树脂组合物可以与固化剂并用而用作粘结剂，但通过进一步使用选自下述通式 (1) 所表示的化合物 [以下称为固化促进剂 (1)] 以及酚衍生物 [以下称为固化促进剂 (2)] 之中的至少 1 种的固化促进剂，可以得到一种不会损害铸型强度和固化速度等固化特性的铸型制造用粘结剂，其中上述酚衍生物具有相对于羟基提高了邻位或对位的电荷密度的取代基。



[式中， X_1 以及 X_2 分别表示氢原子、 CH_3 或 C_2H_5 之中的任一种。]

作为固化促进剂 (1)，可以列举出 2,5-二羟甲基呋喃、2,5-二甲氧基甲基呋喃、2,5-二乙氧基甲基呋喃、2-羟甲基-5-甲氧基甲基呋喃、2-羟甲基-5-乙氧基甲基呋喃、2-甲氧基甲基-5-乙氧基甲基呋喃。其中，优选使用 2,5-二羟甲基呋喃。这是因为 2,5-二羟甲基呋喃与 2,5-二甲氧基甲基呋喃或者 2,5-二乙氧基甲基呋喃相比，其反应性较高，可以促进以糠醇为主要成分通过缩聚而得到的粘结剂的固化反应。2,5-二羟甲基呋喃的反应性较高，其原因在于它的羟基有助于固化反应。从铸型初始强度的提高效果和固化促进剂 (1) 在呋喃树脂组合物中的溶解性的角度考虑，固化促进剂 (1) 相对于 100 重量份的本发明的呋喃树脂组合物所使用的比率优选为 0.5~63.0 重量份，更优选为 1.8~50.0 重量份，进一步优选为 2.5~50.0 重量份，特别优选为 3.0~40.0 重量份。

另外，固化促进剂 (2) 是具有相对于苯酚的羟基、提高了邻位或对位的电荷密度的取代基的化合物，例如可以列举出间苯二酚、甲酚、

氢醌、间苯三酚、甲撑二苯酚等。其中，优选的是间苯二酚和间苯三酚。从铸型初始强度的提高效果和固化促进剂(2)在粘结剂中的溶解性的角度考虑，固化促进剂(2)相对于100重量份的本发明的呋喃树脂组合物的含量优选为1.5~25.0重量份，更优选为2.0~15.0重量份，特别优选为3.0~10.0重量份。

再者，还可以获得含有本发明的呋喃树脂组合物、上述特定的固化促进剂以及上述固化剂而构成的粘结剂。此外，在本发明的粘结剂的构成成分中，呋喃树脂组合物所占的比例优选为50~90重量%，更优选为60~85重量%。

在耐火性粒状材料中混炼上述粘结剂各成分便得到混炼砂(铸型制造用砂组合物)。作为耐火性粒状材料，可以使用新砂或再生砂等以前公知的耐火性粒状材料，如以石英为主要成分的硅砂、铬铁矿砂、锆砂、橄榄石砂、刚玉砂、莫来石砂、合成莫来石砂等。作为再生砂，使用以通常的机械磨耗式或焙烧式所得到的再生砂，而以磨耗式所得到的再生砂因为其收率较高、经济性好、且被通常使用，故而是优选的。

另外，在获得混炼砂(铸型制造用砂组合物)时，除本发明的粘结剂以外，为了进一步提高所获得的铸型强度，也可以添加硅烷偶合剂。作为硅烷偶合剂，例如可以列举出 γ -(2-氨基)氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等。另外，硅烷偶合剂也可以事先包含在粘结剂中使用。

使用这样得到的铸型制造用砂组合物，可以采用通常的自固性铸型制造法制造铸型。也就是说，在预定的铸模中填充铸型制造用砂组合物，优选在上述特定固化促进剂的并用下，通过固化剂或固化剂组合物的作用，使配合混炼得到的铸型制造用呋喃树脂组合物固化，便可以得到铸型。此外，混炼、铸型的制造以及固化温度等不需要特别的加热和冷却，即使在环境温度下进行也没有关系。

实施例

下面的实施例就本发明的实施进行了叙述。实施例只是本发明的例示，并不是为了限制本发明。

在 25℃、50%RH 的条件下，相对于 100 重量份的 Fremantle 硅砂的新砂，添加 0.4 重量份的表 1 所示的固化剂（硫酸/间二甲苯-4-磺酸/水=4/26/70，重量比），其次，添加混合 0.8 重量份的表 1 所示的呋喃树脂组合物和固化促进剂的混合物而得到混炼砂，在试样框中填充该混炼砂，便制作出直径为 50mm、高为 50mm 的圆柱形试样。采用 JIS Z 2604-1976 所记载的方法，就 30 分钟后以及 24 小时后试样的压缩强度（MPa）进行了测定，结果如表 1 所示。另外，当采用铸件材料 FC-25（S/M=3.5）造型浇铸级轮（step cone）时，关于造型中以及浇铸时的臭味（刺激）的评价结果如表 1 所示；对于将粘结剂中所使用的呋喃树脂组合物在 35℃下保存 1 个月（密闭体系）之后的外观，用肉眼所观察的结果也一并如表 1 所示。

表 1

	粘结剂						压缩强度(MPa)		臭味		呋喃树脂组合物 的稳定性	
	呋喃树脂组合物			固化促进剂		固化剂 重量份	30分 钟后	24小 时后	造型时	浇铸时		
	呋喃树脂 (重量%)	尿素 (重量%)	pH (25℃)	种类	重量份							
实 施 例	1	97	3	9	—	0	50	0.17	2.88	无刺激臭味	无刺激臭味	无混浊、沉淀
	2	97	3	9	二羟基甲基呋喃	10	50	0.22	3.30	无刺激臭味	无刺激臭味	无混浊、沉淀
	3	97	3	9	间苯二酚	5	50	0.25	3.34	无刺激臭味	无刺激臭味	无混浊、沉淀
	4	98	2	7	—	0	50	0.20	3.12	无刺激臭味	刺激臭味弱	无混浊、沉淀
	5	98	2	7	二羟基甲基呋喃	10	50	0.26	3.27	无刺激臭味	刺激臭味弱	无混浊、沉淀
比 较 例	6	97	3	7	—	0	50	0.20	3.12	无刺激臭味	无刺激臭味	无混浊 有微量沉淀
	1	99.9	0.1	5	—	0	50	0.22	3.19	刺激强	刺激稍强	无混浊、沉淀
2	97	3	5	—	0	0	50	0.23	3.25	无刺激臭味	无刺激臭味	有混浊

表中，固化促进剂以及固化剂的重量份相对于 100 重量份的呋喃树脂组合物的比率。另外，呋喃树脂组合物的 pH 通过氢氧化钾、草酸来调整。

*呋喃树脂：

糠醇	70.5 重量%
糠醇/尿素/甲醛缩聚物	24.5 重量%
水	4.0 重量%
尿素以外的其它成分	1.0 重量%