(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102015152 B
(45)授权公告日 2013.06.05

(21)申请号 200980115284.6
(22)申请日 2009.04.27
(30)优先权数据
2008-118940 2008.04.30 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.10.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2009/058654 2009.04.27
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/133959 JA 2009.11.05
(73)专利权人 花王株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 伊奈由光 仲井茂夫 松尾俊树
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 张楠 陈建全
(51)Int.Cl.
B22C 1/10(2006.01)
B22C 1/00(2006.01)
B22C 1/22(2006.01)
B22C 9/02(2006.01)

(56)对比文件
JP 3114516 B2,2000.12.04, 全文.
CN 1229372 A,1999.09.22, 全文.
CN 1155856 A,1997.07.30, 全文.
CN 1929937 A,2007.03.14, 说明书第17页第4行至第19页表3,说明书第3页第5-6段.
CN 1247487 A,2000.03.15, 权利要求5,实施例33,第3页第20-21行,第3页第5行.

审查员 佟林松

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

铸型的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种铸型的制造方法,在使用球形度为0.95以上且以Al_2O_3作为主成分的球状型砂的再生型砂、和含有酸固化性树脂的粘合剂以及固化剂(I)制造铸型时,作为固化剂(I)和用于获得再生型砂的铸型的制造中使用的固化剂(II)中的至少一个,使用含有有机磺酸、并且该固化剂中的硫酸含量为5重量%以下、磷酸含量为5重量%以下的固化剂。

CN 102015152 B

1. 一种铸型的制造方法，其使用了再生型砂、含有酸固化性树脂的粘合剂（I）以及固化剂（I），其中，

所述再生型砂是由下述铸型得到的以 Al_2O_3 作为主成分的再生型砂，所述铸型是使用球形度为 0.95 以上的球状型砂（A）、含有酸固化性树脂的粘合剂（II）和固化剂（II）制造而成的，所述再生型砂的烧失量为 0.5 重量％以下，

所述固化剂（I）含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下，

所述固化剂（II）含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下。

2. 根据权利要求 1 所述的铸型的制造方法，其中，所述再生型砂由使用铸型原料组合物制造而成的铸型得到，所述铸型原料组合物含有球形度为 0.95 以上的球状型砂（A）、含有酸固化性树脂的粘合剂（II）和固化剂（II），相对于所述球状型砂（A）100 重量份，铸型原料组合物中的硫酸和磷酸的含量分别为 0.01 重量份以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的铸型的制造方法，其中，每 1g 所述再生型砂的用下述测定法测得的铝元素的洗脱量为 50μg 以下，铝元素的洗脱量的测定方法是：在烧杯中称取 25g 再生型砂，添加 0.1N-HCl 水溶液 50ml，然后搅拌 15 分钟；在静置 5 分钟之后，用滤纸过滤上清液，通过 ICP 分析法即电感耦合等离子体发射光谱法对滤液中的铝元素量进行定量，算出每 1g 再生型砂的铝元素洗脱量。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的铸型的制造方法，其中，所述再生型砂进一步含有 SiO_2。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的铸型的制造方法，其中，有机磺酸是选自二甲苯磺酸、甲苯磺酸、乙基苯磺酸以及甲磺酸中的至少一种磺酸。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的铸型的制造方法，其中，所述粘合剂（I）和 / 或所述粘合剂（II）含有酸固化性呋喃树脂作为酸固化性树脂，而且还含有多元酚化合物。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的铸型的制造方法，其中，每 1g 所述再生型砂的用下述测定法测得的铝元素的洗脱量为 100μg 以下，铝元素的洗脱量的测定方法是：在烧杯中称取 25g 再生型砂，添加 0.1N-HCl 水溶液 50ml，然后搅拌 15 分钟；在静置 5 分钟之后，用滤纸过滤上清液，通过 ICP 分析法即电感耦合等离子体发射光谱法对滤液中的铝元素量进行定量，算出每 1g 再生型砂的铝元素洗脱量。

8. 一种铸型的制造方法，其使用了再生型砂、含有酸固化性树脂的粘合剂（I）以及固化剂（I），其中，

所述再生型砂是由下述铸型得到的以 Al_2O_3 作为主成分的再生型砂，所述铸型是使用球形度为 0.95 以上的球状型砂（A）、含有酸固化性树脂的粘合剂（II）和固化剂（II）制造而成的，所述再生型砂的烧失量为 0.5 重量％以下，

所述固化剂（I）含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下，

所述固化剂（II）含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下，

其中，每 1g 所述再生型砂的用下述测定法测得的铝元素的洗脱量为 50μg 以下，铝元素的洗脱量的测定方法是：在烧杯中称取 25g 再生型砂，添加 0.1N-HCl 水溶液 50ml，然后

搅拌 15 分钟 ;在静置 5 分钟之后,用滤纸过滤上清液,通过 ICP 分析法即电感耦合等离子体发射光谱法对滤液中的铝元素量进行定量,算出每 1g 再生型砂的铝元素洗脱量。

9. 根据权利要求 8 所述的铸型的制造方法,其中,所述再生型砂由使用铸型原料组合物制造而成的铸型得到,所述铸型原料组合物含有球形度为 0.95 以上的球状型砂(A)、含有酸固化性树脂的粘合剂(II)和固化剂(II),相对于所述球状型砂(A)100 重量份,铸型原料组合物中的硫酸和磷酸的含量分别为 0.01 重量份以下。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的铸型的制造方法,其中,所述再生型砂进一步含有 SiO_2。

11. 根据权利要求 8 或 9 所述的铸型的制造方法,其中,有机磺酸是选自二甲苯磺酸、甲苯磺酸、乙基苯磺酸以及甲磺酸中的至少一种磺酸。

12. 根据权利要求 8 或 9 所述的铸型的制造方法,其中,所述粘合剂(I)和 / 或所述粘合剂(II)含有酸固化性呋喃树脂作为酸固化性树脂,而且还含有多元酚化合物。

13. 根据权利要求 8 或 9 所述的铸型的制造方法,其中,每 1g 所述再生型砂的用下述测定法测得的铝元素的洗脱量为 100μg 以下,铝元素的洗脱量的测定方法是 :在烧杯中称取 25g 再生型砂,添加 0.1N-HCl 水溶液 50ml,然后搅拌 15 分钟 ;在静置 5 分钟之后,用滤纸过滤上清液,通过 ICP 分析法即电感耦合等离子体发射光谱法对滤液中的铝元素量进行定量,算出每 1g 再生型砂的铝元素洗脱量。

铸型的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用了再生型砂的铸型的制造方法。

背景技术

[0002] 为了弥补用于铸型的成型的型砂（耐火性粒状材料）中大量使用的硅砂、锆砂、铬铁矿、橄榄石等的缺点，近年来研究了人工制造的型砂的使用。其中有高铝红柱石系和氧化铝系型砂所代表的以 Al_2O_3 作为主成分的型砂。它具有高耐火性、低热膨胀性、高耐破碎性、是球状等良好的特性。因此其需求年年增加，在采用了使用酸固化性呋喃树脂的铸型成型工艺即呋喃自固性工艺的领域中，尝试其使用的例子不断增加。这种在以 Al_2O_3 作为主成分的型砂中使用酸固化性树脂的技术已广为人知，已知有几个课题。

[0003] 在 JP-A 9-47840 中，在成型大型或复杂的铸型时，在通过调整使得混炼砂开始固化前的时间变长来成型的情况下，即在所谓可用时间（也称为适用期或可作业时间，pot life）较长的情况下，针对铸型强度下降的课题，公开了一种铸型成型用组合物，其中，固化剂中以磷酸和有机磺酸作为必须成分，磷酸的含量为 10 ～ 85 重量%，有机磺酸的含量为 5 ～ 70 重量%。

[0004] 另外，在 JP-A 2006-247716 中，针对减少铸型中的硫原子含有率的课题，公开了一种制造铸型的方法：相对于用火焰熔融法制造的球状型砂 100 重量份，以特定比例分别添加含有呋喃树脂的粘结剂组合物和固化剂组合物，并通过使上述呋喃树脂固化而制造铸型，上述固化剂组合物中的以［硫原子含量 /（磷原子含量 + 硫原子含量）］表示的磷原子与硫原子的重量比例为 0 ～ 0.7。

[0005] 另外，在 JP-A 57-58948 中记载了：在使用再生型砂获得呋喃铸型时，使用对甲苯磺酸或二甲苯磺酸作为含有氮的呋喃树脂的固化催化剂。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种铸型的制造方法，其使用了再生型砂、含有酸固化性树脂的粘合剂 (I) 以及固化剂 (I)，其中，

[0007] 所述再生型砂是由下述铸型得到的以 Al_2O_3 作为主成分的再生型砂，所述铸型是使用球形度为 0.95 以上的球状型砂 (A)、含有酸固化性树脂的粘合剂 (II) 和固化剂 (II) 制造而成的，

[0008] 所述固化剂 (I) 和固化剂 (II) 中的至少之一含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量%以下，磷酸含量为 5 重量%以下。

[0009] 另外，本发明包含上述制造方法，其中，固化剂 (II) 含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量%以下，磷酸含量为 5 重量%以下。即，本发明涉及一种铸型的制造方法，其使用了再生型砂、含有酸固化性树脂的粘合剂 (I) 以及固化剂 (I)，其中，

[0010] 所述再生型砂是由下述铸型得到的以 Al_2O_3 作为主成分的再生型砂，所述铸型是使用球形度为 0.95 以上的型砂 (A)、含有酸固化性树脂的粘合剂 (II) 和固化剂 (II) 制造

而成的，

[0011] 所述固化剂（II）含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下。

[0012] 换言之，本发明的铸型的制造方法是包含使用再生型砂制造铸型的工序的铸型的制造方法，再生型砂是由使用以下成分制造而成的铸型得到的，所述成分是：(1) 以 Al_2O_3 作为主成分的球形度为 0.95 以上的球状型砂、(2) 含有酸固化性树脂的粘合剂、(3) 含有有机磺酸、并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下、磷酸含量为 5 重量％以下的固化剂。

具体实施方式

[0013] 型砂在成型铸型并铸造后可再利用，当型砂是硅砂时，以呋喃粘合剂为代表的酸固化性粘合剂中的反复使用的再生型砂与新砂相比，具有固化速度快的特征，因而优选使用。

[0014] 但是，型砂中如果是以 Al_2O_3 作为主成分的球状型砂，当再次用酸固化性树脂将使用了酸固化性粘合剂后的再生型砂固化时，存在铸型的固化速度下降的课题。特别是在为了将再生型砂的残存树脂分控制得较少而进行强烈的再生处理的情况，或铸型与铸件的重量比［铸型／金属溶液（重量比）］即砂金属比在较低的情况等情况下，该课题显著地显现出来。另外，对于通过火焰熔融法或雾化法而得到的球形度高、型砂本身的表面平滑的人工陶瓷型砂 来说，由于可以减少树脂添加量，所以是优选的，但另一方面，由于固化剂的添加量也降低，所以上述课题更加显著。在 JP-A 9-47840、JP-A2006-247716 和 JP-A 57-58948 中没有提到有关这种球状型砂的再生型砂的问题。

[0015] 另外，在 JP-A 9-47840 中对于固化剂中的低含量磷酸和球形度为 0.95 以上的球状型砂也都没有提及。此外，在 JP-A 2006-247716 中，磷酸的使用量为固化剂中的 30 重量％以上。另外，在 JP-A 57-58948 中也没有提到以 Al_2O_3 作为主成分的型砂。而且也没有提到上述的固化速度的下降。

[0016] 本发明提供一种在使用球状型砂的再生型砂制造铸型时能够抑制固化速度的下降的制造方法。

[0017] 另外，本发明还要解决如下问题：在使用球状型砂的再生型砂制造铸型时，对于固化速度下降的再生型砂来说，如果增加固化剂浓度即固化剂中的硫元素含量（S％），则不能取得充分的可用时间，最终强度下降。

[0018] 根据本发明，可以抑制使用再生型砂制造铸型时的固化速度的下降，可以获得良好的铸型强度、尤其是初期的铸型强度，其中所述再生型砂是由使用了球状型砂的铸型得到的以 Al_2O_3 作为主成分的再生型砂。

[0019] 人工高铝红柱石和氧化铝系型砂所代表的以 Al_2O_3 作为主成分的球状型砂具有高耐火性、低热膨胀性、高耐破碎性等各种良好的特性，所以对能够抑制其再生型砂的固化速度的下降是有用的，例如关系着铸件品质的提高以及型砂的再生利用率提高所带来的成本降低等效果。

[0020] 另外，根据本发明，对于固化速度下降的再生型砂来说，即使增加固化剂浓度即固化剂中的硫元素含量（S％），也能够充分取得作为直到固化为止的时间的可用时间，可以得到最终强度优良的铸型。

[0021] 固化剂中的硫酸和磷酸与型砂的 Al 反应，生成碱性盐。碱性盐会降低粘合剂中的酸固化性呋喃树脂的固化速度。本发明将解决该问题。此外，有机磺酸可减少上述的碱性盐的生成。

[0022] 本发明中，固化剂 (I) 和固化剂 (II) 中的至少之一含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下。即本发明在使用新砂的情况下，从能够抑制使用了下次的再生型砂时的固化速度的下降的观点出发，优选固化剂 (I)，在使用再生型砂的情况下，从能够抑制固化速度的下降的观点出发，优选固化剂 (II)。此外，本发明包含上述制 造方法，其中，固化剂 (I) 含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下。进而，本发明包含上述制造方法，其中，从在反复使用再生型砂的情况下能够抑制固化速度的下降的观点出发，优选固化剂 (I) 和固化剂 (II) 双方都含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下。

[0023] 下面，对固化剂 (II) 含有有机磺酸、并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下、磷酸含量为 5 重量％以下的本发明的一个形态进行详述。

[0024] 本形态中使用的上述再生型砂是由下述铸型得到的以 Al_2O_3 作为主成分的再生型砂，所述铸型是使用球形度为 0.95 以上的球状型砂 (A)、含有酸固化性树脂的粘合剂 (II) 和固化剂 (II) 制造而成的。其中，固化剂 (II) 含有有机磺酸，并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下，磷酸含量为 5 重量％以下。有关固化剂 (II)，硫酸是指用化学式 H_2SO_4 表示的物质，磷酸是指五氧化二磷水合而形成的酸的总称，可以列举出偏磷酸、焦磷酸、正磷酸、磷酸、一缩二磷酸、三磷酸、四磷酸等。

[0025] 固化剂 (II) 中，有机磺酸的含量优选为 5 ～ 100 重量％，更优选为 15 ～ 100 重量％。

[0026] 另外，固化剂 (II) 中，除有机磺酸以外，还可以并用硫酸或磷酸等固化剂，但从再生型砂使用中的铸型的固化速度维持和强度提高的观点出发，固化剂 (II) 中的硫酸的含量为 5 重量％以下，优选为 1 重量％以下，更优选实质上为 0 重量％。另外，从同样的观点出发，固化剂 (II) 中的磷酸的含量为 5 重量％以下，优选为 1 重量％以下，更优选实质上为 0 重量％。所谓“实质上”，是指也可以含有杂质程度的量。

[0027] 固化剂 (II) 中有时含有来自有机磺酸和硫酸以外的硫 (S) 元素，但从再生型砂使用中的铸型的固化速度维持和强度提高的观点出发，固化剂 (II) 中所含的全部 S 元素量中所占的来自有机磺酸的 S 元素量的比例优选为 80 重量％以上，更优选为 90 重量％以上，进一步优选实质上为 100 重量％。并且，从同样的观点出发，固化剂 (II) 中的全部 S 元素量中所占的来自硫酸的 S 元素量的比例优选为 10 重量％以下，更优选为 6 重量％以下，进一步优选实质上为 0 重量％。此外，固化剂 (II) 中所含的磷 (P) 元素量优选为 1 重量％以下，更优选实质上为 0 重量％。所谓“实质上”，是指也可以含有杂 质程度的量。

[0028] 作为固化剂 (I) 或固化剂 (II) 中使用的有机磺酸，可以列举出甲磺酸、乙磺酸、乙基苯磺酸等烷基苯磺酸；苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸等链烷或芳基磺酸；苯酚磺酸等，但从成本等的观点出发，优选选自二甲苯磺酸、甲苯磺酸、乙基苯磺酸以及甲磺酸中的至少一种磺酸，更优选选自二甲苯磺酸、甲苯磺酸以及甲磺酸中的至少一种磺酸。

[0029] 有机磺酸可以含有制造时生成的异构体。例如，以二甲苯磺酸为例，可以包括间二

甲苯 -4- 磺酸、间二甲苯 -2- 磺酸、邻二甲苯 -4- 磺酸、邻二甲苯 -2- 磺酸、对二甲苯 -2- 磺酸或作为杂质的间二甲苯 -2,4- 二磺酸、间二甲苯 -2,6- 二磺酸等二磺酸等。上述磺酸的种类可以用 NMR 鉴定。

[0030] 固化剂 (I) 或固化剂 (II) 中，还可以添加有机磺酸以外的公知的酸性物质而使用。作为酸性物质，例如可以含有羧酸等有机酸、硝酸等无机物等中的一种或二种以上的混合物，但硫酸和磷酸的量要受限制。

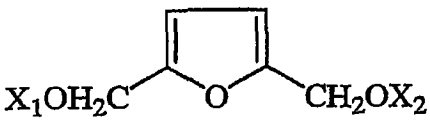
[0031] 固化剂 (I) 或固化剂 (II) 中还可以含有其它的水或醇等稀释溶剂。作为稀释溶剂中使用的溶剂，从成本等的观点出发，优选水、甲醇、乙醇、异丙醇。

[0032] 本发明中，在上述的一个形态中，通过使用来自使用减少了硫酸量和磷酸量的特定的固化剂 (II) 制造而成的铸型的再生型砂，则对于以 Al_2O_3 作为主成分的球状型砂的再生型砂来说，可以抑制再生时的硬化速度的下降。其详细理由并不清楚，但推测是，硫酸和磷酸因铸造时的热而与以 Al_2O_3 作为主成分的型砂的表面的 Al_2O_3 反应，生成某种固化阻碍物质，它会影响下次的再生型砂的造型。

[0033] 另外，固化剂 (I) 或固化剂 (II) 与含有酸固化性树脂的粘合剂 (I) 或粘合剂 (II) 一起使用。作为酸固化性树脂，可以列举出酸固化性呋喃树脂、酸固化性酚醛树脂。作为酸固化性呋喃树脂，使用以往公知的树脂，它们可以单独或混合后作为粘合剂使用。作为酸固化性呋喃树脂的具体例子，可以使用糠醇、糠醇聚合物或糠醇 / 醛类缩聚物。进而可以使用与酚类 / 醛类缩聚物、三聚氰胺 / 醛类缩聚物、尿素 / 醛类缩聚物等糠醇的混合物或共缩合物。此外，使上述缩聚物中的二种以上进一步共缩合而得到的共缩合物也可以作为酸固化性呋喃树脂使用。作为与糠醇等缩聚的醛类，可以使用甲醛、乙二 醛、糠醛等以往公知的醛化合物。此外，当使用酚类 / 醛类缩聚物时，作为酚类，可以单独或混合使用苯酚、间苯二酚、双酚 A、双酚 F 等以往公知的酚化合物。另外，也可以与公知的改性剂一起使用。

[0034] 当含有酸固化性呋喃树脂作为酸固化性树脂时，从进一步提高铸型强度的观点出发，粘合剂 (I) 或粘合剂 (II) 优选含有下述通式 (1) 表示的化合物中的一种或二种以上。

[0035]



(1)

[0036] (式中，X_1 和 X_2 表示氢原子、CH_3 或 C_2H_5 中的任一种。)

[0037] 作为通式 (1) 的化合物，可以列举出 2,5- 双羟基甲基呋喃、2,5- 双甲氧基甲基呋喃、2,5- 双乙氧基甲基呋喃、2- 羟基甲基 -5- 甲氧基甲基呋喃、2- 羟基甲基 -5- 乙氧基甲基呋喃、2- 甲氧基甲基 -5- 乙氧基甲基呋喃，它们可以单独或混合使用。特别是优选使用 2,5- 双羟基甲基呋喃。

[0038] 通式 (1) 表示化合物在粘合剂 (I) 或粘合剂 (II) 中的含量例如为 0.5 ～ 63.0 重量%，优选为 1.8 ～ 50.0 重量%，更优选为 2.5 ～ 50.0 重量%，进一步优选为 5.0 ～ 40.0 重量%，更进一步优选为 7.0 ～ 40.0 重量%。通式 (1) 表示的化合物的量为 0.5 重量% 以上时，容易获得因含有通式 (1) 表示的化合物而带来的铸型强度的提高效果，此外，通式 (1) 表示的化合物的量为 63.0 重量% 以下时，通式 (1) 表示的化合物可迅速溶解于酸固化性树脂中，容易防止粘合剂中产生沉淀。

[0039] 另外，当含有酸固化性呋喃树脂作为酸固化性树脂时，从提高固化速度的观点出

发，粘合剂 (I) 或粘合剂 (II) 优选含有多元酚化合物。作为多元酚化合物，可以使用合成或天然的多元酚化合物。可以列举出例如儿茶酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、间苯三酚等合成品以及具有由它们衍生的骨架的合成多元酚化合物；丹宁、木质素、儿茶素等天然多元酚化合物以及具有由它们衍生的骨架的合成多元酚化合物等。另外，多元酚化合物在粘合剂 (I) 或粘合剂 (II) 中的含量优选为 0.1 ～ 40 重量%，更优选为 0.1 ～ 20 重量%，进一步优选为 3 ～ 10 重量%。多元酚化合物的含量为上述范围时，在酸固化性树脂中多元酚化合物不会产生沉淀而良好地溶解，因而优选。

[0040] 另外，在使用粘合剂 (I) 或粘合剂 (II) 制造铸型时，为了进一步提高 铸型强度，也可以添加硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂，可以使用例如 γ-(2- 氨基）氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ- 氨基丙基三甲氧基硅烷、γ- 氨基丙基三乙氧基硅烷、γ- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等。此外，要在混炼砂中添加硅烷偶联剂时，可以将硅烷偶联剂添加于粘合剂 (II) 中或固化剂 (II) 中，然后将粘合剂 (II) 或固化剂 (II) 添加、混炼于球状型砂 (A) 中，也可以将硅烷偶联剂直接添加、混炼于球状型砂 (A) 中。此外，可以将硅烷偶联剂添加于粘合剂 (I) 中或固化剂 (I) 中，然后添加、混炼于再生型砂中，也可以将硅烷偶联剂直接添加、混炼于再生型砂中。

[0041] 本发明中使用的球状型砂 (A) 的球形度越高，则获得同一强度的添加量越是能够降低，其结果是固化剂添加量也可以降低。本发明要解决的课题即再生型砂的固化速度的下降在固化剂 (I) 的添加量低的情况下表现特别显著。因此，本发明中使用的球状型砂 (A) 的球形度为 0.95 以上，优选为 0.98 以上，更优选为 0.99 以上。

[0042] 本发明中，由于使用球状型砂作为再生型砂，所以原来的球状型砂的球形度要在 1000℃加热处理 1 小时、并除去砂表面的残留有机成分后测定。

[0043] 球状型砂 (A) 的球形度如下求出：通过光学显微镜或数字示波器（例如 Keyence 公司制、VH-8000 型）得到该粒子的图像（照片），将得到的图像进行图像分析，从而求出该粒子的粒子投影截面的面积和该截面的周长，然后，计算 [面积与粒子投影截面的面积 (mm^2) 相同的正圆的圆周长 (mm)]/[粒子投影截面的周长 (mm)]，对任意 50 个球状型砂粒子各自得到的值进行平均，从而求出球状型砂 (A) 的球形度。

[0044] 另外，从减少造型时的粘合剂的使用量（再生效率的提高）和铸型强度的观点出发，球状型砂 (A) 的平均粒径 (mm) 优选为 0.05 ～ 1.5mm。从提高球状型砂的再生效率的观点出发，上述平均粒径优选为 0.075 ～ 1.5mm，另一方面，从提高铸型强度的观点出发，优选为 0.05 ～ 1mm。从提高再生效率和铸型强度这两者的观点出发，上述平均粒径更优选为 0.075 ～ 0.5mm，进一步优选为 0.075 ～ 0.35mm。

[0045] 上述平均粒径可以如下求出。即，来自于球状型砂粒子的粒子投影截面的球形度等于 1 时，测定直径 (mm)，另一方面，球形度＜ 1 时，测定无规取向的球状型砂粒子的长轴径 (mm) 和短轴径 (mm)，求出（长轴径 + 短轴 径）/2，将任意的 100 个球状型砂粒子各自得到的值进行平均作为平均粒径 (mm)。长轴径和短轴径如下定义。使粒子在平面上稳定，用 2 条平行线将该粒子在平面上的投影像夹住时，将该平行线的间隔最小时的粒子的宽度称作短轴径，另一方面，将用垂直于该平行线的方向的 2 条平行线夹住粒子时的距离称作长轴径。

[0046] 另外，球状型砂粒子的长轴径和短轴径可以如下求出：通过光学显微镜或数字示

波器（例如 Keyence 公司制、VH-8000 型）得到该粒子的图像（照片），将得到的图像进行图像分析，从而求出上述长轴径和短轴径。

[0047] 球状型砂 (A) 是以 Al_2O_3 作为主成分的型砂，优选含有 20 ～ 100 重量%、更优选含有 40 ～ 100 重量%的 Al_2O_3，从提高本发明的效果的观点出发，优选含有 60 ～ 100 重量%的 Al_2O_3，更优选含有 80 ～ 100 重量%的 Al_2O_3。另外，从砂的制造的容易性和减少所得到的铸型的热膨胀的观点出发，优选含有 SiO_2，且优选含有 40 ～ 5 重量%、更优选含有 40 ～ 15 重量%的 SiO_2。当球状型砂 (A) 含有 Al_2O_3 和 SiO_2 时，Al_2O_3/SiO_2 的重量比优选为 1 ～ 15，更优选为 1.2 ～ 12，进一步优选为 1.5 ～ 9。因此，本发明中，再生型砂可以进一步含有 SiO_2。

[0048] 作为球状型砂，由于球形度高，砂本身表面的凹凸少，因而优选为通过能够减少树脂添加量的火焰熔融法得到的球状型砂或通过雾化法而得到的基于熔融造粒法的球状型砂。这些型砂中，固化剂添加量也可以减少，但另一方面，再生型砂性状的恶化导致的固化速度下降有变显著的倾向。但是，根据本发明，能够充分解决上述的通过火焰熔融法得到的球状型砂或通过雾化法而得到的基于熔融造粒法的球状型砂中的课题。因此，作为优选的球状型砂 (A)，可以列举出例如 JP-A2004-202577 中记载的通过火焰熔融法制造的球状的人工陶瓷型砂、通过雾化法得到的基于熔融造粒法的陶瓷人工型砂（例如商品名：山川产业株式会社制的エスパール L、H、S ;KINSEI MATEC 制的 Green beads ;COSMO 制的 ARUSANDO)，更优选通过火焰熔融法制造的球状型砂。

[0049] 使用以上的球状型砂 (A)、含有酸固化性树脂的粘合剂 (II) 和固化剂 (II) 来成型铸型时，按照常规方法，例如，首先相对于球状型砂 100 份（重量基准，以下相同）混合 0.2 ～ 3 份的固化剂 (II)，然后混合含有 0.5 ～ 5 份 相当量的酸固化性呋喃树脂的粘合剂 (II)，然后进行成型。

[0050] 由铸型获得再生型砂的方法可以根据公知的方法（例如“铸型造型法”、第 4 版、社团法人日本铸造技术协会、1996 年 11 月 18 日、第 327 ～ 330 页），使用通常的干式（机械磨损）或焙烧式的再生方法，但用干式（机械磨损）进行再生的方法由于收率高，经济性良好，因而优选。

[0051] 在为了将再生型砂的残存树脂成分以低水平进行控制而强烈地进行机械磨损那样的干式再生处理的情况、或进行焙烧式再生处理的情况下，本发明特别有效。

[0052] 从维持铸型的固化速度和提高强度的观点出发，再生型砂的每 1g 砂的用下述测定法测得的铝元素的洗脱量优选为 50μg 以下，更优选为 40μg 以下，进一步优选为 30μg 以下。

[0053] （铝元素的洗脱量的测定方法）

[0054] 在烧杯中称取 25g 再生型砂，添加 0.1N-HCl 水溶液 50ml，然后搅拌 15 分钟。在静置 5 分钟之后，用滤纸过滤上清液，通过 ICP 分析法（电感耦合等离子体发射光谱法）对滤液中的铝元素量进行定量，算出每 1g 再生型砂的铝元素洗脱量。

[0055] 另外，该铝洗脱量可以在球状型砂 (A) 的再生中，通过调整机械再生的强度（处理段数、处理时间、再生机的转速等），或改变焙烧再生条件（温度、时间）或造型条件（砂金属比、固化剂添加量）来进行调整。例如，砂金属比如果低，则铸型暴露于高温的部分变得更多，所以硫酸和磷酸与砂中的铝反应，铝洗脱量增多。另外在固化剂添加量多的情况下，

由于硫酸和磷酸相对于砂的量较多，所以铝洗脱量增多。

[0056] 另外，从防止铸件缺陷的观点出发，再生型砂的烧失量（也称为灼烧减量）越少越良好，烧失量优选为 3 重量％以下、更优选为 2 重量％以下、进一步优选为 1 重量％以下、更进一步优选为 0.5 重量％以下时，本发明的效果显著。烧失量是用重量百分率来表示型砂中残存的除吸附水分、层间水分以外的热分解的物质的质量变化比例，本发明中是指按照日本铸造技术协会标准“JACT 试验法 S-2”中规定的“型砂的灼烧损失试验法”测定得到的值。

[0057] 进而，当烧失量为 0.6 ～ 3 重量％时，从能够制造初期强度优良即可抑制固化速度的下降的铸型的观点出发，每 1g 再生型砂的用上述测定法测得的铝 元素的洗脱量优选为 100μg 以下，更优选为 90μg 以下，进一步优选为 80μg 以下，更进一步优选为 70μg 以下。

[0058] 本发明中，使用具有上述的特定经历的再生型砂、含有酸固化性树脂的粘合剂 (I) 和固化剂 (I) 来制造铸型。

[0059] 粘合剂 (I) 可以与上述粘合剂 (II) 相同，也可以不同，优选的形态是粘合剂 (I) 与粘合剂 (II) 相同。粘合剂 (I) 优选含有酸固化性呋喃树脂作为酸固化性树脂，此时，优选含有上述通式 (1) 表示的化合物中的一种或二种以上和 / 或多元酚化合物。另外，固化剂 (I) 可以与上述固化剂 (II) 相同，也可以不同，但从反复使用再生型砂的观点出发，优选使用满足上述固化剂 (II) 的优选形态的固化剂。

[0060] 即，固化剂 (I) 中，有机磺酸的含量优选为 5 ～ 100 重量％，更优选为 15 ～ 100 重量％。

[0061] 另外，固化剂 (I) 中，除有机磺酸以外，还可以并用硫酸或磷酸等固化剂，但从再生型砂使用中的铸型的固化速度维持和强度提高的观点出发，固化剂 (I) 中的硫酸的含量为 5 重量％以下，优选为 1 重量％以下，更优选实质上为 0 重量％。另外，从同样的观点出发，固化剂 (I) 中的磷酸的含量为 5 重量％以下，优选为 1 重量％以下，更优选实质上为 0 重量％。所谓“实质上”，是指也可以含有杂质程度的量。

[0062] 固化剂 (I) 中有时含有来自除有机磺酸和硫酸以外的硫 (S) 元素，但从再生型砂使用中的铸型的固化速度维持和强度提高的观点出发，固化剂 (I) 中所含的全部 S 元素量中所占的来自有机磺酸的 S 元素量的比例优选为 80 重量％以上，更优选为 90 重量％以上，进一步优选实质上为 100 重量％。并且，从同样的观点出发，固化剂 (I) 中的全部 S 元素量中所占的来自硫酸的 S 元素量的比例优选为 10 重量％以下，更优选为 6 重量％以下，进一步优选实质上为 0 重量％。此外，固化剂 (I) 中所含的磷 (P) 元素量优选为 1 重量％以下，更优选实质上为 0 重量％。所谓“实质上”，是指也可以含有杂质程度的量。

[0063] 使用再生型砂、粘合剂 (I) 和固化剂 (I) 制造铸型时，例如，可以首先相对于再生型砂 100 份（重量基准，以下相同）混合 0.2 ～ 3 份的固化剂 (I)，然后混合含有 0.5 ～ 5 份相当量的酸固化性呋喃树脂的粘合剂 (I)，然后进行成型。从加快固化速度的观点出发，优选为在先添加粘合剂 (I) 之后添加固化剂 (I) 的方法。另外，可以将以上得到的混合砂用于全部铸型，也可以仅用于需要的部分。例如，可以用作面砂，而背砂使用由一般使用的硅砂构成的砂。此外，在铸型造型时，还可以使用例如用于促进固化的添加剂等公知的添加剂。

[0064] 固化剂 (I) 和固化剂 (II) 中的有机磺酸、硫酸和磷酸的含量可以通过电位差滴定、元素分析和 / 或 NMR 来鉴定。

[0065] 从能够抑制下次的再生型砂的固化速度的下降的观点出发，相对于再生型砂 100 重量份，固化剂 (I) 或固化剂 (II) 的添加量优选为 0.1 ～ 1 重量份，更优选为 0.1 ～ 0.7 重量份，进一步优选为 0.2 ～ 0.5 重量份。

[0066] 在铸件造型时，砂金属比 (铸型 / 金属溶液的重量比) 优选为 0.5 ～ 4。

[0067] 如上所述地得到混炼砂后，将其填充于砂箱中，在常温下放置规定时间，则酸固化性呋喃树脂固化而可以得到铸型主体。

[0068] 本发明发现，将球形度为 0.95 以上的以 Al_2O_3 作为主成分的型砂反复造型、再生后使用时，在再生条件相同的情况下，其由来的铸型在特定条件下被制造时对于下次的新铸型的制造中的固化速度下降的抑制会产生良好的影响。本发明可以作为型砂的反复使用方法来实施，该方法是将球形度为 0.95 以上的以 Al_2O_3 作为主成分的型砂反复用于铸型的制造和来自该铸型的再生型砂的制造中的方法，其使用下述成分来制造上述铸型，所述成分是 :(1) 球形度为 0.95 以上的以 Al_2O_3 作为主成分的型砂、(2) 含有酸固化性树脂的粘合剂、(3) 含有有机磺酸、并且该固化剂中的硫酸含量为 5 重量％以下、磷酸含量为 5 重量％以下的固化剂。

[0069] 以上的说明是针对本发明的优选的铸型的制造方法的说明，但其它方法也可以适当采用。例如，在以上的说明中，混炼砂的制作、混炼砂的填充和粘合剂的固化是在常温 (气氛温度) 下进行，但也可以一边加热一边进行。即，从能够提高初期强度，确保可用时间的观点出发，铸型的制造优选在 30℃以上，更优选在 35 ～ 60℃、进一步优选在 35 ～ 50℃下进行。该温度可以是在进行来自再生型砂的混炼砂的制作、混炼砂的填充和粘合剂 (I) 的固化中的至少任一个时的温度，但其效果是在混炼后、填充时更为显著。另外，也可以使用加热固化型的呋喃温芯盒法 (furan warm box)。本发明的铸型的制 造方法可以广泛用于各种铸型的制造。

[0070] 对于以 Al_2O_3 作为主成分的球状型砂来说，在将使用了酸固化性粘合剂后的再生型砂再次用酸固化性树脂进行固化时，还存在以下课题。

[0071] 即，在夏天那样的高温条件下，由于铸型的冲模时间缩短，所以在通过增加固化剂添加量或增加固化剂中的 S％而提高铸型初期强度来造型铸型时，与使用硅砂的再生型砂的情况相比，粘合剂的可用时间缩短，结果是最终铸型强度下降。如果使用利用了本发明的含有有机磺酸、且硫酸和磷酸含量较少的固化剂的再生型砂，则由于对树脂的固化带来不良影响的铝盐的生成较少，所以在提高上述的高温下的铸型初期强度来造型铸型时的可用时间的下降可以得到防止，从而可以提高最终铸型强度。从上述观点出发，固化剂 (II) 也优选为本发明的含有有机磺酸、且硫酸和磷酸含量较少的固化剂。

[0072] 实施例

[0073] 下面的实施例是对本发明的实施进行描述。实施例是用来对本发明的例子进行描述，并不用于限定本发明。

[0074] < 实验例 1>

[0075] 实验例 1-1

[0076] 相对于球形度为 0.99、Al_2O_3/SiO_2 比 (重量比) ＝ 1.9、SiO_2 和 Al_2O_3 的总量为 94

重量%（除此以外还含有 TiO_2 :2.9 重量%、Fe_2O_3 :1.3 重量%以及微量的 CaO、MgO、Na_2O、K_2O）的球状人工型砂 100 重量份，加入由对甲苯磺酸 61 重量%（S 元素含量为 11.3 重量%）的水溶液构成的固化剂［固化剂（II）］0.24 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂（Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402）［粘合剂（II）］0.6 重量份，制作试验铸型，然后铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 2 的铸件。用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂。使用日本铸造株式会社制的 Hybrid Sand Master HSM1115，在转速为 2600rpm、处理时间为 30 分钟、处理量为 80kg 的条件下对该回收砂进行型砂的机械再生，得到再生型砂。

[0077] 使用得到的再生型砂测定铝元素洗脱量，另外，在 25℃、55% RH 的条件下，相对于砂 100 重量份加入由对甲苯磺酸 61 重量%（S 元素含量为 11.3 重量%）的水溶液（硫酸含量为 0 重量%、磷酸含量为 0 重量%）构成的固化 剂［固化剂（I）］0.28 重量份，然后添加、混炼上述的呋喃树脂［粘合剂（I）］0.7 重量份，之后立即制作直径为 50mm、高为 50mm 的圆筒形试样，测定 0.5 小时后、1 小时后和 24 小时后的压缩强度。结果示于表 1 中。

[0078] 实验例 1-2

[0079] 将实验例 1-1 的回收砂在 500℃焙烧 1 小时，得到焙烧再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0080] 实验例 1-3

[0081] 作为固化剂（II），使用由硫酸 35 重量%（S 元素含量为 11.4 重量%）的水溶液构成的固化剂，除此以外，与实验例 1-1 同样地进行造型、浇铸、型砂的机械再生，得到再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0082] 实验例 1-4

[0083] 作为回收砂，使用实验例 1-3 中得到的回收砂，除此以外，与实验例 1-2 同样地得到焙烧再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0084] 实验例 1-5

[0085] 相对于实验例 1-1 的球状人工型砂 100 重量份，加入由硫酸 2 重量%（S 元素含量为 0.7 重量%）和二甲苯磺酸 64 重量%（S 元素含量为 11.0 重量%）的水溶液构成的固化剂［固化剂（II）］0.24 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂（Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402）［粘合剂（II）］0.6 重量份，从而制作试验铸型。在该铸型中铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 2 的铸件，并用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂，然后与实验例 1-1 同样地使用日本铸造株式会社制的 Hybrid Sand Master 进行再生。接着在其再生型砂中加入上述树脂和固化剂，将铸型的制作、铸造、回收、再生的循环反复进行 5 次，使用第 5 次的再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0086] 实验例 1-6

[0087] 作为固化剂（II），使用由甲磺酸 34 重量%（S 元素含量为 11.3 重量%）的水溶液构成的固化剂，除此以外，与实验例 1-1 同样地进行造型、浇铸、 型砂的机械再生，得到再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0088] 实验例 1-7

[0089] 将实验例 1-6 的回收砂在 500℃焙烧 1 小时，得到焙烧再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0090] 实验例 1-8

[0091] 在实验例 1-1 的球状人工型砂 100 重量份中，加入由二甲苯磺酸 66 重量％ (S 元素含量为 11.3 重量％) 的水溶液构成的固化剂 [固化剂 (II)]0.24 重量份，然后添加、混炼由多元酚化合物 (株式会社 Koshii Wood Solutions 制、Acacia mangium GKA-100 的甲醇萃取物)10 重量份和呋喃树脂 (Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402)90 重量份构成的溶液 [粘合剂 (II)]0.6 重量份，制作试验铸型，然后铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 2 的铸件。用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂。与实验例 1-1 同样地使用日本铸造株式会社制的 Hybrid Sand Master 将该回收砂进行机械再生，得到再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0092] 实验例 1-9

[0093] 使用实验例 1-8 中得到的再生型砂在 25℃、55％ RH 的条件下，相对于砂 100 重量份加入由对甲苯磺酸 61 重量％ (S 元素含量为 11.3 重量％) 的水溶液构成的固化剂 [固化剂 (I)]0.28 重量份，然后添加、混炼由多元酚化合物 (株式会社 Koshii Wood Solutions 制、Acacia mangium GKA-100 的甲醇萃取物)10 重量份和呋喃树脂 (Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402)90 重量份构成的溶液 [粘合剂 (I)]0.7 重量份，之后立即制作直径为 50mm、高为 50mm 的圆筒形试样，与实施例 1-1 同样地测定 0.5 小时后、1 小时后和 24 小时后的压缩强度。结果示于表 1 中。

[0094] 实验例 1-10

[0095] 作为固化剂 (II)，使用由硫酸 9.4 重量％ (S 元素含量为 3.1 重量％) 和二甲苯磺酸 50 重量％ (S 元素含量为 8.6 重量％) 的水溶液 (硫酸含量为 9.4 重量％、磷酸含量为 0 重量％) 构成的固化剂，除此以外，与实验例 1-5 同样， 将铸型的制作、铸造、回收、再生的循环反复进行 5 次，使用第 5 次的再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0096] 实验例 1-11

[0097] 作为固化剂 (II)，使用由硫酸 2.5 重量％ (S 元素含量为 1.0 重量％)、磷酸 55 重量％ (P 元素含量为 17 重量％) 和二甲苯磺酸 16 重量％ (S 元素含量为 2.8 重量％) 的水溶液构成的固化剂，除此以外，与实验例 1-1 同样地进行造型、浇铸、型砂的机械再生，得到再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0098] 实验例 1-12

[0099] 作为固化剂 (II)，使用由磷酸 5.5 重量％ (P 元素含量为 1.7 重量％) 和二甲苯磺酸 50 重量％ (S 元素含量为 8.6 重量％) 的水溶液构成的固化剂，除此以外，与实验例 1-1 同样地进行造型、浇铸、型砂的机械再生，得到再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 1 中。

[0100] 参考例 1

[0101] 在 25℃、55％ RH 的条件下，相对于实验例 1-1 的球状人工型砂 (新砂)100 重量

份，作为固化剂添加、混炼由对甲苯磺酸61重量％的水溶液(S元素含量为11.3重量％)构成的固化剂[固化剂(II)]0.28重量份，然后添加呋喃树脂(Kao-Quaker株式会社制、Kao Lightner EF-5402)[粘合剂(II)]0.7重量份，之后立即制作直径为50mm、高为50mm的圆筒形试样，测定0.5小时后、1小时后和24小时后的压缩强度。另外，本例中使用的球状人工型砂(新砂)的铝元素洗脱量也与实施例1-1同样地测定。结果示于表1中。表中，利用固化剂(II)进行造型时硫酸、磷酸量(重量％)是通过计算来表示使用固化剂(II)进行造型而得到的铸型中的硫酸、磷酸量(重量％)。

[0102]

表 1

		固化剂（II）中的含量（重量%）					利用固化剂（II）进行造型时硫酸、磷酸量（重量%）		再生型砂		压缩强度（MPa）		
		有机磺酸			硫酸	磷酸	硫酸	磷酸	烧失量（LOI）（重量%）	铝洗脱量（μg/g）	0.5 小时后	1 小时后	24 小时后
		对甲苯磺酸	二甲苯磺酸	甲磺酸									
实验例	1-1	61	0	0	0	0	0	0	0.14	34	0.68	1.78	7.74
	1-2	61	0	0	0	0	0	0	0.00	28	1.13	2.53	7.29
	1-3	0	0	0	35	0	0.084	0	0.27	86	0.24	0.85	4.48
	1-4	0	0	0	35	0	0.084	0	0.03	82	0.27	1.09	7.00
	1-5	0	64	0	2	0	0.005	0	0.23	40	0.60	1.70	6.40
	1-6	0	0	34	0	0	0	0	0.12	22	1.20	2.54	7.50
	1-7	0	0	34	0	0	0	0	0.00	21	1.23	2.60	7.80
	1-8	0	66	0	0	0	0	0	0.20	24	1.30	2.65	7.80
	1-9	0	66	0	0	0	0	0	0.20	24	1.50	2.85	7.90
	1-10	0	50	0	9.4	0	0.023	0	0.25	90	0.10	0.50	3.90
	1-11	0	16	0	2.5	55	0.006	0.132	0.39	60	0.19	0.73	7.31
	1-12	0	50	0	0	5.5	0	0.012	0.30	55	0.22	0.82	7.52
参考例 1		-	-	-	-	-			0.00	12	1.45	2.95	7.98

[0103] 与使用了新砂的参考例 1 比较，实验例 1-1、1-2、1-5 ～ 1-9 中的初期强度（0.5 小时后和 1 小时后）的下降得到了抑制。即，如实验例 1-1、1-2、1-5 ～ 1-9 所示，通过使用利

用了含有有机磺酸且硫酸和磷酸含量较少的固化剂(II)的再生型砂，可以提供初期强度优良即固化速度的下降得到了抑制的铸型的制造方法。

[0104] <实验例 2>

[0105] 实验例 2-1

[0106] 相对于实验例 1-1 记载的球状人工型砂 100 重量份，加入由硫酸 8 重量％(S 元素含量为 2.6 重量％)和磷酸 75 重量％(P 元素含量为 23 重量％)的水溶液构成的固化剂 [固化剂(II)]0.24 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂(Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402)[粘合剂(II)]0.6 重量份，制作试验铸型，然后铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 5 的铸件，并用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂。使用日本铸造株式会社制的旋转旧砂再生装置 M 型在转速为 2290rpm、3t/ 分钟的条件下将该回收砂进行 4 次处理，从而进行型砂的机械再生。接着在该再生型砂中加入上述树脂和固化剂，将铸型的造型、铸造、回收、再生的循环反复进行 5 次，使用第 5 次的再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 2 中。

[0107] 实验例 2-2

[0108] 作为固化剂(II)，使用由对甲苯磺酸 61 重量％ (S 元素含量为 11.3 重量％) 的水溶液构成的固化剂，除此以外，与实验例 2-1 同样地进行回收砂的再生，将铸型的造型、铸造、回收、再生的循环反复进行 5 次，使用第 5 次的再生型砂，用与实验例 2-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 2 中。

[0109] 实验例 2-3

[0110] 相对于实验例 1-1 记载的球状人工型砂 100 重量份，加入由二甲苯磺酸 33 重量％ (S 元素含量为 5.7 重量％)的水溶液构成的固化剂 [固化剂(II)]0.24 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂(Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402)[粘合剂(II)]0.8 重量份，制作试验铸型，然后铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 4 的铸件，并用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂。使用日本铸造株式会社制的旋转旧砂再生装置将该回收砂进行 1 次处理，从而进行型砂的机械再生。接着在该再生型砂中加入上述树脂和固化剂，将铸型的造型、铸造、回收、再生的循环反复进行 5 次，使用第 5 次的再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 2 中。

[0111] 实验例 2-4

[0112] 作为固化剂 (II)，使用由硫酸 18 重量％ (S 元素含量为 5.9 重量％) 的水溶液构成的固化剂，除此以外，与实验例 2-3 同样地得到再生型砂。使用第 5 次的再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 2 中。

[0113]

表 2

		固化剂（II）中的含量（重量%）				利用固化剂（II）进行造型时硫酸、磷酸量（重量%）		再生型砂		压缩强度（MPa）		
		有机磺酸		硫酸	磷酸	硫酸	磷酸	烧失量（LOI）（重量%）	铝洗脱量（μg/g）	0.5 小时后	1 小时后	24 小时后
		对甲苯磺酸	二甲苯磺酸									
实验例	2-1	0	0	8	75	0.019	0.18	0.34	60	0.27	1.00	7.30
	2-2	61	0	0	0	0	0	0.35	26	1.20	2.50	7.50
	2-3	0	33	0	0	0	0	2.00	30	1.40	2.60	6.00
	2-4	0	0	18	0	0.043	0	1.80	70	0.30	1.20	5.20

[0114] 如实验例 2-2、2-3 所示，当使用含有有机磺酸、且硫酸和磷酸含量较少的固化剂(II)时，即使对反复进行了使用、再生的再生型砂来说，也能够提供初期强度优良即固化速度的下降得到了抑制的铸型的制造方法。

[0115] <实验例 3>

[0116] 实验例 3-1

[0117] 使用实验例 1-1 中得到的再生型砂，在 25℃、55% RH 的条件下相对于砂 100 重量份，加入由二甲苯磺酸 63 重量%、硫酸 2 重量%（S 元素含量为 11.5 重量%）的水溶液（硫酸含量为 2 重量%、磷酸含量为 0 重量%）构成的固化剂［固化剂（I）］0.28 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂（Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402）［粘合剂（I）］0.7 重量份，之后立即制作直径为 50mm、高为 50mm 的圆筒形试样，测定 0.5 小时后、1 小时后和 24 小时后的压缩强度。结果示于表 3 中。

[0118] 实验例 3-2

[0119] 除了使用实验例 1-3 中得到的再生型砂以外，用实验例 3-1 中的记载相同的方法评价固化行为。结果示于表 3 中。

[0120] 表 3

[0121]

		压缩强度（MPa）		
		0.5 小时后	1 小时后	24 小时后
实验例	3-1	0.68	1.62	6.49
	3-2	0.41	1.04	5.56

[0122] 实验例 3-1 与实验例 3-2 相比，初期强度（0.5 小时后和 1 小时后）的下降得到了抑制。通过使用利用了含有磺酸、且硫酸和磷酸含量较少的固化剂（II）的再生型砂，可以提供初期强度优良即固化速度的下降得到了抑制的铸型的制造方法。

[0123] <实验例 4>

[0124] 实验例 4-1

[0125] 相对于球形度为 0.93、Al_2O_3/SiO_2 比（重量比）＝1.6、SiO_2 和 Al_2O_3 的总量为 98 重量%的球状人工型砂 100 重量份，加入由对甲苯磺酸 61 重量%（S 元素含量为 11.3 重量%）的水溶液构成的固化剂［固化剂（II）］0.24 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂（Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402）［粘合剂（II）］0.6 重量份，制作试验铸型，然后铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 2 的铸件。用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂。在 500℃焙烧该回收砂 1 小时，得到焙烧新型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 4 中。

[0126] 实验例 4-2

[0127] 相对于实验例 4-1 的球状人工型砂 100 重量份，加入由硫酸 3.7 重量%（S 元素含量为 1.2 重量%）、磷酸 57 重量%（P 元素含量为 18 重量%）和二甲苯磺酸 19 重量%（S 元素含量为 3.3 重量%）的水溶液构成的固化剂 0.28 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂（Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5501）［粘合剂（II）］0.7 重量份，从而制作试验铸型。在该铸型中铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 4 的铸件，并用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂，然后使用日本铸造株式会社制的旋转旧砂再生装置 M 型在转速为 2290rpm、3t/ 分钟的条件下将该回收砂进行 1 次处理，从而进行型砂的机械再生。接着在该再生型砂中加入上述树脂和固化剂，将铸型的制作、铸造、回收、再生的循环反复进行 6 次，使用第 6 次的再生型砂，用与实验例 1-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表

4 中。

[0128]

表 4

		固化剂（II）中的含量（重量%）					利用固化剂（II）进行造型时硫酸、磷酸量（重量%）		再生型砂		压缩强度（MPa）		
		有机磺酸			硫酸	磷酸	硫酸	磷酸	烧失量（LOI）(重量%)	铝洗脱量（μg/g）	0.5 小时后	1 小时后	24 小时后
		对甲苯磺酸	二甲苯磺酸	甲磺酸									
实验例	4-1	61	0	0	0	0	0	0	0	124	0	0	1.10
	4-2	0	19	0	3.7	57	0.01	0.16	2.23	260	0.01	0.16	3.38

[0129] <实验例 5>

[0130] 实验例 5-1

[0131] 相对于实验例 1-1 的球状人工型砂 100 重量份，加入由二甲苯磺酸 65 重量％ (S 元素含量为 11.7 重量％) 的水溶液构成的固化剂 [固化剂 (II)]0.28 重量份，然后添加、混炼呋喃树脂 (Kao-Quaker 株式会社制、Kao Lightner EF-5402)[粘合剂 (II)]0.7 重量份，从而制作试验铸型。在该铸型中铸造铸型 / 金属溶液的重量比为 2 的铸件，并用破碎机将回收的砂粉碎而制成回收砂，然后与实验例 1-1 同样地使用日本铸造株式会社制的 Hybrid Sand Master 进行再生。接着在该再生型砂中加入上述树脂和固化剂，将铸型的制作、铸造、回收、再生的循环反复进行 5 次，得到第 5 次的再生型砂。

[0132] 使用得到的再生型砂测定铝元素洗脱量，另外，在 25℃、55％ RH 的条件下相对于砂 100 重量份，加入由二甲苯磺酸 65 重量％ (S 元素含量为 11.7 重量％) 的水溶液 (硫酸含量为 0 重量％、磷酸含量为 0 重量％) 构成的固化剂 [固化剂 (I)]0.28 重量份，然后添加、混炼上述的呋喃树脂 [粘合剂 (I)]0.7 重量份，之后立即制作直径为 50mm、高为 50mm 的圆筒形试样，测定 0.5 小时后、1 小时后和 24 小时后的压缩强度。结果示于表 5 中。

[0133] 实验例 5-2

[0134] 作为固化剂 (II)，使用由硫酸 9.4 重量％ (S 元素含量为 3.1 重量％) 和二甲苯磺酸 50 重量％ (S 元素含量为 8.6 重量％) 的水溶液 (硫酸含量为 9.4 重量％、磷酸含量为 0 重量％) 构成的固化剂，除此以外，与实验例 5-1 同样地进行造型、浇铸、型砂的机械再生，得到再生型砂，用与实验例 5-1 中的记载相同的方法评价铝元素洗脱量和固化行为。结果示于表 5 中。

[0135] 表 5

[0136]

		固化剂（II）中的含量（重量%）					再生型砂		压缩强度（MPa）		
		有机磺酸			硫酸	磷酸	烧失量（LOI）(重量%)	铝洗脱量 (μg/g)	0.5 小时后	1 小时后	24 小时后
		对甲苯磺酸	二甲苯磺酸	甲磺酸							
实验例	5-1	0	65	0	0	0	0.7	66	0.63	1.40	4.15
	5-2	0	50	0	9.4	0	0.9	122	0.17	0.84	4.11

[0137] 实验例 5-2 中初期强度下降，但实验例 5-1 中初期强度 (0.5 小时后和 1 小时后) 的下降得到了抑制。即，如实验例 5-1 所示，通过使用利用了含有有机磺酸、且硫酸和磷酸含量较少的固化剂 (II) 的再生型砂，即使在 LOI 较高的区域也可以提供初期强度优良即固化速度的下降得到了抑制的铸型的制造方法。

[0138] <实验例 6>

[0139] 实验例 6-1

[0140] 使用实验例 5-1 中得到的再生型砂，在 35℃、55％ RH 的条件下相对于砂 100 重量份，使用由二甲苯磺酸 44 重量％ (S 元素含量为 7.6 重量％) 的水溶液 (硫酸含量为 0 重量％、磷酸含量为 0 重量％) 构成的固化剂 [固化剂 (I)]，除此以外，用与实验例 5-1 同样的方法确认固化行为。结果示于表 6 中。

[0141] 实验例 6-2

[0142] 作为固化剂 (I)，使用由二甲苯磺酸 55 重量％ (S 元素含量为 9.5 重量％) 的水溶液 (硫酸含量为 0 重量％、磷酸含量为 0 重量％) 构成的固化剂 [固化剂 (I)]，除此以外，用与实验例 6-1 同样的方法确认固化行为。结果示于表 6 中。

[0143] 实验例 6-3

[0144] 使用实验例 5-2 中得到的再生型砂，在 35℃、55％ RH 的条件下相对于砂 100 重量份，使用由硫酸 7.2 重量％ (S 元素含量为 2.4 重量％) 和二甲苯磺酸 41 重量％ (S 元素含量为 7.1 重量％) 的水溶液 (硫酸含量为 7.2 重量％、磷酸含量为 0 重量％) 构成的固化剂 [固化剂 (I)]，除此以外，用与实验例 5-2 同样的方法确认固化行为。结果示于表 6 中。

[0145] 实验例 6-4

[0146] 作为固化剂 (I)，使用由硫酸 8.1 重量％ (S 元素含量为 2.6 重量％) 和二甲苯磺酸 51 重量％ (S 元素含量为 8.8 重量％) 的水溶液 (硫酸含量为 8.1 重量％、磷酸含量为 0 重量％) 构成的固化剂 [固化剂 (I)]，除此以外，用与实验例 6-3 同样的方法确认固化行为。结果示于表 6 中。

[0147] 表 6

[0148]

		固化剂 (I) 中的含量 (重量％)					压缩强度 (MPa)		
		有机磺酸			硫酸	磷酸	0.5 小时后	1 小时后	24 小时后
		对甲苯磺酸	二甲苯磺酸	甲磺酸					
实验例	6-1	0	44	0	0	0	0.02	0.33	3.00
	6-2	0	55	0	0	0	0.68	1.44	3.53
	6-3	0	41	0	7.2	0	0.32	0.79	2.84
	6-4	0	51	0	8.1	0	0.75	1.42	2.55

[0149] 高温条件下，在实验例 6-3 中，由于铸型的冲模时间的缩短，如果像实验例 6-4 那样增加固化剂中的 S％，则尽管初期强度 (0.5 小时后和 1 小时后) 提高，但粘合剂的可用时间缩短，结果是最终强度下降。另一方面，同样，在为了提高实验例 6-1 的初期强度而增加固化剂中的 S％，并且设定为与实施例 6-4 同等初期强度的实验例 6-2 中，粘合剂的可用时间不会缩短，最终强度提高。即，如实验例 6-1、6-2 所示，通过使用利用了含有有机磺酸、且硫酸和磷酸含量较少的固化剂 (II) 的再生型砂，可以提供高温下的固化行为优良的铸型的制造方法。