

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/098642 A1

- (51) 国際特許分類:
B22C 1/22 (2006.01) *B22C 1/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083370
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 17 日(17.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-267661 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青沼 宏明(AONUMA, Hiroaki); 〒4418074 愛知県豊橋市明海町 4-5-1 花王株式会社研究所内 Aichi (JP). 情家 崇志(JOKE, Takashi); 〒4418074 愛知県豊橋市明海町 4-5-1 花王株式会社研究所内 Aichi (JP). 松尾 俊樹(MATSUO, Toshiki); 〒4418074 愛知県豊橋市明海町 4-5-1 花王株式会社研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3-9 新大阪 M T ビル 1 号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING MOLD, METHOD FOR PRODUCING SELF-CURING MOLD, AND KIT FOR FORMING SELF-CURING MOLD

(54) 発明の名称: 鋳型造型用組成物、自硬性鋳型の製造方法、及び自硬性鋳型造型用キット

(57) Abstract: This composition for forming a mold comprises furfural, urea, and 2,6-dihydroxybenzoic acid, and the furfural content is 18.0 to 55.0 mass%. By means of this composition for forming a mold, the mold curing speed can be raised without using an acid having sulfur atoms and the problem of work environment deterioration associated with SO_x can be solved.

(57) 要約: 本発明の鋳型造型用組成物は、フルフラール、尿素、及び 2, 6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記フルフラールの含有量が 18.0 ~ 55.0 質量%である。本発明の鋳型造型用組成物は、硫黄原子を含有する酸を用いることなく鋳型の硬化速度を向上させることができ、SO_xによる作業環境悪化の問題を解決することができる。



WO 2015/098642 A1

明 細 書

発明の名称： 鋳型造型用組成物、自硬性鋳型の製造方法、
及び自硬性鋳型造型用キット

技術分野

[0001] 本発明は、鋳型造型用組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、酸硬化性自硬性鋳型は、珪砂等の耐火性粒子に、酸硬化性樹脂を含有する鋳型造型用粘結剤組成物と、スルホン酸、硫酸、リン酸等を含有する硬化剤組成物とを添加し、これらを混練した後、得られた混練砂を木型等の原型に充填し、酸硬化性樹脂を硬化させて製造される。酸硬化性樹脂には、フラン樹脂やフェノール樹脂等が用いられており、フラン樹脂には、フルフリルアルコール、フルフリルアルコール・尿素ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール・ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール・フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、その他公知の変性フラン樹脂等が用いられている。このような鋳型の製造方法は自由度の高い造型作業が可能であり、また鋳型の熱的性質に優れることから高品質の鋳物が製造できるため、機械部品や建設機械部品、あるいは自動車用部品等の鋳物を鋳造する際に広く使用されている。

[0003] 鋳型の造型、あるいは鋳型を用いて所望の鋳物を鋳造する上で重要な項目として、鋳造時の作業環境の改善が挙げられる。酸硬化性自硬性鋳型には硬化剤として有機スルホン酸、硫酸等の硫黄原子を含有する酸が使用されるため、特に鋳造時における二酸化硫黄等の SO_x やその他成分の熱分解ガスが作業環境を悪化させる恐れがある。そのため、 SO_x の発生を抑制することが望まれている（例えば、特開平 7-185732 号公報、及び特開 2011-140034 号公報）。

[0004] また、水酸基を有する特定の芳香族カルボン酸を用いる鋳型造型用粘結剤組成物により SO_2 ガスの発生を低減する技術や、カルボン酸基を有するオキシカルボン酸を硬化剤として用いる鋳型造型用硬化剤組成物も知られている

(特開 2012-148340 号公報、及び特開平 11-90580 号公報)。

[0005] 更に、本出願人は、フルフラール誘導体と尿素を含有する粘結剤組成物やジヒドロキシ安息香酸とフルフラールを併用した鋳型造型用組成物に関しても特許出願を行っている(特開 2013-223881 号公報、及び特開 2013-240827 号公報)。

発明の概要

[0006] 本発明の鋳型造型用組成物は、フルフラール、尿素、及び 2, 6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記フルフラールの含有量が 18.0~55.0 質量%である。

発明の詳細な説明

[0007] 鋳造時の作業環境を改善するための方法としては、硫黄原子を含有する酸の量を低減させる方法が考えられる。しかし、従来技術では、硫黄原子を含有する酸の量を低減させると鋳型の硬化速度が低下する傾向が顕著になるため、原型から鋳型を抜型するまでに要する時間(抜型時間)が長くなり、鋳型の生産性が低下する。そのため、従来技術では、鋳型の硬化速度の低下を抑制するために硫黄原子を含有する酸を一定量以上用いることから、条件によっては SO_xが発生し、その強い刺激臭により作業環境が著しく悪化する可能性がある。

[0008] 本発明は、硫黄原子を含有する酸を硬化剤成分として用いること無く鋳型の硬化速度を向上させることができ、SO_xによる作業環境悪化の問題を解決することができる鋳型造型用組成物を提供する。

[0009] 本発明の鋳型造型用組成物は、フルフラール、尿素、及び 2, 6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記フルフラールの含有量が 18.0~55.0 質量%である。

[0010] 本発明によれば、硫黄原子を含有する酸を硬化剤成分として用いること無く鋳型の硬化速度を向上させることができ、SO_xによる作業環境悪化の問題を解決することができる鋳型造型用組成物を提供することができる。

[0011] 以下、本発明の一実施形態について説明する。

[0012] 本実施形態の鋳造型用組成物は、フルフラール、尿素、及び2, 6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記フルフラールの含有量が18.0～55.0質量%である鋳造型用組成物である。当該鋳造型用組成物は、硫黄原子を含有する酸を用いることなく鋳型の硬化速度を向上させることができ、SO_xによる作業環境悪化の問題を解決することができるという効果を奏する。このような効果を奏する理由は定かではないが、以下の様に考えられる。

[0013] 前記組成物中のフルフラールはアルデヒド基を有し、アルデヒド基は尿素のアミド基およびフェノール類の芳香環との反応性が高いため、フルフラール、尿素、及び2, 6-ジヒドロキシ安息香酸を同時に用いることで硬化反応過程で三次元架橋反応を起こし、鋳型の硬化速度が飛躍的に向上すると考えられる。さらに、ジヒドロキシ安息香酸の中で2, 6体は異性体中最もpK_aが低く、触媒能が高いため、硬化反応が更に促進されと考えられる。その結果、硫黄原子を含有する酸を用いることなく鋳型の硬化速度を向上させることができ、SO_xによる作業環境悪化の問題も解決することができるという効果を奏する。

[0014] 以下、本実施形態の鋳造型用組成物について説明する。

[0015] <鋳造型用組成物>

[フルフラール]

前記フルフラールは、粘結剤として働く。前記鋳造型用組成物中のフルフラールの含有量は、鋳型の硬化速度向上の観点から、18.0質量%以上であり、20.0質量%以上が好ましく、24.0質量%以上がより好ましい。前記鋳造型用組成物中のフルフラールの含有量は、同様の観点から、55.0質量%以下であり、45.0質量%以下が好ましく、35.0質量%以下がより好ましい。また、前記鋳造型用組成物中のフルフラールの含有量は、同様の観点から、18.0～55.0質量%であり、20.0～45.0質量%が好ましく、24.0～35.0質量%がより好ましい。

[0016] [尿素]

前記鋳型造型用組成物中の尿素有含有量は、鋳型の硬化速度向上の観点から、0.50質量%以上が好ましく、0.90質量%以上がより好ましく、1.50質量%以上が更に好ましい。前記鋳型造型用組成物中の尿素有含有量は、前記鋳型造型用組成物中の尿素有溶解性の観点から、3.33質量%以下が好ましく、2.67質量%以下がより好ましく、2.35質量%以下が更に好ましい。また、前記鋳型造型用組成物中の尿素有含有量は、鋳型の硬化速度向上の観点、及び前記鋳型造型用組成物中の尿素有溶解性の観点から、0.50～3.33質量%が好ましく、0.90～2.67質量%がより好ましく、1.50～2.35質量%が更に好ましい。

[0017] [2, 6-ジヒドロキシ安息香酸]

前記鋳型造型用組成物中の2, 6-ジヒドロキシ安息香酸の含有量は、鋳型の硬化速度向上の観点から、13.3質量%以上が好ましく、15.0質量%以上がより好ましく、16.7質量%以上が更に好ましい。前記鋳型造型用組成物中の2, 6-ジヒドロキシ安息香酸の含有量は、同様の観点から、35.0質量%以下が好ましく、32.5質量%以下がより好ましく、30.0質量%以下が更に好ましい。また、前記鋳型造型用組成物中の2, 6-ジヒドロキシ安息香酸の含有量は、同様の観点から、13.3～35.0質量%が好ましく、15.0～32.5質量%がより好ましく、16.7～30.0質量%が更に好ましい。

[0018] [その他の成分]

[酸硬化性樹脂]

前記鋳型造型用組成物には、粘結剤成分として従来公知の酸硬化性樹脂が含まれていても良い。当該酸硬化性樹脂としては、フルフリルアルコール、フルフリルアルコールの縮合物、フルフリルアルコールとアルデヒド類の縮合物、フルフリルアルコールと尿素とアルデヒド類の縮合物（尿素変性フラン樹脂）、フェノール類とアルデヒド類の縮合物、メラミンとアルデヒド類の縮合物、及び尿素とアルデヒド類の縮合物よりなる群から選ばれる1種か

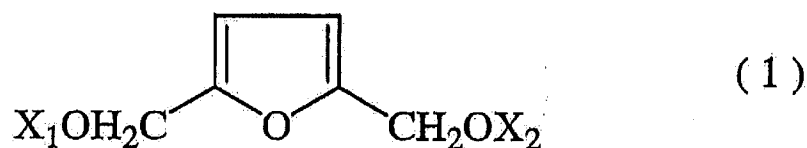
らなるものや、これらの群から選ばれる２種以上の混合物からなるものが例示できる。また、これらの群から選ばれる２種以上の共縮合物からなるものも使用できる。このうち、鋳型の硬化速度向上と鋳型強度向上の観点から、フルフリルアルコール、フルフリルアルコールの縮合物、フェノール類とアルデヒド類の縮合物及びフルフリルアルコールと尿素とアルデヒド類の縮合物から選ばれる１種以上、並びにこれらの共縮合物を使用するのが好ましい。フルフリルアルコールは、非石油資源である植物から製造できるため、地球環境の観点からは、フルフリルアルコールを使用するのが好ましい。

[0019] 前記鋳型造型用組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量は、鋳型強度を向上させる観点から、５．０質量％以上が好ましく、１０．０質量％以上がより好ましい。前記粘結剤組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量は、同様の観点から、３５．０質量％以下が好ましく、３０．０質量％以下がより好ましい。前記鋳型造型用組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量は、同様の観点から、５．０～３５．０質量％が好ましく、１０．０～３０．０質量％がより好ましい。

[0020] [硬化促進剤]

前記鋳型造型用組成物には、鋳型の最終強度を向上させる観点から、硬化促進剤が含まれていても良い。硬化促進剤としては、鋳型の最終強度を向上させる観点から、下記一般式（１）で表される化合物（以下、硬化促進剤（１）という）、フェノール誘導体、芳香族ジアルデヒド、及びタンニン類からなる群より選ばれる１種以上が好ましい。

[0021] [化１]



〔式中、 X_1 及び X_2 は、それぞれ水素原子、 CH_3 又は C_2H_5 の何れかを表す。〕

[0022] 前記鋳型造型用組成物中の硬化促進剤の含有量は、鋳型の最終強度を向上させる観点から、0.2質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましく、1.9質量%以上が更に好ましい。前記鋳型造型用組成物中の硬化促進剤の含有量は、硬化促進剤の溶解性の観点及び鋳型の最終強度を向上させる観点から、35.0質量%以下が好ましく、30.0質量%以下がより好ましく、20.0質量%以下が更に好ましい。

[0023] 前記硬化促進剤(1)としては、2,5-ビスヒドロキシメチルフラン、2,5-ビスメトキシメチルフラン、2,5-ビスエトキシメチルフラン、2-ヒドロキシメチル-5-メトキシメチルフラン、2-ヒドロキシメチル-5-エトキシメチルフラン、2-メトキシメチル-5-エトキシメチルフランが挙げられる。なかでも、鋳型の最終強度を向上させる観点から、2,5-ビスヒドロキシメチルフランを使用するのが好ましい。

[0024] 前記フェノール誘導体としては、例えばレゾルシン、クレゾール、ヒドロキノン、フロログルシノール、メチレンビスフェノール等が挙げられる。なかでも、鋳型の深部硬化性の観点及び鋳型の最終強度を向上させる観点から、レゾルシンが好ましい。

[0025] 前記芳香族ジアルデヒドとしては、テレフタルアルデヒド、フタルアルデヒド及びイソフタルアルデヒド等、並びにそれらの誘導体等が挙げられる。それらの誘導体とは、基本骨格としての2つのホルミル基を有する芳香族化合物の芳香環にアルキル基等の置換基を有する化合物等を意味する。鋳型の最終強度を向上させる観点から、テレフタルアルデヒド及びテレフタルアルデヒドの誘導体が好ましく、テレフタルアルデヒドがより好ましい。

[0026] 前記タンニン類としては、縮合タンニンや加水分解型タンニンが挙げられる。これら縮合タンニンや加水分解型タンニンの例としては、ピロガロール骨格やレゾルシン骨格を持つタンニンが挙げられる。また、これらタンニン類を含有する樹皮抽出物や植物由来の葉、実、種、植物に寄生した虫こぶ等の天然物からの抽出物を添加しても構わない。

[0027] [水]

前記鋳型造型用組成物中には、さらに水が含まれてもよい。例えば、フルフリルアルコールとアルデヒド類の縮合物などの各種縮合物を合成する場合、水溶液状の原料を使用したり縮合水が生成したりするため、縮合物は、通常、水との混合物の形態で得られる。このような縮合物を前記鋳型造型用組成物に使用するにあたり、水は必要に応じて、トッピング等で除去しても構わないが、硬化反応速度を維持できる限り、製造の際にあえて除去する必要はない。また、前記鋳型造型用組成物を取扱いやすい粘度に調整する目的などで、水をさらに添加してもよい。前記鋳型造型用組成物を取扱いやすい粘度に調整する目的で水をさらに添加する場合、前記鋳型造型用組成物中の水の含有量は0.5質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、2.0質量%以上が更に好ましい。ただし、鋳型の硬化速度向上の観点から、前記鋳型造型用組成物中の水の含有量は6.7質量%以下が好ましく、5.3質量%以下がより好ましく、4.0質量%以下が更に好ましい。また、前記鋳型造型用組成物中の水の含有量は、前記粘結剤組成物を取扱いやすい粘度に調整する観点、及び鋳型の硬化速度向上の観点から、0.5～6.7質量%が好ましく、1.5～5.3質量%がより好ましく、2.0～4.0質量%が更に好ましい。

[0028] 前記鋳型造型用組成物中には、更にシランカップリング剤等の添加剤が含まれていてもよい。例えば、前記鋳型造型用組成物中にシランカップリング剤が含まれていると、得られる鋳型の最終強度をより向上させることができるため好ましい。シランカップリング剤としては、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランや、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、

ウレイドシラン、メルカプトシラン、スルフィドシラン、メタクリロキシシラン、アクリロキシシランなどが用いられる。好ましくは、アミノシラン、エポキシシラン、ウレイドシランである。より好ましくはアミノシラン、エポキシシランであり、更に好ましくはエポキシシランである。エポキシシランの中でも、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシランが好ましい。前記鋳型造型用組成物中のシランカップリング剤の含有量は、鋳型の最終強度を向上させる観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.06質量%以上がより好ましい。前記鋳型造型用組成物中のシランカップリング剤の含有量は、同様の観点から、0.67質量%以下が好ましく、0.33質量%以下がより好ましい。前記鋳型造型用組成物中のシランカップリング剤の含有量は、同様の観点から、0.01～0.67質量%が好ましく、0.06～0.33質量%がより好ましい。

[0029] 前記鋳型造型用組成物には、2,6-ジヒドロキシ安息香酸以外の硬化剤成分として、公知の酸性物質が本実施形態の効果を阻害しない程度に含有されても良い。前記酸性物質としては、例えば、リン酸等のリン酸系化合物、あるいは硝酸等の無機酸などの1種又は2種以上の混合物が例示できる。前記鋳型造型用組成物中の前記酸性物質の含有量は、鋳型硬化速度向上の観点から、2.50質量%以上が好ましく、7.0質量%以上がより好ましく、10.0質量%以上が更に好ましい。前記鋳型造型用組成物中の前記酸性物質の含有量は、同様の観点から、30.0質量%以下が好ましく、20.0質量%以下がより好ましく、18.7質量%以下が更に好ましい。また、前記鋳型造型用組成物中の前記酸性物質の含有量は、同様の観点から、2.50～30.0質量%が好ましく、7.0～20.0質量%がより好ましく、10.0～18.7質量%が更に好ましい。

[0030] 更に、前記鋳型造型用組成物には、アルコール類、エーテルアルコール類及びエステル類よりなる群から選ばれる1種以上の溶剤や、2,6-ジヒドロキシ安息香酸以外のカルボン酸類を含有させることができる。これらの中でも、鋳型強度の向上の観点から、アルコール類、エーテルアルコール類が

好ましく、アルコール類がより好ましい。前記鋳型造型用組成物中の前記溶剤の含有量は、鋳型強度向上の観点および硬化剤組成物を溶解させる観点から、7.0質量%以上が好ましく、10.0質量%以上がより好ましく、14.0質量%以上が更に好ましい。前記鋳型造型用組成物中の前記溶剤の含有量は、同様の観点から、28.0質量%以下が好ましく、25.5質量%以下がより好ましく、23.3質量%以下が更に好ましい。また、前記鋳型造型用組成物中の前記溶剤の含有量は、同様の観点から、7.0～28.0質量%が好ましく、10.0～25.5質量%がより好ましく、14.0～23.3質量%が更に好ましい。前記鋳型造型用組成物中の前記カルボン酸類の含有量は、鋳型強度向上の観点から、1.75質量%以上が好ましく、3.50質量%以上がより好ましい。前記鋳型造型用組成物中の前記カルボン酸類の含有量は、同様の観点から、14.0質量%以下が好ましく、11.5質量%以下がより好ましい。また、前記鋳型造型用組成物中の前記カルボン酸類の含有量は、同様の観点から、1.75～14.0質量%が好ましく、3.50～11.5質量%がより好ましい。

[0031] 鋳型強度の向上を図る観点から、前記アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ベンジルアルコールが好ましく、エーテルアルコール類としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルが好ましく、エステル類としては、酢酸ブチル、安息香酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートが好ましい。カルボン酸類としては、鋳型強度向上及び臭気低減の観点から、 pK_a の低い酸が好ましく、シュウ酸、マレイン酸、ピルビン酸、マロン酸、2-フランカルボン酸、フタル酸、フマル酸、乳酸

、クエン酸、リンゴ酸がより好ましく、シュウ酸、マレイン酸が更に好ましい。

[0032] <自硬性鑄型の製造方法>

本実施形態の自硬性鑄型の製造方法は、前記鑄型造型用組成物と耐火性粒子とを混合して鑄型造型用砂組成物を得る混合工程を有する。本実施形態に係る「前記鑄型造型用組成物と耐火性粒子とを混合」するとは、予め調製された前記鑄型造型用組成物と耐火性粒子とを混合するのみならず、前記フルフラール、前記尿素、前記2,6-ジヒドロキシ安息香酸、及び耐火性粒子をそれぞれ順次添加・混合することを含む。

[0033] [耐火性粒子]

前記耐火性粒子としては、珪砂、クロマイト砂、ジルコン砂、オリビン砂、アルミナ砂、ムライト砂、合成ムライト砂等の従来公知のものを使用でき、また、使用済みの耐火性粒子を回収したものや再生処理したものなども使用できる。これらの中でも珪砂を含むことが好ましい。

[0034] 前記製造方法において、前記鑄型造型用組成物の量は適宜設定できるが、鑄型の硬化速度向上の観点から、前記耐火性粒子100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、3.0質量部以下が好ましい。前記製造方法において、前記鑄型造型用組成物の量は、同様の観点から、前記耐火性粒子100質量部に対して、0.5～3.0質量部が好ましい。

[0035] 前記混合工程において、前記鑄型造型用組成物に係る前記フルフラール、前記尿素、及び前記2,6-ジヒドロキシ安息香酸、並びに耐火性粒子を添加・混合する順序に特に限定は無く、予め調製された前記鑄型造型用組成物と耐火性粒子とを混合しても良く、前記フルフラール、前記尿素、前記2,6-ジヒドロキシ安息香酸、及び耐火性粒子をそれぞれ添加・混合しても良いが、保存安定性及び鑄型の生産性の観点から、前記フルフラール及び前記尿素を含有する粘結剤組成物、並びに前記2,6-ジヒドロキシ安息香酸を含有する硬化剤組成物をそれぞれ調製し、耐火性粒子、当該粘結剤組成物、及び当該硬化剤組成物を混合し、鑄型造型用砂組成物を得るのが好ましい。

[0036] 前記耐火性粒子と前記粘結剤組成物と前記硬化剤組成物との比率は適宜設定できるが、鋳型の最終強度を向上させる観点から、前記耐火性粒子 100 質量部に対して、前記粘結剤組成物が 0.5 質量部以上が好ましく、経済性の観点及び鋳物品質向上の観点から、前記耐火性粒子 100 質量部に対して、1.5 質量部以下が好ましい。鋳型の最終強度を向上させる観点から、前記耐火性粒子 100 質量部に対して、前記硬化剤組成物が 0.07 質量部以上が好ましく、経済性の観点及び鋳物品質向上の観点から、前記耐火性粒子 100 質量部に対して、1.0 質量部以下が好ましい。

[0037] [その他の成分]

前記混合工程では、本実施形態の効果を阻害しない程度に酸硬化性樹脂、硬化促進剤、水、シランカップリング剤等の添加剤、酸性物質、溶剤、及びカルボン酸類等を添加しても良い。酸硬化性樹脂、硬化促進剤、水、シランカップリング剤等の添加剤、酸性物質、溶剤、及びカルボン酸類は、前記鋳型造型用組成物と同様のもの及び量を用いることが出来る。

[0038] 前記混合工程において、各原料を混合する方法としては、公知一般の手法を用いることが出来、例えば、バッチミキサーにより各原料を添加して混練する方法や、連続ミキサーに各原料を供給して混練する方法が挙げられる。

[0039] 本実施形態の自硬性鋳型の製造方法において、当該混合工程以外は従来の鋳型の製造プロセスをそのまま利用して鋳型を製造することができる。好ましい自硬性鋳型の製造方法として、前記鋳型造型用組成物と耐火性粒子とを混合して鋳型造型用砂組成物を得る混合工程、及び前記鋳型造型用砂組成物を型枠に詰め、当該鋳型造型用砂組成物を硬化させる硬化工程を有する自硬性鋳型の製造方法が挙げられる。

[0040] <自硬性鋳型造型用キット>

本実施形態の自硬性鋳型造型用キットは、粘結剤組成物と硬化剤組成物とからなる前記鋳型造型用組成物を製造するための自硬性鋳型造型用キットであって、前記粘結剤組成物が、フルフラール及び尿素を含有し、前記硬化剤組成物が、2,6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記粘結剤組成物中の

前記フルフラールの含有量が35.0～90.0質量%である。

[0041] [粘結剤組成物]

前記粘結剤組成物は、フルフラール及び尿素を含有する。

[0042] [フルフラール]

前記粘結剤組成物中のフルフラールの含有量は、鋳型の硬化速度向上の観点から、35.0質量%以上であり、40.0質量%以上が好ましく、42.5質量%以上がより好ましい。粘結剤組成物中のフルフラールの含有量は、同様の観点から、90.0質量%以下であり、70.0質量%以下が好ましく、60.0質量%以下がより好ましい。また、粘結剤組成物中のフルフラールの含有量は、同様の観点から、35.0～90.0質量%であり、40.0～70.0質量%が好ましく、42.5～60.0質量%がより好ましい。

[0043] [尿素]

前記粘結剤組成物中の尿素有量は、鋳型の硬化速度向上の観点から、1.0質量%以上が好ましく、1.3質量%以上がより好ましく、1.6質量%以上が更に好ましい。粘結剤組成物中の尿素有量は、前記鋳型造型用組成物中の尿素有量の溶解性の観点から、5.0質量%以下が好ましく、4.5質量%以下がより好ましく、4.0質量%以下が更に好ましい。また、粘結剤組成物中の尿素有量は、鋳型の硬化速度向上の観点、及び前記鋳型造型用組成物中の尿素有量の溶解性の観点から、1.0～5.0質量%が好ましく、1.3～4.5質量%がより好ましく、1.6～4.0質量%が更に好ましい。

[0044] [その他の成分]

前記粘結剤組成物の残部には、本実施形態の効果を阻害しない程度に酸硬化性樹脂、硬化促進剤、水、シランカップリング剤等の添加剤等が含有されていても良い。前記粘結剤組成物の残部に含有させることができる酸硬化性樹脂、硬化促進剤、シランカップリング剤としては、前記鋳型造型用組成物に使用できる前記酸硬化性樹脂、前記硬化促進剤、前記シランカップリング

剤と同様のものが例示できる。

[0045] 前記粘結剤組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量は、鋳型強度を向上させる観点から、15.0質量%以上が好ましく、25.0質量%以上がより好ましい。前記粘結剤組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量は、同様の観点から、65.0質量%以下が好ましく、45.0質量%以下がより好ましい。前記粘結剤組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量は、同様の観点から、15.0～65.0質量%が好ましく、25.0～55.0質量%がより好ましい。

[0046] 前記粘結剤組成物中の前記硬化促進剤の含有量は、鋳型の最終強度を向上させる観点から、0.5質量%以上が好ましく、1.8質量%以上がより好ましく、3.0質量%以上が更に好ましい。前記粘結剤組成物中の前記硬化促進剤の含有量は、前記硬化促進剤の溶解性の観点及び鋳型の最終強度を向上させる観点から、50.0質量%以下が好ましく、40.0質量%以下がより好ましく、30.0質量%以下が更に好ましい。

[0047] 前記粘結剤組成物中の水の含有量は、前記粘結剤組成物を取扱いやすい粘度に調整する観点から、1.0質量%以上が好ましく、3.0質量%以上がより好ましく、4.0質量%以上が更に好ましい。ただし、鋳型の硬化速度向上の観点から、前記粘結剤組成物中の水の含有量は10.0質量%以下が好ましく、8.0質量%以下がより好ましく、6.0質量%以下が更に好ましい。また、前記粘結剤組成物中の水の含有量は、前記粘結剤組成物を取扱いやすい粘度に調整する観点、及び鋳型の硬化速度向上の観点から、1.0～10.0質量%が好ましく、3.0～8.0質量%がより好ましく、4.0～6.0質量%が更に好ましい。

[0048] 前記粘結剤組成物中のシランカップリング剤の含有量は、鋳型の最終強度を向上させる観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。前記粘結剤組成物中のシランカップリング剤の含有量は、同様の観点から、1.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましい。

[0049] [硬化剤組成物]

前記硬化剤組成物は、2，6－ジヒドロキシ安息香酸を含有する。

[0050] [2，6－ジヒドロキシ安息香酸]

前記硬化剤組成物中の2，6－ジヒドロキシ安息香酸の含有量は、鋳型の硬化速度向上の観点から、40.0質量%以上が好ましく、45.0質量%以上がより好ましい。硬化剤組成物中の2，6－ジヒドロキシ安息香酸の含有量は、同様の観点から、70.0質量%以下が好ましく、65.5質量%以下がより好ましい。また、硬化剤組成物中の2，6－ジヒドロキシ安息香酸の含有量は、同様の観点から、40.0～70.0質量%が好ましく、45.0～65.5質量%がより好ましい。

[0051] [その他の成分]

前記硬化剤組成物には、2，6－ジヒドロキシ安息香酸以外の硬化剤成分として、公知の酸性物質が本実施形態の効果を阻害しない程度に含有されても良い。前記酸性物質としては、前記鋳型造型用組成物に使用できる前記酸性物質が例示できる。

[0052] 前記硬化剤組成物中の前記酸性物質の含有量は、鋳型硬化速度向上の観点から、10.0質量%以上が好ましく、20.0質量%以上がより好ましく、30.0質量%以上が更に好ましい。前記硬化剤組成物中の前記酸性物質の含有量は、同様の観点から、50.0質量%以下が好ましく、45.0質量%以下がより好ましく、40.0質量%以下が更に好ましい。また、前記硬化剤組成物中の前記酸性物質の含有量は、同様の観点から、10.0～50.0質量%が好ましく、20.0～45.0質量%がより好ましく、30.0～40.0質量%が更に好ましい。

[0053] 更に、前記硬化剤組成物には、本実施形態の効果を阻害しない程度にアルコール類、エーテルアルコール類及びエステル類よりなる群から選ばれる1種以上の溶剤や、カルボン酸類を含有させることができる。前記溶剤や、前記カルボン酸類としては、前記鋳型造型用組成物に使用できる前記溶剤や、前記カルボン酸類が例示できる。

[0054] 前記硬化剤組成物中の前記溶剤の含有量は、鋳型強度向上の観点および硬化剤組成物を溶解させる観点から、20.0質量%以上が好ましく、30.0質量%以上がより好ましく、40.0質量%以上が更に好ましい。前記硬化剤組成物中の前記溶剤の含有量は、同様の観点から、60.0質量%以下が好ましく、55.0質量%以下がより好ましく、50.0質量%以下が更に好ましい。また、前記硬化剤組成物中の前記溶剤の含有量は、同様の観点から、20.0～60.0質量%が好ましく、30.0～55.0質量%がより好ましく、40.0～50.0質量%が更に好ましい。前記硬化剤組成物中の前記カルボン酸類の含有量は、鋳型強度向上の観点から、5.0質量%以上が好ましく、10.0質量%以上がより好ましい。前記硬化剤組成物中の前記カルボン酸類の含有量は、同様の観点から、30.0質量%以下が好ましく、25.0質量%以下がより好ましい。また、前記硬化剤組成物中の前記カルボン酸類の含有量は、同様の観点から、5.0～30.0質量%が好ましく、10.0～25.0質量%がより好ましい。

[0055] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の組成物、製造方法、或いは用途を開示する。

[0056] <1>フルフラール、尿素、及び2, 6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記フルフラールの含有量が18.0～55.0質量%である鋳型造型用組成物。

<2>前記鋳型造型用組成物中のフルフラールの含有量が、18.0質量%以上が好ましく、20.0質量%以上がより好ましく、24.0質量%以上が更に好ましく、55.0質量%以下が好ましく、45.0質量%以下がより好ましく、35.0質量%以下が更に好ましく、18.0～55.0質量%が好ましく、20.0～45.0質量%がより好ましく、24.0～35.0質量%が更に好ましい、前記<1>に記載の鋳型造型用組成物。

<3>前記鋳型造型用組成物中の尿素有、0.50質量%以上が好ましく、0.90質量%以上がより好ましく、1.50質量%以上が更に好ましく、3.33質量%以下が好ましく、2.67質量%以下がより好まし

く、2.35質量%以下が更に好ましく、0.50～3.33質量%が好ましく、0.90～2.67質量%がより好ましく、1.50～2.35質量%が更に好ましい、前記<1>又は<2>に記載の鋳型造型用組成物。

<4>前記鋳型造型用組成物中の2,6-ジヒドロキシ安息香酸の含有量が、13.3質量%以上が好ましく、15.0質量%以上がより好ましく、16.7質量%以上が更に好ましく、35.0質量%以下が好ましく、32.5質量%以下がより好ましく、30.0質量%以下が更に好ましく、13.3～35.0質量%が好ましく、15.0～32.5質量%がより好ましく、16.7～30.0質量%が更に好ましい、前記<1>～<3>のいずれかに記載の鋳型造型用組成物。

<5>前記鋳型造型用組成物が、酸硬化性樹脂を含有することが好ましい、前記<1>～<4>のいずれかに記載の鋳型造型用組成物。

<6>前記鋳型造型用組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量が、5.0質量%以上が好ましく、10.0質量%以上がより好ましく、35.0質量%以下が好ましく、30.0質量%以下がより好ましく、5.0～35.0質量%が好ましく、10.0～30.0質量%がより好ましい、前記<5>に記載の鋳型造型用組成物。

<7>更に、硬化促進剤を含有する前記<1>～<6>のいずれかに記載の鋳型造型用組成物。

<8>前記硬化促進剤が、前記一般式(1)で表される硬化促進剤(1)、フェノール誘導体、芳香族ジアルデヒド、及びタンニン類からなる群より選ばれる1種以上である前記<7>の鋳型造型用組成物。

<9>鋳型造型用組成物中の硬化促進剤の含有量が、0.2質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましく、1.9質量%以上が更に好ましく、35.0質量%以下が好ましく、30.0質量%以下がより好ましく、20.0質量%以下が更に好ましく、0.2～35質量%が好ましく、1.0～30.0質量%がより好ましく、1.9～20.0質量%が更に好ましい、前記<7>又は<8>に記載の鋳型造型用組成物。

<10>前記硬化促進剤(1)が、2,5-ビス(ヒドロキシメチル)フラン、2,5-ビス(メトキシメチル)フラン、2,5-ビス(エトキシメチル)フラン、2-ヒドロキシメチル-5-メトキシメチルフラン、2-ヒドロキシメチル-5-エトキシメチルフラン、2-メトキシメチル-5-エトキシメチルフランからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、2,5-ビス(ヒドロキシメチル)フランがより好ましい前記<8>又は<9>に記載の鋳型造型用組成物。

<11>前記芳香族ジアルデヒドが、テレフタルアルデヒド、フタルアルデヒド及びイソフタルアルデヒド等、並びにそれらの誘導体からなる群より選ばれる1種以上が好ましい前記<8>~<10>のいずれかに記載の鋳型造型用組成物。

<12>前記鋳型造型用組成物中の水の含有量が、0.5質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、2.0質量%以上が更に好ましく、6.7質量%以下が好ましく、5.3質量%以下がより好ましく、4.0質量%以下が更に好ましく、0.5~6.7質量%が好ましく、1.5~5.3質量%がより好ましく、2.0~4.0質量%が更に好ましい、前記<1>~<11>のいずれかに記載の鋳型造型用組成物。

<13>更に、シランカップリング剤を含有する、前記<1>~<12>のいずれかに記載の鋳型造型用組成物。

<14>鋳型造型用組成物中のシランカップリング剤の含有量が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.06質量%以上であり、好ましくは0.67質量%以下、より好ましくは0.33質量%以下であり、好ましくは0.01~0.67質量%であり、より、好ましくは0.06~0.33質量%である、前記<13>の鋳型造型用組成物。

<15>前記シランカップリング剤が3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシランが好ましい、前記<13>又は<14>の鋳型造型用組成物。

<16>更に、2,6-ジヒドロキシ安息香酸以外の硬化剤成分として酸性物質を含有し、前記鋳型造型用組成物中の前記酸性物質の含有量が、2.5

0質量%以上が好ましく、7.0質量%以上がより好ましく、10.0質量%以上が更に好ましく、30.0質量%以下が好ましく、20.0質量%以下がより好ましく、18.7質量%以下が更に好ましく、2.50～30.0質量%が好ましく、7.0～20.0質量%がより好ましく、10.0～18.7質量%が更に好ましい、前記<1>～<15>のいずれかに記載の鋳造型用組成物。

<17>更に、溶剤を含有し、前記鋳造型用組成物中の前記溶剤の含有量が、7.0質量%以上が好ましく、10.0質量%以上がより好ましく、14.0質量%以上が更に好ましく、28.0質量%以下が好ましく、25.5質量%以下がより好ましく、23.3質量%以下が更に好ましく、7.0～28.0質量%が好ましく、10.0～25.5質量%がより好ましく、14.0～23.3質量%が更に好ましい、前記<1>～<16>のいずれかに記載の鋳造型用組成物。

<18>更に、2,6-ジヒドロキシ安息香酸以外のカルボン酸類を含有し、前記鋳造型用組成物中の前記カルボン酸類の含有量が、1.75質量%以上が好ましく、3.50質量%以上がより好ましく、14.0質量%以下が好ましく、11.5質量%以下がより好ましく、1.75～14.0質量%が好ましく、3.50～11.5質量%がより好ましい、前記<1>～<17>のいずれかに記載の鋳造型用組成物。

<19>前記<1>～<18>のいずれかに記載の鋳造型用組成物と耐火性粒子とを混合して鋳造型用砂組成物を得る混合工程を有する自硬性鋳型の製造方法。

<20>前記鋳造型用組成物の量が、前記耐火性粒子100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、3.0質量部以下が好ましく、前記耐火性粒子100質量部に対して、0.5～3.0質量部が好ましい、前記<19>に記載の自硬性鋳型の製造方法。

<21>前記混合工程が、前記フルフラール及び前記尿素を含有する粘結剤組成物、並びに前記2,6-ジヒドロキシ安息香酸を含有する硬化剤組成物

をそれぞれ調製し、耐火性粒子、当該粘結剤組成物、及び当該硬化剤組成物を混合し、鋳型造型用砂組成物を得るのが好ましい、前記<19>又は<20>に記載の自硬性鋳型の製造方法。

<22>前記耐火性粒子と前記粘結剤組成物と前記硬化剤組成物との比率が、前記耐火性粒子100質量部に対して、前記粘結剤組成物が0.5質量部以上が好ましく、1.5質量部以下が好ましく、前記硬化剤組成物が、前記耐火性粒子100質量部に対して、0.07質量部以上が好ましく、1.0質量部以下が好ましい、前記<19>～<21>いずれかに記載の自硬性鋳型の製造方法。

<23>前記鋳型造型用組成物と耐火性粒子とを混合して鋳型造型用砂組成物を得る混合工程、及び前記鋳型造型用砂組成物を型枠に詰め、当該鋳型造型用砂組成物を硬化させる硬化工程を有するのが好ましい、前記<19>～<22>いずれかに記載の自硬性鋳型の製造方法。

<24>粘結剤組成物と硬化剤組成物とからなる前記<1>～<18>いずれかに記載の鋳型造型用組成物を製造するための自硬性鋳型造型用キットであって、前記粘結剤組成物が、フルフラール及び尿素を含有し、前記硬化剤組成物が、2,6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記粘結剤組成物中の前記フルフラールの含有量が35.0～90.0質量%である自硬性鋳型造型用キット。

<25>前記粘結剤組成物中のフルフラールの含有量が、35.0質量%以上が好ましく、40.0質量%以上がより好ましく、42.5質量%以上が更に好ましく、90.0質量%以下が好ましく、70.0質量%以下がより好ましく、60.0質量%以下が更に好ましく、35.0～90.0質量%が好ましく、40.0～70.0質量%がより好ましく、42.5～60.0質量%が更に好ましい、前記<24>に記載の自硬性鋳型造型用キット。

<26>前記粘結剤組成物中の尿素の含有量が、1.0質量%以上が好ましく、1.3質量%以上がより好ましく、1.6質量%以上が更に好ましく、5.0質量%以下が好ましく、4.5質量%以下がより好ましく、4.0質

量%以下が更に好ましく、1.0～5.0質量%であり、1.3～4.5質量%が好ましく、1.6～4.0質量%がより好ましい、前記<24>又は<25>に記載の自硬性鋳型造型用キット。

<27>前記粘結剤組成物が、酸硬化性樹脂を含有することが好ましい、前記<24>～<26>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット。

<28>前記粘結剤組成物中の前記酸硬化性樹脂の含有量が、15.0質量%以上が好ましく、25.0質量%以上がより好ましく、65.0質量%以下が好ましく、45.0質量%以下がより好ましく、15.0～65.0質量%が好ましく、25.0～45.0質量%がより好ましい、前記<24>～<27>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット。

<29>前記粘結剤組成物が、更に、硬化促進剤を含有する前記<24>～<28>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット。

<30>前記硬化促進剤が、前記一般式(1)で表される硬化促進剤(1)、フェノール誘導体、芳香族ジアルデヒド、及びタンニン類からなる群より選ばれる1種以上である前記<29>に記載の自硬性鋳型造型用キット。

<31>前記粘結剤組成物中の前記硬化促進剤の含有量が、0.5質量%以上が好ましく、1.8質量%以上がより好ましく、3.0質量%以上が更に好ましく、50.0質量%以下が好ましく、40.0質量%以下がより好ましく、30.0質量%以下が更に好ましい、前記<29>又は<30>に記載の自硬性鋳型造型用キット。

<32>前記粘結剤組成物が、更に、水含有し、前記粘結剤組成物中の水の含有量が、1.0質量%以上が好ましく、3.0質量%以上がより好ましく、4.0質量%以上が更に好ましく、10.0質量%以下が好ましく、8.0質量%以下がより好ましく、6.0質量%以下が更に好ましく、1.0～10.0質量%が好ましく、3.0～8.0質量%がより好ましく、4.0～6.0質量%が更に好ましい、前記<24>～<31>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット。

<33>前記粘結剤組成物が、更に、シランカップリング剤を含有し、前記

粘結剤組成物中のシランカップリング剤の含有量が、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、1.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましい、前記<24>～<32>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット。

<34>前記硬化剤組成物中の2,6-ジヒドロキシ安息香酸の含有量が、40.0質量%以上が好ましく、45.0質量%以上がより好ましく、70.0質量%以下が好ましく、65.5質量%以下がより好ましく、40.0～70.0質量%が好ましく、45.0～65.5質量%がより好ましい、前記<24>～<33>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット。

<35>前記硬化剤組成物が、更に、前記酸性物質を含有し、前記硬化剤組成物中の前記酸性物質の含有量が、10.0質量%以上が好ましく、20.0質量%以上がより好ましく、30.0質量%以上が更に好ましく、50.0質量%以下が好ましく、45.0質量%以下がより好ましく、40.0質量%以下が更に好ましく、10.0～50.0質量%が好ましく、20.0～45.0質量%がより好ましく、30.0～40.0質量%が更に好ましい、前記<24>～<34>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット

<36>前記硬化剤組成物が、更に、溶剤を含有し、記硬化剤組成物中の前記溶剤の含有量が、20.0質量%以上が好ましく、30.0質量%以上がより好ましく、40.0質量%以上が更に好ましく、60.0質量%以下が好ましく、55.0質量%以下がより好ましく、50.0質量%以下が更に好ましく、20.0～60.0質量%が好ましく、30.0～55.0質量%がより好ましく、40.0～50.0質量%が更に好ましい、前記<24>～<35>のいずれかに記載の自硬性鋳型造型用キット。

<37>前記硬化剤組成物が、更に、前記カルボン酸類を含有し、前記硬化剤組成物中の前記カルボン酸類の含有量が、5.0質量%以上が好ましく、10.0質量%以上がより好ましく、30.0質量%以下が好ましく、25.0質量%以下がより好ましく、5.0～30.0質量%が好ましく、10.0～25.0質量%がより好ましい、前記<24>～<36>のいずれか

に記載の自硬性鋳型造型用キット。

実施例

[0057] 以下、本発明を具体的に示す実施例等について説明する。

[0058] <尿素変性フラン樹脂>

三ツ口フラスコにフルフリルアルコール 100 質量部とパラホルムアルデヒド 35 質量部と尿素 13 質量部を混合し、25 質量%水酸化ナトリウム水溶液で pH 9 に調整した。反応混合物を 100℃に昇温後、同温度で 1 時間反応させた。37 質量%塩酸で pH 4.5 に調整し、更に 100℃で 1 時間反応させた。その後、25 質量%水酸化ナトリウム水溶液で pH 7 に調整し、尿素 5 質量部を添加して、100℃で 30 分反応させ、尿素変性フラン樹脂を得た（反応物の中で、未反応フルフリルアルコールおよび水を除いたものを尿素変性フラン樹脂とする）。

[0059] <実施例 1～6、比較例 1～11>

〔鋳型造型用砂組成物の製造例〕

表 1 に示す酸硬化性樹脂、アルデヒド化合物、尿素又はその誘導体、水、シランカップリング剤、酸、及びメタノールを、表 1 に記載の配合で混合し、粘結剤組成物及び硬化剤組成物を得た。25℃、55%RH の条件下で、珪砂（フリーマントル新砂）100 質量部に対し、表 1 に示す各実施例及び比較例に係る硬化剤組成物 0.70 質量部を添加し、次いで表 1 に示す各実施例及び比較例に係る粘結剤組成物 1.00 質量部をそれぞれ添加し、これらを混合して鋳型造型用砂組成物（混練砂）を得た。なお、表 1 中の FFA はフルフリルアルコールを意味し、シランカップリング剤は 3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン〔信越化学工業株式会社製〕を用いた。

[0060] 〔硬化速度と最終強度の測定〕

得られた鋳型造型用砂組成物（混練砂）を直径 50 mm、高さ 50 mm の円柱形状のテストピース枠に充填し、0.5 時間経過した時に抜型を行い、JIS Z 2604-1976 に記載された方法で、テストピースの圧縮強度（MPa）を測定した。また、別途同様に作成したテストピース枠に充

填したものを、0.5時間及び1時間経過した時に抜型を行い、同様の方法で、テストピースの圧縮強度（MPa）を測定した。「0.5時間後の圧縮強度」及び「1時間後の圧縮強度」が高いものほど、硬化速度が速いことを示す。また、別途同様に作成したテストピース枠に充填したものを、2時間経過した時に抜型を行い、その22時間後、すなわち、テストピース枠に充填してから24時間後に同様の方法でテストピースの圧縮強度（24時間後の圧縮強度（MPa））を測定した。当該「24時間後の圧縮強度」が高いほど鋳型の最終強度が高いことを示す。

[0061] 各実施例及び比較例の結果を表1に示す。

[0062]

[表1]

	硬化性樹脂				粘結剤組成物				硬化剤組成物				評価		
	種類	質量%	種類	粘結剤組成物中の質量%	種類	粘結剤組成物中の質量%	種類	粘結剤組成物中の質量%	種類	粘結剤組成物中の質量%	種類	粘結剤組成物中の質量%	0.5 hr [MPa]	1.0hr [MPa]	24hr [MPa]
実施例1	FFA	10.99 (6.46)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	60.00 (47.06)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	1.21	1.36
実施例2	FFA	20.99 (12.35)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	70.00 (41.18)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	1.25	1.43
実施例3	FFA	22.92 (13.48)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	70.00 (41.18)	尿素	1.93 (1.14)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	1.29	2.06
実施例4	FFA	30.99 (18.23)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	60.00 (35.28)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	1.32	1.56
実施例5	FFA	40.99 (24.11)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	50.00 (29.41)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	1.50	1.82
実施例6	FFA	50.99 (29.99)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	40.00 (23.53)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.56	1.87
比較例1	FFA	24.95 (14.62)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	70.00 (41.18)	—	0.00 (0.00)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.00	0.00
比較例2	FFA	19.31 (11.36)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	70.00 (41.18)	エチレン尿素	5.54 (3.26)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.00	0.00
比較例3	FFA	60.99 (35.88)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	30.00 (17.65)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.00	2.10
比較例4	FFA	59.31 (34.89)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	30.00 (17.65)	エチレン尿素	5.54 (3.26)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.00	0.12
比較例5	FFA	20.99 (12.35)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	70.00 (41.18)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	42.00 (17.29)	58.00 (23.88)	0.00	0.00
比較例6	FFA	20.99 (12.35)	—	0.00 (0.00)	7MPaール	70.00 (41.18)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	48.00 (18.76)	52.00 (21.41)	0.00	0.55
比較例7	FFA	20.99 (12.35)	—	0.00 (0.00)	ペンタフルビド	70.00 (41.18)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.15	0.43
比較例8	FFA	80.99 (47.64)	—	0.00 (0.00)	ペンタフルビド	10.00 (5.88)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.00	2.49
比較例9	FFA	10.55 (6.21)	尿素変性フッ樹脂	14.30 (8.41)	5-ヒドロキシフルビド	70.00 (41.18)	—	0.00 (0.00)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	68.00 (28.00)	32.00 (13.18)	0.00	1.07
比較例10	FFA	20.99 (12.35)	—	0.00 (0.00)	5-ヒドロキシフルビド	70.00 (41.18)	尿素	3.86 (2.27)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	68.00 (28.00)	32.00 (13.18)	0.00	0.86
比較例11	FFA	10.55 (6.21)	尿素変性フッ樹脂	14.30 (8.41)	5-ヒドロキシフルビド	70.00 (41.18)	—	0.00 (0.00)	5.00 (2.94)	0.15 (0.09)	2,6-ジヒドロキシ安息香酸	55.00 (22.65)	45.00 (18.53)	0.38	1.32

1) 各欄の上部の数値は粘結剤組成物中の質量%を表し、下部の()内の数値は結晶型用組成物中の質量%を表す。

請求の範囲

- [請求項1] フルフラール、尿素、及び2，6－ジヒドロキシ安息香酸を含有し、前記フルフラールの含有量が18.0～55.0質量%である鋳造型用組成物。
- [請求項2] 前記尿素有含有量が0.5～3.33質量%である請求項1に記載の鋳造型用組成物。
- [請求項3] 前記2，6－ジヒドロキシ安息香酸の含有量が13.3～35.0質量%である請求項1又は2に記載の鋳造型用組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の鋳造型用組成物と耐火性粒子とを混合して鋳造型用砂組成物を得る混合工程を有する自硬性鋳型の製造方法。
- [請求項5] 粘結剤組成物と硬化剤組成物とからなる請求項1～3のいずれか1項に記載の鋳造型用組成物を製造するための自硬性鋳造型用キットであって、
前記粘結剤組成物が、フルフラール及び尿素を含有し、
前記硬化剤組成物が、2，6－ジヒドロキシ安息香酸を含有し、
前記粘結剤組成物中の前記フルフラールの含有量が35.0～90.0質量%である自硬性鋳造型用キット。
- [請求項6] 前記粘結剤組成物中の前記尿素有含有量が1.0～5.0質量%である請求項5に記載の自硬性鋳造型用キット。
- [請求項7] 前記硬化剤組成物中の前記2，6－ジヒドロキシ安息香酸の含有量が40.0～70.0質量%である請求項5又は6に記載の自硬性鋳造型用キット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22C1/22(2006.01)i, B22C1/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22C1/00-B22C1/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/161426 A1 (Kao Corp.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraphs [0040] to [0055] & JP 2013-240827 A	1-7
A	WO 2012/090940 A1 (Kao Corp.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraphs [0041] to [0049] & JP 2012-148340 A & CN 103237614 A & KR 10-2013-0087598 A	1-7
A	JP 2013-223881 A (Kao Corp.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraphs [0036] to [0060] & WO 2013/141186 A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March 2015 (02.03.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22C1/22(2006.01)i, B22C1/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22C1/00-B22C1/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/161426 A1（花王株式会社）2013.10.31, [0040]-[0055] & JP 2013-240827 A	1-7
A	WO 2012/090940 A1（花王株式会社）2012.07.05, [0041]-[0049] & JP 2012-148340 A & CN 103237614 A & KR 10-2013-0087598 A	1-7
A	JP 2013-223881 A（花王株式会社）2013.10.31, [0036]-[0060] & WO 2013/141186 A1	1-7

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

酒井 英夫

4 E

9 6 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5