

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-502014

(P2019-502014A)

(43) 公表日 平成31年1月24日 (2019.1.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8K 5/13 (2006.01)	CO8K 5/13	4H006
CO8L 61/12 (2006.01)	CO8L 61/12	4J002
CO8K 5/103 (2006.01)	CO8K 5/103	
CO8K 5/1535 (2006.01)	CO8K 5/1535	
CO8K 5/1565 (2006.01)	CO8K 5/1565	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-551751 (P2018-551751)	(71) 出願人	518216928
(86) (22) 出願日	平成28年6月10日 (2016.6.10)		エイチエーインターナショナル、エルエルシー
(85) 翻訳文提出日	平成30年8月16日 (2018.8.16)		アメリカ合衆国、イリノイ州 60559
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/037033		、ウェストモント、オークモント・レーン
(87) 国際公開番号	W02017/105543		630
(87) 国際公開日	平成29年6月22日 (2017.6.22)	(74) 代理人	110001612
(31) 優先権主張番号	14/975,471		きさらぎ国際特許業務法人
(32) 優先日	平成27年12月18日 (2015.12.18)	(72) 発明者	トリクハ、スディール、ケー、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、イリノイ州 60564
			、ネイパービル、ウィッチチャーチ・レーン 2647
		Fターム (参考)	4H006 AA02 AB99 AC25 BB17 FC52
			FE13
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性エステル硬化剤並びにフェノールバインダー系からのホルムアルデヒド放出及び臭気の減少のための組成物並びに方法

(57) 【要約】

本発明は、エステル硬化性フェノールバインダーを含む、中子及び鋳型、特に鋳造産業の中子及び鋳型の製造におけるホルムアルデヒドの臭気及び放出を減少させる組成物及び方法に関する。特に、樹脂及び骨材を含む組成物に提供されたときに、効果的に未反応ホルムアルデヒドを除去し、組成物からの未反応ホルムアルデヒドの臭気及び放出を減少させる、エステル及びレゾルシノールを含むエステル硬化剤が本発明に含まれる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) エステル硬化剤、及び
(b) レゾルシノールを含み、

前記エステル硬化剤は、(i)エステル硬化剤重量の約20%～約30%のグリセロールトリアセテートを含むエステル硬化剤、(ii)エステル硬化剤重量の約90%～約100%のグリセロールトリアセテートを含むエステル硬化剤、(iii)エステル硬化剤重量の約30%のプロピレンカーボネート及びエステル硬化剤重量の約70%のガンマブチロラクトンを含むエステル硬化剤、及び(iv)エステル硬化剤重量の約70%～約80%の二塩基エステルを含むエステル硬化剤からなる群から選択された少なくとも1つであり、

10

(a)と(b)の比は、変性エステル硬化剤の重量比で約19:1～約99:1である変性エステル硬化剤組成物。

【請求項 2】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約20%～約30%のグリセロールトリアセテートを含み、

前記比は、約19:1である

請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約90%～約100%のグリセロールトリアセテートを含み、

20

前記比は、約32:1である

請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約30%のプロピレンカーボネート及びエステル硬化剤重量の約70%のガンマブチロラクトンを含み、

前記比は、約19:1である

請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約70%～約80%の二塩基エステルを含み、

30

前記比は、約19:1である

請求項1に記載の組成物。

【請求項 6】

前記エステル硬化剤は、(i)エステル硬化剤重量の約90%～約100%のグリセロールトリアセテートを含むエステル硬化剤、及び(ii)エステル硬化剤重量の約30%のプロピレンカーボネート及びエステル硬化剤重量の約70%のガンマブチロラクトンを含むエステル硬化剤からなる群から選択された少なくとも1つである

請求項1に記載の組成物。

【請求項 7】

骨材とアルカリフェノールレゾール樹脂を含む混合物を含み、

40

この混合物は、(a)エステル硬化剤及び(b)レゾルシノールを含む変性エステル硬化剤と組合わされ、

(a)と(b)の比は、エステル硬化剤の重量で19:1～99:1であり、

前記変性エステル硬化剤は、組成物からのホルムアルデヒドの放出を減少させるように構成されている

鋳造組成物。

【請求項 8】

前記比は、約32:1である

請求項7に記載の組成物。

【請求項 9】

50

前記樹脂は、樹脂重量の約 5 %～約 10 %の水酸化ナトリウムを含む
請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 20 %～約 30 %のグリセロールトリ
アセテートを含み、

前記比は、約 19 : 1 である

請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 70 %～約 80 %の二塩基エステルを
含み、

前記比は、約 19 : 1 である

請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 90 %～約 100 %のグリセロールト
リアセテートを含み、

前記比は、約 32 : 1 である

請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 30 %のプロピレンカーボネート及び
エステル硬化剤重量の約 70 %のガンマブチロラクトンを含み、

前記比は、約 19 : 1 である

請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 14】

(a) 骨材とアルカリフェノールレゾール樹脂とを合せて第 1 の混合物を形成する工程
、

(b) エステル硬化剤とレゾルシノールとを合せて変性エステル硬化剤を形成する工程
、

(c) 第 1 の混合物と変性エステル硬化剤とを合せて第 2 の混合物を形成する工程、

(d) 第 2 の混合物をハウジング内に配置する工程、及び

(e) 第 2 の混合物を硬化させる工程

を含み、

前記エステル硬化剤とレゾルシノールの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約 19 :
1～約 99 : 1 であり、

前記変性エステル硬化剤は、第 2 の混合物からのホルムアルデヒドの放出を減少させる
ように構成されている

鋳造鋳型及び中子を形成する方法。

【請求項 15】

前記比は、約 32 : 1 である

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記樹脂は、樹脂重量の約 5 %～約 10 %の水酸化ナトリウムを含む

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 20 %～約 30 %のグリセロールトリ
アセテートを含み、

前記比は、約 19 : 1 である

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 90 %～約 100 %のグリセロールト
リアセテートを含み、

10

20

30

40

50

前記比は、約 3 2 : 1 である

請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 7 0 % ~ 約 8 0 % の二塩基エステルを含み、

前記比は、約 1 9 : 1 である

請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 3 0 % のプロピレンカーボネート及びエステル硬化剤重量の約 7 0 % のガンマブチロラクトンを含み、

前記比は、約 1 9 : 1 である

請求項 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

〔関連出願の相互参照〕

本願は、2 0 1 5 年 1 2 月 1 8 日に出願された米国特許出願第 1 4 / 9 7 5 , 4 7 1 号に基づく優先権を主張する。

【0 0 0 2】

本発明は、鑄造産業に使用される不焼成中子及び鑄型に関する。特に本発明は、変性エステル硬化剤並びにエステル硬化性フェノールバインダーを含む中子及び鑄型の製造中のホルムアルデヒドの臭気及び放出の減少のための方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

鑄造技術では、金属鑄造品を製造するための中子及び鑄型は、通常、砂のような骨材と、バインダー量のバインダー又はバインダー系の混合物とから製造される。典型的には、骨材とバインダーが混合された後、得られた混合物は、中子又は鑄型の所望の形状又はパターンに突き固められ、吹き固められ、或は成形され、次いで触媒、共反応剤、及び／又は加熱を用いて固体に硬化される。

【0 0 0 4】

中子及び鑄型の硬化を行うために加熱を必要としない一群のプロセスは、不焼成プロセスと呼ばれる。そのようなプロセスでは、混合工程中にバインダー成分が骨材に被覆され、次いで鑄型の上型及び下型の周囲に形成される。バインダー成分は所定の時間後に硬化し、このように鑄造における金属の注型の準備中に骨材混合物を硬化させる。加熱工程の除去は、歴史的に、それまでの技術に比べ不焼成プロセスにおけるコストの減少をもたらす。

【0 0 0 5】

いくつかのタイプの不焼成バインダーが知られている。1 9 5 0 年代には早くもフラン不焼成 (FNB) バインダーが導入された。フランバインダーは、一般に第 1 世代の不焼成バインダーとみなされており、一般に制御し易く、優れた強度を有している。しかし、FNB は、かなりの原料価格の変動、製造の制約、及び鑄造プロセス中に放出される二酸化硫黄の不快感な臭気と取り組まなければならない。フェノールウレタン不焼成 (PUNB) バインダーが 1 9 7 0 年代以来存在しており、これらのバインダーは、鑄型 (骨材) の容易な再生利用及び金属の高速鑄造における不焼成バインダー系の使用を促進した。しかし、PUNB の主要な欠点は、揮発性有機化合物を含む溶媒の存在による鑄造時における比較的高レベルの臭気及び煙である。ところで、有機エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダーは、1 9 8 0 年代の初めに導入された。これらのバインダー系は、成形及び鑄造中に比較的低レベルの臭気の放出と毒性を有しており、良好な作業条件と鑄造の生産性の増加をもたらす。

【0 0 0 6】

10

20

30

40

50

エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系に一般に使用されている樹脂として、フェノールホルムアルデヒドポリマーがある。結果として、これらの系は比較的低い臭気の生成であるにもかかわらず、この系を用いる鑄造及び中子形成プロセス中に遊離のホルムアルデヒドが発生する。ガスとしてのホルムアルデヒドは、不快な刺激臭を有している。米国労働安全衛生局（O S H A）は、物質の許容し得る暴露限界を定めた。なお、ホルムアルデヒドは、鑄造作業者のような、それに曝された人々の眼や鼻の刺激や炎症を生じさせ得る。このように、エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系の使用中のホルムアルデヒドの放出の十分な制御及び除去が望まれている。

【0007】

フォックス（Fox）らの米国特許公開2005/0250872は、砂漠の砂のような大量の骨材を固定するために、水性アルカリフェノールレゾール樹脂と液状有機エステルの混合物を加える方法を示している。フォックスらは更に、それにより生じた臭気を除去するために未反応ホルムアルデヒドと反応するスカベンジャーとして、尿素が樹脂に加えられることを開示している。

【0008】

Hutchings（ハッチングズ）らに付与された米国特許第6,559,203号は、鑄造鑄型におけるフランバインダーとレゾルシノールの組み合わせを示している。ハッチングズらは更に、上述のバインダーにより作られた鑄造中子の長期の引張強度と耐湿性の一般的改善を示すために、エステル硬化性フェノールレゾール樹脂バインダーとレゾルシノールの組み合わせを示している。

【0009】

尿素は、ホルムアルデヒドの放出を減少させるために公知技術において使用されてきたことに注目される。しかし、それは窒素源であって、そのレベルは窒素欠乏を避けるために鋼の鑄造において制御される必要があるので、限られた量が添加されるに過ぎない。従って、現在使用されている尿素の量は、効果的にホルムアルデヒドを減少させるためには十分ではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来技術は、鑄造産業が労働者の安全と健康のためのO S H A基準に従うのを助けただけでなく我慢できないホルムアルデヒド放出レベルと結びついた不快な臭気及び毒性を減少させることによる系を取り巻く作業環境を改善しないエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系のための鑄造産業における長期の満たされない要求に取り組むことに失敗している。

【0011】

従って、本明細書において記載するように、組み合わせられた鑄型及び中子の性能（即ち、引張強度）を犠牲にすることなく、または鋼の鑄造に窒素の欠乏を付与することなく、これまでのエステル硬化性アルカリフェノール不焼成技術に比べ、ホルムアルデヒドの臭気及び放出を減少させるエステル硬化性アルカリフェノール不焼成組成物を提供することが有利であろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

予想外にも、これまでの挑戦を考慮すると、濃縮レゾルシノールで変性された液体エステル成分を有するエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系は、この技術を採用する鑄造の鑄型及び中子の性能を犠牲にすることなく、ホルムアルデヒドの放出の改善された減少を示すことが見出された。ホルムアルデヒドの減少は、鑄型及び中子の硬化中にホルムアルデヒドと反応することによりスカベンジャーとして機能するレゾルシノールによる液体エステルの変性により達成される。

【0013】

好ましい態様では、エステル及びレゾルシノールを含む変性された硬化剤が提供される

10

20

30

40

50

。特に、(a) エステル硬化剤、及び (b) レゾルシノールを含み、前記エステル硬化剤は、(i) エステル硬化剤重量の約 20%～約 30% のグリセロールトリアセテートを含むエステル硬化剤、(ii) エステル硬化剤重量の約 90%～約 100% のグリセロールトリアセテートを含むエステル硬化剤、及び (iii) エステル硬化剤重量の約 30% のプロピレンカーボネート及びエステル硬化剤重量の約 70% のガンマブチラクトンを含むエステル硬化剤からなる群から選択され、(a) と (b) の比は変性エステル硬化剤の重量比で約 19:1～約 99:1 である変性エステル硬化剤組成物が提供される。

【0014】

別の好ましい態様では、少なくとも 13 の pH を有するアルカリフェノールレゾール樹脂と、エステル及びレゾルシノールを含む変性エステル硬化剤とを含む、新規なエステル硬化性アルカリフェノール不焼成組成物が提供される。特に、骨材とアルカリフェノールレゾール樹脂の混合物を含む組成物であって、前記混合物は (a) エステル硬化剤と (b) レゾルシノールを含む変性エステル硬化剤と組合され、(a) と (b) の比は変性エステル硬化剤の重量比で約 19:1～約 99:1 であり、変性エステル硬化剤は組成物からのホルムアルデヒドの放出を減少させるように構成されている組成物が提供される。

【0015】

更に他の別の好ましい態様では、非常に低いホルムアルデヒドの放出と優れた引張強度特性を有する鑄造鑄型及び中子を形成する新規な方法が提供される。特に、この態様では、この方法は、(a) 骨材とアルカリフェノールレゾール樹脂とを合せて第 1 の混合物を形成する工程、(b) エステル硬化剤とレゾルシノールとを合せて変性エステル硬化剤を形成する工程、(c) 第 1 の混合物と変性エステル硬化剤とを合せて第 2 の混合物を形成する工程、(d) 第 2 の混合物をハウジング内に配置する工程、及び (e) 第 2 の混合物を硬化させる工程を具備し、エステル硬化剤とレゾルシノールの比は変性エステル硬化剤の重量比で約 19:1～約 99:1 であり、変性エステル硬化剤は第 2 の混合物からのホルムアルデヒドの放出を減少させるように構成されている。

【0016】

本発明の目的は、鑄造の鑄型と中子の硬化中に、性能を犠牲にすることなくホルムアルデヒドの放出を減少させる新規かつ改良されたエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物を提供することにある。

【発明の効果】

【0017】

本発明の主要な利点は、従来のエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物及び方法によりこれまで得られたよりも、硬化中のホルムアルデヒドのかなり低い放出を示す鑄型及び中子を提供することである。

【0018】

本発明の他の主要な利点は、従来のエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物及び方法により得られたよりも、硬化中のホルムアルデヒドのかなり低い放出と鑄型及び中子の実用上適切な引張強度の合された利点を有する鑄型及び中子を提供することである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、様々な形の実施形態が可能であるが、ここでは、特定の好ましい実施形態について詳細に説明する。ただし、この説明は、本発明の原理を例示するものとみなされるべきであり、本発明をその説明に限定するものではない。

【0020】

本発明の好ましい実施形態では、組成物がバインダー、骨材、エステル硬化剤、及びレゾルシノールから形成される。

【0021】

本発明の好ましいバインダーの 1 つは、イリノイ州ウエストモントにある HA インターナショナル(International) LLC 社で製造され、市販されている ALpHASET 9040 アルカリフェ

10

20

30

40

50

ノールレゾール樹脂である。この樹脂は、約 5 重量%～約 10 重量%の水酸化ナトリウム、約 1 重量%～約 3 重量%の尿素、及び約 0.3 重量%未満のホルムアルデヒドから構成される。それは、約 100 c P s の粘度、約 47%の固体含量、約 1.23 の比重、約 13.0 の pH、約 0.5%の遊離のフェノール含量、約 0.25%の遊離のホルムアルデヒド含量、及び約 1%未満の窒素含量を有している。それは、好ましくは液体エステルを用いるエステル硬化性である。ALpHASET 9040は、主として水酸化ナトリウムからアルカリ性を受け継ぎ、そのためナトリウム系樹脂と記載される。しかし、当業者により認識されるように、他の実施形態が、カリウム系アルカリ樹脂又はナトリウムアルカリ樹脂とカリウムアルカリ樹脂のハイブリッドのような他のアルカリフェノールレゾール樹脂を含むことが考えられる。

10

【0022】

本発明の好ましい骨材の 1 つは、透明で丸い粒の粒度 (GFN) 55 のシリカサンドである。鑄造産業で一般に用いられる骨材には、シリカサンド、建設用骨材、石英、クロマイトサンド、ジルコンサンド、オリビンサンド等がある。エステル硬化したアルカリフェノール樹脂バインダー又は他のバインダー系により前に結着された再生砂もまた使用してもよい。米国ウィスコンシン州ベルリンのバジャーマイニング (Badger Mining) 社から F-5574 の商品表示で市販されている砂は、鑄型及び中子の製造に、また本発明の実施形態を試験する上で有用である。同様に、米国イリノイ州ウェドロン (Wedron) のフェアマウンド・ミネラルズ (Fairmound Minerals) 社の一部門であるウェドロンシリカ (Wedron Silica) から Wedron 530 の商品表示で市販されている砂もまた使用される。米国ミシガン州マスキーゴンのヌージェントサンド (Nugent Sand) 社から Nugent 480 の商品表示で市販されている砂もまた使用される。アルカリリゾールが本発明の組成物及び方法に用いられる場合、砂のタイプは結合された骨材の強度の改善に影響を与えるであろう。

20

【0023】

共反応体とも呼ばれる本発明の好ましいエステル硬化剤は、リゾール樹脂の硬化を促進し、液体としてリゾール樹脂に導入されてもよい。本発明のエステル硬化剤組成物の製造に用いられるエステルは、アルカリフェノールレゾール樹脂を硬化させるために一般に用いられるどのようなエステルでもよいと考えられる。そのようなエステルとして、ガンマーブチロラクトン、トリアセチン、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレンカーボネート、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、グリセロールモノアセテート及びグリセロールジアセテート等がある。これらのエステル硬化剤の混合物を使用してもよい。更に、米国特許第 4,988,745 号及び 5,036,116 号に記載されているような他のエステルを使用してもよいと考えられ、これらの特許は、引用することにより全体として本明細書に含まれるものとする。

30

【0024】

本発明の好ましいエステル硬化剤の 1 つは、イリノイ州ウエストモントにある HA インターナショナル LLC 社で製造され、市販されている ALpHACURE 920 である。このエステル硬化剤は、約 90 重量%～約 100 重量%の、トリアセチンとして知られているグリセロールトリアセテートを含んでいる。このエステル硬化剤は、約 1.154 g / cm³ の相対密度、約 6.1%の水への溶解度を示し、約 1.1 の比重を有している。更に、このエステル硬化剤は、二塩基エステルを含んでいない。しかし、当業者により認識されているように、他の実施形態が他のエステル硬化剤を含むことが考えられる。

40

【0025】

本発明の好ましいエステル硬化剤の 1 つは、イリノイ州ウエストモントにある HA インターナショナル LLC 社で製造され、市販されている ALpHACURE 955N である。このエステル硬化剤は、約 20 重量%～約 30 重量%のグリセロールトリアセテート及び約 70 重量%～約 80 重量%の二塩基エステルを含んでいる。このエステル硬化剤は、約 1.107 g / cm³ の相対密度及び約 5 c p s の動粘度を示す。このエステル硬化剤の好ましい二塩基エステル成分は、約 10 重量%～約 25 重量%のアジピン酸ジメチル、約 15 重量%～約 25 重量%のコハク酸ジメチル、及び約 55 重量%～約 65 重量%のグルタル酸ジメチル

50

を含む。ALpHACURE 955N中の二塩基エステル比率がALpHACURE 920と比較してより多くなると、下記の表2Bに示すように、より遅いストリップタイムとなる。

【0026】

本発明の更に他の好ましいエステル硬化剤は、ガンマブチロラクトンとプロピレンカーボネートの混合物である。このエステル硬化剤は、約70重量%のガンマブチロラクトンと約30重量%のプロピレンカーボネートを含んでいる。ガンマブチロラクトンは、約86 g／モルの分子量、約4のpH、及び約1.12 g／cm³の相対密度を有している。プロピレンカーボネートは、約102.09 g／モルの分子量、約1.205の比重、及び約1.21 g／cm³の相対密度を有している。

【0027】

10

レゾルシノールは、約99.7重量%のレゾルシノール、約0.2重量%の湿分、及び約0.1重量%のフェノールを含んでいる。レゾルシノール自体は、約110.1 g／モルの分子量、及び約1.28 g／cm³の相対密度を有するベンゼンジオールである。本発明の好ましい実施形態では、本明細書に記載されているエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系のエステル硬化剤成分のレゾルシノールによる変性は、引張強度を犠牲にすることなく、鑄型及び中子からのホルムアルデヒドの放出及び臭気の予想外かつ望ましい減少を生ずることが見出された。

【0028】

20

化学量論量のエステルが、樹脂と共反応させる上で必須である。エステルの高レベル及び低レベルの使用は、鑄造の欠陥に導く。エステル中のレゾルシノールのレベルはホルムアルデヒドの減少をもたらすが、多すぎると鑄型及び中子の硬化速度を減少させ、及び／又は化学量論量を維持するためにより高いレベルのエステルを必要とする。更に、純レゾルシノールはレゾルシノールピッチよりも未反応ホルムアルデヒドとの反応性が強いので、純レゾルシノールを含む本発明の好ましい実施形態は、レゾルシノールピッチよりも利点がある。そのため、本発明の好ましい態様では、本発明のシステム及び方法により提供されるホルムアルデヒドの放出の減少及びストリップタイムを達成するのに大量のレゾルシノールピッチが必要であるのに比べ、より少量のレゾルシノールが使用される。更に、純レゾルシノールの臭気がわずかであるにもかかわらず、レゾルシノールピッチの臭気は強く、そのためレゾルシノールピッチの使用は、鑄型のバインダー系の製造中に個人への悪臭の暴露を減少させるという本発明の基本的目的の1つに対しては適切ではない。

30

【0029】

[方法論]

一般に、混合物が不焼成プロセスにより硬化させられるとき、エステル硬化剤が液状で骨材物質にフェノールレゾール樹脂成分とともに加えられる。次いで、この混合物が成形され、成分間の反応が完了するまで単に硬化させられ、鑄造の鑄型及び中子のような成形品が形成される。しかし、当業者が認識しているように、他の混合方法を用いてよいと考えられる。更に、本発明の混合物は、パターン状鑄型及び中子用箱型を含む、エステル硬化性フェノールバインダー系との使用に適切なハウジング内で、硬化させられることが考えられる。

【0030】

40

その結果、エステル硬化剤中にレゾルシノール成分を含む、鑄造砂と結合量のフェノールレゾール樹脂の混合物を用いて処理を続行することにより、鑄造砂と結合量のバインダー組成物を含む鑄造鑄型及び中子が形成される。なお、バインダー組成物は、フェノールレゾール樹脂、レゾルシノール成分及びエステル硬化剤の反応生成物を含む。本明細書に記載のレゾルシノールと組合わされたエステル硬化剤を、変性エステル硬化剤と呼ぶ。

【0031】

ここで更に説明すると、様々なレゾルシノール変性エステルと組合せてALpHASET 9040が試験された。それぞれの場合、引用することにより全体として本明細書に含まれるものとされるEPO法316を用いてホルムアルデヒドの測定が行われた。引張強度に対する効果を示すために、サンドテストもまた行われた。特に断らない場合には、ホルムアルデヒド放

50

出を分析して調べられるすべてのテスト試料は、以下のプロセスを用いて製造された。

【0032】

ホルムアルデヒドの回収及び分析

【0033】

すべての試料は、ホバートキッチンエイドミキサー(Hobart Kitchen Aid Mixrt)を用いて製造された。55GFNの砂3000gを混合ボール内で計量した。砂重量基準(BOS)で1.5% (45 g) のALpHASET 9040を計量し、砂に加え、60秒間混合した。バインダー重量基準(BOB)で25%(11.25g)のエステル硬化剤が、被覆された砂に加えられ、更に40秒間混合された。混合の終わりに、被覆された砂の試料が直ちに試験箱内に収容され、突き固められた。次いで、試験箱に蓋をし、ホルムアルデヒドを試験箱から試料中に20分間引き込んだ。次いで、試料をEPO法316を用いてホルムアルデヒドについて外部のラボで分析した。 10

【0034】

引張強度試験

【0035】

特に断らない限り、引張強度について調べられるべき本発明の鑄造中子は、以下のプロセスを用いて製造された。HA国際標準の砂の引張強度試験の手順が用いられた。55GFNの砂3000gが混合ボール内で計量された。重量基準(BOS)で1.5% (45 g) のALpHASET 9040が砂に加えられ、60秒間混合された。重量基準(BOB)で25% (11.25 g) の変性エステル硬化剤が被覆された砂に加えられ、更に40秒間混合された。混合された砂が、中子を製造するための標準用具であるディータート(Dietert) 696中子箱内に充填された。混合された砂の一部がカップに軽く充填され、ストリップタイムをチェックするために、混合された砂の頂部に舌圧子が置かれた。舌圧子が押し下げにくいとき、それはストリップタイムに近いものであった。バネ荷重針入度計の力がかけられたときに、15-18ポンド/平方インチ(psi)の鑄型の表面強度が達成されると、中子は中子箱から除かれた。(エステル硬化剤の添加後、すべての中子成分の混合と、中子箱から中子が除去されるのに十分な上述の中子表面強度の達成との間の時間の長さがストリップタイムである。)ストリップタイムが記録され、中子が製造された後、種々の間隔で試料中子が破壊された。中子は、試験されるまではオープンの実験室環境下、周囲温度で貯蔵された。引張強度の測定は、以下に説明するように行われた。3~4の引張強度測定の平均値が記録された。 20

【0036】

上述のように製造された中子の引張強度が、スウィングアルバート(Thwing-Albert)引張試験機(ペンシルベニア州、フィラデルフィア市)を用いて求められた。この装置は、“犬用骨型”の試験中子の両端部と適合する口部から構成される。次いで、口部が相互に離間するに従い、試験中子のそれぞれの端部に負荷が加えられる。負荷の増加は試験中子が破損するまで続行される。この時点での負荷は、引張強度とよばれ、psiの単位を有する。 30

【実施例】

【0037】

[実施例1]

エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物におけるALpHACURE 920へのレゾルシノールの添加の効果 40

【0038】

この実施例では、1重量%、3重量%、及び5重量%のレゾルシノールを、それぞれ99重量%、97重量%及び95重量%のALpHACURE 920に溶解した。上述のように、試料及び中子を作製した。ホルムアルデヒド放出の測定をEPA法316を用いて行い、その結果を下記の表1Aに示す。

【0039】

【表 1】

表 1 A

ALpHACURE 920とレゾルシノールを組合せたエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物におけるホルムアルデヒド放出の減少			
試料番号	変性エステル硬化性組成物、重量%	放出したホルムアルデヒド、ppm	減少、%
比較例試料	100% ALpHACURE 920	1.302	n/a
試験試料 1	99% ALpHACURE 920 +1%レゾルシノール	0.945	27.4
試験試料 2	97% ALpHACURE 920 +3%レゾルシノール	0.603	53.7
試験試料 3	95% ALpHACURE 920 +5%レゾルシノール	0.298	77.1

10

【0040】

表 1 A の結果が示すように、エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系における本発明の変性されたエステル硬化性組成物の使用は、その系、即ち鑄造鑄型及び中子からのホルムアルデヒド放出の、予想外のかつ注目すべき減少をもたらす。

【0041】

補足すると、実施例 1 で形成された中子の引張強度が、上述のスウィングアルバート (Thwing-Albert) 引張試験機を用いて試験された。試験の結果は下記の表 1 B に示されている。

20

【0042】

【表 2】

表 1 B

ホルムアルデヒド放出が減少し、ALpHACURE 920とレゾルシノールを組合せたエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物の維持された引張強度					
中子番号	変性エステル硬化性組成物、重量%	“中間” ストリップタイム 分	1時間で の引張 強度psi	2時間で の引張 強度psi	24時間で の引張強 度 psi
比較例中子	100% ALpHACURE 920	16.5	67	74	139
試験中子 1	99% ALpHACURE 920 +1%レゾルシノール	17.6	62	82	122
試験中子 2	97% ALpHACURE 920 +3%レゾルシノール	18.8	61	85	134
試験中子 3	95% ALpHACURE 920 +5%レゾルシノール	19.3	62	83	145

30

【0043】

表 1 B の結果が示すように、エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系における本発明の変性されたエステル硬化性組成物の使用は、中間ストリップタイムに対する限定された効果を有し、鑄造鑄型及び中子を含む系の引張強度に対する実質的な効果を有していない。

40

【0044】

〔実施例 2〕

エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物におけるALpHACURE 955Nへのレゾルシノールの添加の効果

【0045】

この実施例では、5重量%のレゾルシノールを95重量%のALpHACURE 955Nに溶解した。上述のように、試料及び中子を作製した。ホルムアルデヒド放出の測定をEPA法316を用いて行い、その結果を下記の表 2 A に示す。

【0046】

50

【表 3】

表 2 A

ALpHACURE 955Nとレゾルシノールを組合せたエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物におけるホルムアルデヒド放出の減少			
試料番号	変性エステル硬化性組成物、重量%	放出したホルムアルデヒド、ppm	減少、%
比較例試料	100% ALpHACURE 955N	0.527	n/a
試験試料 1	95% ALpHACURE 955N +5%レゾルシノール	0.055	89.6

10

【0047】

表 2 A の結果が示すように、エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系における本発明の変性されたエステル硬化性組成物の使用は、鑄造鑄型及び中子を含む、その系からのホルムアルデヒド放出の予想外かつ注目すべき減少をもたらす。

【0048】

補足すると、実施例 2 で形成された中子の引張強度が、上述のスウィングアルバート (Thwing-Albert) 引張試験機を用いて試験された。試験の結果は下記の表 2 B に示されている。

20

【0049】

【表 4】

表 2 B

ホルムアルデヒド放出が減少し、ALpHACURE 955Nとレゾルシノールを組合せたエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物の維持された引張強度					
中子番号	変性エステル硬化性組成物、重量%	“遅い” ストリップタイム 分	2時間での 引張強度psi	4時間での 引張強度psi	72時間での 引張強度 psi
比較例中子	100% ALpHACURE 955N	66	40	70	105
試験中子 1	95% ALpHACURE 955N +5%レゾルシノール	75.5	49	77	128

30

【0050】

表 2 B の結果が示すように、エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系における本発明の変性されたエステル硬化性組成物の使用は、遅いストリップタイムに対する限定された効果を有し、鑄造鑄型及び中子を含む系の引張強度に対する実質的な効果を有していない。

【0051】

40

[実施例 3]

エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物におけるガンマブチロラクトン及びプロピレンカーボネートを含むエステルブレンドへのレゾルシノールの添加の効果

【0052】

この実施例では、5 重量%のレゾルシノールを、70 重量%のガンマブチロラクトンと30 重量%のプロピレンカーボネートを含むエステルブレンド95 重量%に溶解した。上述のように、試料及び中子を作製した。ホルムアルデヒド放出の測定をEPA法316を用いて行い、その結果を下記の表 3 A に示す。

【0053】

50

【表 5】

表 3 A

混合されたエステルとレゾルシノールを組合せたエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物におけるホルムアルデヒド放出の減少			
試料番号	変性エステル硬化性組成物、重量%	放出したホルムアルデヒド、ppm	減少、%
比較例試料	70%ガンマブチロラクトン及び30%プロピレンカーボネート	4.149	n/a
試験試料 1	95% (70%ガンマブチロラクトン及び30%プロピレンカーボネート)+5%レゾルシノール	2.127	48.7

10

【0054】

表 3 A の結果が示すように、エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系における本発明の変性されたエステル硬化性組成物の使用は、鑄造鑄型及び中子を含む系からのホルムアルデヒド放出の予想外のかつ注目すべき減少をもたらす。

【0055】

補足すると、実施例 3 で形成された中子の引張強度が、上述のスウィングアルバート (Thwing-Albert) 引張試験機を用いて試験された。試験の結果は下記の表 3 B に示されている。

【0056】

20

【表 6】

表 3 B

ホルムアルデヒド放出が減少し、混合されたエステルとレゾルシノールを組合せたエステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー組成物の維持された引張強度				
中子番号	変性エステル硬化性組成物、重量%	“速い” ストリップタイム 分	1時間での引張強度psi	2時間での引張強度psi
比較例中子	70%ガンマブチロラクトン及び30%プロピレンカーボネート	2.5	63	66
試験中子 1	95% (70%ガンマブチロラクトン及び30%プロピレンカーボネート)+5%レゾルシノール	2.8	69	79

30

【0057】

表 3 B の結果が示すように、エステル硬化性アルカリフェノール不焼成バインダー系における本発明の変性されたエステル硬化性組成物の使用は、早いストリップタイムに対する限定された効果を有し、鑄造鑄型及び中子を含む系の引張強度に対する実質的な効果を有していない。

40

【0058】

本発明を特定の実施形態について説明してきたが、上述の説明からみて、多くの代替例、修正例、変形例が当業者には明らかであろう。従って、本発明は、特許請求の範囲の精神及び範囲内に示された、そのようなすべての代替例、修正例、変形例を含んでいる。

【手続補正書】

【提出日】平成30年11月1日(2018.11.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鑄造鑄型及び中子の形成に用いるエステル硬化鑄造バインダーからのホルムアルデヒド放出を減少させる方法であって、

(a) 骨材と水溶性アルカリフェノールレゾール樹脂とを合せて第 1 の混合物を形成する工程、

(b) エステル硬化剤とレゾルシノールとを合せて変性エステル硬化剤を形成する工程、及び

(c) 前記第 1 の混合物と前記変性エステル硬化剤とを合せて第 2 の混合物を形成する工程

を含み、

前記変性エステル硬化剤は、前記第 2 の混合物からのホルムアルデヒドの減少された放出に作用するように構成されている

方法。

【請求項 2】

前記樹脂は、樹脂重量の約 5 %～約 10 %の水酸化ナトリウムを含む

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約 19 : 1～約 99 : 1である

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記樹脂は、樹脂重量の約 5 %～約 10 %の水酸化ナトリウムを含む

請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記樹脂は、約 13 以上の pH を有する

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 20 %～約 30 %のグリセロールトリアセテートを含む

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 70 %～約 80 %の二塩基エステルをさらに含む

請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約 19 : 1～約 99 : 1である

請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、約 19 : 1である

請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 70 %～約 80 %の二塩基エステルを含む

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約

19 : 1 ~ 約 99 : 1 である

請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、約 19 : 1 である

請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 90 % ~ 約 100 % のグリセロールトリアセテートを含む

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約 19 : 1 ~ 約 99 : 1 である

請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、約 32 : 1 である

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 30 % のプロピレンカーボネート及びエステル硬化剤重量の約 70 % のガンマブチロラクトンを含む

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約 19 : 1 ~ 約 99 : 1 である

請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、約 19 : 1 である

請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

(d) 前記第 2 の混合物をハウジング内に配置する工程、及び

(e) 前記第 2 の混合物を硬化させる工程、

をさらに含み、

前記変性エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約 19 : 1 ~ 約 99 : 1 であり、

前記樹脂は、約 13 以上の pH を有する

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

鑄造鑄型及び中子の形成に用いるエステル硬化鑄造バインダーからのホルムアルデヒド放出を減少させる方法であって、

(a) 骨材と水溶性アルカリフェノールレゾール樹脂とを合せて第 1 の混合物を形成する工程、

(b) エステル硬化剤とレゾルシノールとを合せて変性エステル硬化剤を形成する工程、及び

(c) 前記第 1 の混合物と前記変性エステル硬化剤とを合せて第 2 の混合物を形成する工程

を含み、

前記樹脂は、樹脂重量の約 5 % ~ 約 10 % の水酸化ナトリウムを含み、

前記樹脂は、約 13 以上の pH を有し、

前記エステル硬化剤は、エステル硬化剤重量の約 20 % ~ 約 100 % のグリセロールトリアセテートを含み、

前記エステル硬化剤と前記レゾルシノールとの比は、変性エステル硬化剤の重量比で約

19 : 1 ~ 約 99 : 1 であり、

前記変性エステル硬化剤は、前記第 2 の混合物からのホルムアルデヒドの減少された放出に作用するように構成されている

方法。

【国際調査報告】

PCT/US2016/037033 01.09.2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 16/37033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 37/14, C08G 8/22, C08G 12/44, C08K 5/105, C08L 1/14 (2016.01) CPC - C07C 37/14, C07C 39/06, C08G 8/22, C08G 12/44, C08G 18/4277, C08K 5/105, C08L 1/14 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) IPC(8)- C07C 37/14, C08G 8/22, C08G 12/44, C08K 5/105, C08L 1/14 (2016.01); CPC- C07C 37/14, C07C 39/06, C08G 8/22, C08G 12/44, C08G 18/4277, C08K 5/105, C08L 1/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC- 106/400, 427/207.1, 427/340, 428/150, 524/6, 524/39, 524/280, 524/290, 524/312, 524/346; Potents and NPL (classification, keyword; search terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Pub West (US EP JP WO), Pat Base (AU BE BR CA CH CN DE DK EP ES FI FR GB IN JP KR SE TH TW US WO), Google Patent, Google Scholar, Google Web, FPO; search terms: resorcinol, resole, benzene, diol, dihydroxybenzene, hydroxyphenol, phenol, ester, curative, curable, curing, harden solidify, set, foundry, refractory, aggregate, triacetate, triacelin...		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/0043694 A1 (KAGITANI et al.) 23 February 2012 (23.02.2012), Table 1; para [0013], [0020], [0025], [0026], [0029]-[0033], [0039], [0042]-[0044]	1-3, 7-10, 12
Y	US 5,354,788 A (JOHNSON et al.) 11 October 1994 (11.10.1994), col 2, ln 16-29; col 4, ln 22-39; col 6, ln 62 to col 7, ln 8; col 12, ln 36-46	4-6, 11, 13-20
Y	US 2005/0250872 A1 (FOX et al.) 10 November 2005 (10.11.2005), para [0005], [0006], [0036]	4, 6, 13-18, 20
A	US 2010/0252226 A1 (BANGCUYO et al.) 07 October 2010 (07.10.2010), para [0006]-[0032]	5, 11, 19
A	US 2006/0094853 A1 (ARBUCKLE) 04 May 2006 (04.05.2006), para [0011]-[0083]	1-20
		1-20
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐		
* 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 03 August 2016 (03.08.2016)		Date of mailing of the international search report 01 SEP 2016
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 0 8 K 3/22 (2006.01)	C 0 8 K	3/22	
C 0 8 K 3/00 (2018.01)	C 0 8 K	3/00	
C 0 7 C 39/15 (2006.01)	C 0 7 C	39/15	
C 0 7 C 37/20 (2006.01)	C 0 7 C	37/20	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

Fターム(参考) 4J002 CC061 DE058 DJ019 EH047 EJ016 EL067 EL107 FD019 FD206 FD207
FD208 GM00 GT00