(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 7 월 26 일 (26.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/099296 A1

(51) 국제특허분류:
B22C 9/12 (2006.01) *B22C 1/12* (2006.01)
B22C 3/00 (2006.01) *B22D 11/059* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001635

(22) 국제출원일: 2011 년 3 월 9 일 (09.03.2011)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0005688 2011 년 1 월 20 일 (20.01.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **현대메티아 주식회사 (HYUNDAI METIA CO., LTD.)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 신촌동 192-7, 642-370 Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이창섭 (LEE, Chang Seop)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 신촌동 192-7, 641-370 Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: **노경규 (NOH, Kyong-kyu)**; 서울시 서초구 서초동 1503-9 매강빌딩 4 층 에이치앤에이치국제특허법률사무소, 137-070 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

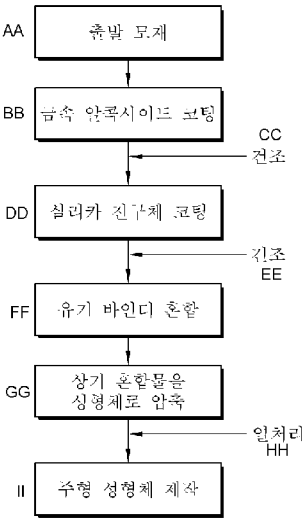
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: MOLDING MATERIAL, MOLD, METHOD FOR PREPARING MOLDING MATERIAL, AND METHOD FOR PREPARING MOLD, THROUGH DUAL COATING PROCESS

(54) **발명의 명칭** : 이중 코팅공정을 통한 주형재료, 주형, 주형재료의 제조방법 및 주형의 제조방법

[Fig. 1]



AA ... Starting parent material
BB ... Coating with metal alkoxide
CC, EE ... Drying
DD ... Coating with silica precursor
FF ... Mixing with organic binder
GG ... Compression of the mixture to form molded body
HH ... Heat treatment
II ... Manufacture of molded body

(57) **Abstract**: The present invention relates to a molding material, a mold, a method for preparing the molding material, and a method for preparing the mold, through a dual coating step. The method for preparing the molding material comprises: a first step of forming a first layer by coating a starting powder consisting of alumina and silica with metal alkoxides; a second step of forming a second layer by coating the powder with silica precursors; a third step of mixing the coated powder with organic binders; a forth step of compressing the mixture to form a molded body; and a fifth step of heat-treating the molded body.

(57) **요약서**: 본 발명은 이중 코팅공정을 통한 주형재료, 주형, 주형재료의 제조방법 및 주형의 제조방법에 관한 것으로, 그 구성인 주형재료의 제조방법은, 알루미나와 실리카로 구성된 출발분말을 금속 알콕사이드로 코팅하여 제 1 층을 형성하는 제 1 단계와, 실리카 전구체로 코팅하여 제 2 층을 형성하는 제 2 단계 및 상기의 코팅된 분말을 유기바인더와 혼합하는 제 3 단계, 상기 혼합물을 성형체로 압축하는 제 4 단계, 그리고 상기 성형체를 열처리시키는 5 단계를 포함하여 구성될 수 있다.

WO 2012/099296 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 이중 코팅공정을 통한 주형재료, 주형, 주형재료의 제조방법 및 주형의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 주형재료, 주형, 주형재료의 제조방법 및 주형의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기존의 주형제작공정을 개선 시킴으로써 보다 효율적인 제조공정 및 우수한 물성을 갖는 주형을 제작할 수 있는 이중 코팅공정을 통해 주형재료, 주형, 주형재료의 제조방법 및 주형의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 현재의 주형품은 상대적으로 낮은 열처리 온도 (900이상), 우수한 기계적 특성 및 열적 안정성, 우수한 붕괴성 및 치수 안정성, 그리고 비교적 짧은 공정시간을 가지는 컨버트 몰드 프로세스 (convert mold process)에 의해 제조되고 있으며, 이는 자동차 및 항공산업 등에서 부품의 주조를 위한 내화물 주형을 제작하는데 사용되고 있다. 상기 컨버트 몰드 프로세스는 다음의 여섯 개의 주 공정으로 나뉜다.

[3] (1) 유기 바인더가 코팅된 출발분말의 제조

[4] (2) 상기 (1)의 출발분말을 200 출발몰드로 성형

[5] (3) 무기 바인더가 포함된 전구체 혼합물 (수용액)에 침지

[6] (4) 상기 (3)의 몰드 1차 건조

[7] (5) 상기 (4)의 몰드 2차 건조

[8] (6) 상기 (5)의 몰드 1000 열처리

[9] 컨버트 몰드 프로세스는 상기의 공정 동안 가수분해 반응과 치환 반응을 한다.

[10] (1) 가수분해 반응

[11] $NaOR + H_2O \rightarrow ROH + NaOH$

[12] $nSi(OR)_4 + 4nH_2O \rightarrow nSiO_2 + 4nROH$

[13] 상기 반응에서 *NaOR, ROH, NaOH, $Si(OR)_4$ 와 SiO_2* 는 각각 소듐 알콕사이드, 알콜, 수산화 소듐, 알킬 실리케이트, 규산염으로 명명하며, 사용된 소듐 알콕사이드는 알칼리 금속 알콕사이드 중 하나로 선택된 것이다. 소듐 알콕사이드와 알킬 실리케이트는 물에 의해 수산화 소듐, 실리카, 알콜로 가수분해되며, 특히 알킬 실리케이트는 가수분해 반응과 동시에 가수반응을통해 생성된 실란올 (SiOH) 분자끼리 반응하는 축합 반응 즉, 졸-겔 반응으로 규산염을 생성시킨다.

[14] (2) 치환 반응

[15] $2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2O{\cdot}SiO_2 + H_2O$

[16] 소듐 실리케이트 (규산염)는 약 1000 온도에서 수산화 소듐과 실리카의

반응으로 합성된다. 상기 반응에서 사용된 수산화 소듐은 유리상을 쉽게 생성시키기 위한 네트워크 개질재 (network modifier)로 사용된 것이다. 또한, 상기 반응 동안 규사 및 알루미나로 이루어진 출발분말 (비드 bead) 표면에 코팅된 유기 바인더는 모두 연소 (burning) 된다. 이러한 과정을 통해 유기바인더는 무기바인더로 치환되어 높은 온도 (1500 ~ 1600)의 용융 주조물에 견딜 수 있는 주형물이 제조된다.

[17] 그러나, 상기한 바와 같은 종래 기술에서는 다음과 같은 문제점이 있었다.

[18] 유기바인더에 의해 성형된 주형을 금속 알콕사이드 및 실리카 전구체가 혼합된 바인더 (무기 바인더)에 침지하게 됨으로써 무기 바인더가 주형의 일측에 편중되는 현상이 나타나게 되며, 금속 알콕사이드와 실리카 전구체의 균일 혼합이 이루어 지지 않을 경우 무기 바인더로의 전환 효율이 감소할 뿐 아니라 유리상이 주형 표면에 균일하게 코팅되지 않아 불량발생이 야기된다. 또한 기존의 컨버트 몰드 프로세스는 출발분말 표면에 코팅된 유기바인더의 연소에 의해 무기바인더로 치환되는 공정에 의한 것으로 이 연소과정에서 무기바인더의 손실이 발생 될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[19] 따라서, 본 발명의 목적은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 무기 바인더의 전구체가 출발분말에 균일하게 코팅되게 할 뿐 아니라 무기 바인더의 높은 유리상 전환효율과 낮은 손실률을 가진 주형을 제조할 수 있는 주형재료 및 주형 제작방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[20] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명인 주형재료의 제조방법은, 알루미나와 실리카로 구성된 출발분말을 금속 알콕사이드로 코팅하여 제 1층을 형성하는 제 1단계와, 실리카 전구체로 코팅하여 제 2층을 형성하는 제 2단계 및 상기의 코팅된 분말을 유기바인더와 혼합하는 제3단계, 상기 혼합물을 성형체로 압축하는 제 4단계, 그리고 상기 성형체를 열처리시키는 5단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[21] 그리고, 본 발명인 주형의 제조방법의 다른 실시 예는, 출발분말을 실리카 전구체로 코팅하여 제1층을 형성하는 제 1단계와, 금속 알콕사이드로 코팅하여 제 2층을 형성하는 제 2단계 및 상기의 코팅된 분말을 유기바인더와 혼합하는 제 3단계, 상기 혼합물을 성형체로 압축하는 제 4단계, 그리고 상기 성형체를 열처리시키는 5단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[22] 상기 1, 2 단계는 실리카 전구체 또는 금속 알콕사이드를 1 분 이상 1 시간 이내의 출발분말과의 혼합시간을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.

[23] 상기 1단계는 80 내지 200℃ 이상에서 0.5 시간 이상 건조과정을 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[24] 상기 2단계는 80 내지 200℃ 이상에서 0.5 시간 이상 건조과정을 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[25] 상기 실리카 전구체는, 단분자 규산염 전구체 및 고분자 실록산 전구체 중 어느 하나 이상을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다. 더욱 상세하게는 상기 실리카 전구체는, 폴리다이메틸 실록산 (PDMS) 또는 테트라에톡시실란 (TEOS) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[26] 상기 금속 알콕사이드는, 다음의 화학식으로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[27] M-O-R (M: 알칼리 금속, R: 수소, 알킬기)

[28] 상기 3단계의 유기 바인더는, 지용성 바인더 및 수용성 바인더로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[29] 또한, 상기 3 단계 이후에 80 내지 200℃ 이상에서 0.5 시간 이상 건조과정을 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[30] 상기 제 4 단계에서 성형체의 가압온도는 실리카 전구체, 금속 알콕사이드, 또는 유기바인더의 비점 이하의 모든 온도에서 성형될 수 있다

[31] 상기 1, 2단계의 건조과정 이전에, 가수분해 반응을 위해 성형체를 대기 중에 방치하는 방법 또는 물을 혼합시키는방법 중 어느 하나의 방법이 더 추가되어 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[32] 본 발명에 의한 주형재료, 주형, 주형이 제조방법 및 주형의 제조방법에서는 다음과 같은 효과가 있다.

[33] 금속 알콕사이드와 실리카 전구체를 각각 다른 층으로 코팅시킴으로써 금속염과 실리카가 주형 표면에 균일하게 코팅될 수 있도록 하여 기존의 주형제작 방법에 의한 주형품에 비해 주형제작 시 불량발생의 감소 및 전구체의 높은 유리상 전환효율로 우수한 물성을 가진 양품의 주형품이 만들어지는 효과가 있다. 또한, 기존의 주형 제작공정인 컨버트 몰드 프로세스의 유기바인더의 무기바인더로의 치환공정에서 발생되는 무기바인더의 손실을 저하시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 본 발명에 의한 주형을 제조하는 방법의 제 1실시 예를 보인 순서도.

[35] 도 2는 본 발명에 의한 주형을 제조하는 방법의 제 2실시 예를 보인 순서도.

[36] 도 3은 기존의 주형 제조공정과 본 발명의 제 1, 2 실시예의 주형 제조공정에 의해 제작된 주형의 파괴단면을 주사전자현미경에 의한 형상으로 나타낸 도면 (실리카 전구체로는 테트라에틸오쏘실리케이트 (tetraethyl orthsilicate, TEOS)를 금속 알콕사이드로는 소듐 메톡사이드 (sodium methoxide, NaOMe)를 사용).

[37] 도 4은 기존의 주형 제조공정과 본 발명의 제 1, 2 실시예의 주형 제조공정에 의해 제작된 주형의 파괴강도를 보인 그래프.

[38]

발명의 실시를 위한 형태

[39] 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[40] 이하, 본 발명에 따른 내화물 주형재료, 주형 및 주형의 제조방법에 대하여 자세히 설명한다.

[41] 본 발명에 의한 내화물 주형을 제조하는 방법은 다양한 실시 예가 있으나, 본 출원에서는 대표적인 실시 예를 설명하며, 여러 가지 제조공정의 실시 예는 상기의 과제 해결 수단에서 열거한 공정에 의거하여 제조할 수 있다.

[42] 상기 내화물 주형의 제조공정으로 제 1 실시 예는, 도 1에 도시된 바와 같이, 알루미나와 실리카로 구성된 출발분말을 금속 알콕사이드로 코팅하여 제 1층을 형성하는 제 1단계와, 실리카 전구체로 코팅하여 제 2층을 형성하는 제 2단계 및 상기의 코팅된 분말을 유기바인더와 혼합하는 제 3단계, 상기 혼합물을 성형체로 압축하는 제 4단계, 그리고 상기 성형체를 열처리시키는 5단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[43] 그리고, 상기 주형의 제조공정으로 제 2 실시 예는, 도 2에 도시된 바와 같이, 출발분말을 실리카 전구체로 코팅하여 제1층을 형성하는 제 1단계와, 금속 알콕사이드로 코팅하여 제 2층을 형성하는 제 2단계 및 상기의 코팅된 분말을 유기바인더와 혼합하는 제 3단계, 상기 혼합물을 성형체로 압축하는 제 4단계, 그리고 상기 성형체를 열처리시키는 5단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[44] 먼저, 본 발명에 의한 내화물 주형을 제조하기 위해서는 주형재료를 제조해야 하는데, 주형재료를 제조하기 위해서는 분말이 필요하다. 상기 분말은 여러 가지 재질로 구성될 수 있으며, 예를 들면, 실리카 (SiO_2) 또는 산화알루미늄 (Al_2O_3)의 비드로 구성될 수 있다. 물론, 실리카와 산화알루미늄이 일정 비율로 혼합된 조성의 비드로 구성될 수도 있다.

[45] 상기 기술된 실리카 전구체는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라 부톡시실란, 테트라이소프록폭시실란, 메톡시트리에톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메칠디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 테트라메톡시메틸실란. 테트라메톡시에틸실란, 테트라에톡시메틸실란 등이 사용되며, 본 발명에서 새롭게 사용된 고분자 형태의 폴리실록산 화합물로

디오가노디클로로실란, 디메틸디클로로실란, 에틸메틸디클로로실란, 디에틸디클로로실란, 디-n-프로필디클로로실란, 디-i-프로필디클로로실란, 헥실메틸디클로로실란, 디-n-부틸디클로로실란, 디-i-부틸디클로로실란, 디-t-부틸디클로로실란 및 n-부틸메틸디클로로실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 직쇄 하이드록시 말단 블록화 폴리오가노실록산 중 어느 하나 또는 이들의 조합이다. 또한 말단기는 하이드록시, 알킬, 비닐, 하이드로겐 등 하나를 포함하며, 이 중에서 요구물성 및 특성에 적합한 화합물을 선택하여 사용할 수 있으며, 그 함유량으로 1-100 중량%의 범위를 사용한다.

[46] 특히, 본 발명에서의 실리카 전구체는 기존의 실리카 전구체를 단독으로 사용하거나 또는 고분자형태의 폴리실록산과 특정 중량비로 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 특히, 상기의 폴리실록산 형태의 규산염 전구체는 점도 및 사슬길이 등의 분자구조가 다른 전구체를 혼합하여 사용할 수 있다.

[47]

[48] *상기 실리카 전구체를 용해하는 용제로는 알콜용제가 일반적이며, 예를 들면 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 이소부틸알콜, 헥실알콜, 사이클로헥실알콜 등을 함유량 1-90 중량%로 한다.

[49] 상기 금속 알콕사이드는 일반식 MOR로 표현되며 M은 알칼리 금속을, R은 수소 또는 알킬기를 나타내며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기, 헥실기, 사이클로 헥실기 중 하나를 선택하며 1-100 중량 %를 사용한다.

[50] 상기 금속 알콕사이드를 용해하는 용제로는 알콜용제가 일반적이며, 예를 들면 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 이소부틸알콜, 헥실알콜, 사이클로헥실알콜 등을 함유량 1-90 중량%로 한다.

[51] 알루미나와 실리카로 구성된 출발분말에 실리카 전구체 (실시 예 1에 의거) 또는 금속 알콕사이드 (실시 예 2에 의거)를 코팅하여 무기 바인더 전구체가 코팅된 분말을 제조한다.

[52] 그리고, 실리카 전구체 (실시 예 1에 의거) 또는 금속 알콕사이드 (실시 예 2에 의거)가 코팅된 분말을 건조 시키는 건조단계가 진행된다. 상기 건조단계는 분말을 80이상의 건조기에서 0.5시간 이상 방치하는 것으로 이루어진다. 상기 건조단계는 상기 실리카 전구체 및 금속 알콕사이드에 혼합된 알콜을 건조 시키는 공정을 포함한다.

[53] 다음으로, 상기 건조된 분말에 금속 알콕사이드 (실시 예 1에 의거) 또는 실리카 전구체 (실시 예 2에 의거)를 코팅하여 이중코팅 분말을 제조한다.

[54] 그리고, 상기의 금속 알콕사이드와 실리카 전구체가 코팅된 분말을 건조시키는 건조단계가 진행된다. 상기 건조단계는 상술한 바와 같이 80이상의 건조기에서 0.5 시간 이상 방치하는 것으로 이루어진다. 상기 건조단계는 상기 금속 알콕사이드와 실리카 전구체에 혼합된 알콜을 건조 시키는 공정을 포함한다.

[55] 상기 제 1, 2단계의 건조공정 이전에, 무기 바인더의 충분한 가수분해 반응을

위해서는 코팅된 분말을 대기 중에 방치하는 방법, 물을 혼합 시키는 방법 등의 방법을 사용 할 수 있다. 하지만 본 발명에는 80-100 건조기에서 0.5-2시간 정도 건조시키는 공정으로 무기바인더 전구체의 가수분해 반응과 함께 전구체에 혼합된 알콜 또는 가수분해 반응 중에 생성된 알콜을 건조 시키는 공정을 포함한다. 따라서, 가수분해 반응을 위한 공정과정이 별도로 필요치 않아 공정 시간이 단축된다. 이상과 같은 과정에 의해 주형재료가 만들어진다.

[56] 한편, 상기 주형재료를 이용하여, 주형을 제조하게 되는데, 상기 주형재료에 유기 바인더와 혼합하는 제 3 단계가 진행된다. 이후 가압성형압축으로 성형체를 형성하는 제 4단계가 진행된다. 상술한 과정에 의해 주형이 제조되며, 주형을 제조하는 바람직한 방법은 도 1, 2에 도시된 바와 같이, 상기 바인더에 의해 코팅된 주형을 열처리하는 제 5단계를 포함하여 구성될 수 있다. 상기 열처리 공정은 900 이상에서 0.5시간 이상 동안 방치하는 것에 의해 이루어질 수 있다.

[57] 또한 본 발명에는 성형체를 열처리하는 공정으로 무기 바인더 전구체의 가수분해 반응과 함께 전구체에 혼합된 알콜 또는 가수분해 반응 중에 생성된 알콜을 건조시키는 공정이 포함된다.

[58] 건조 공정 시 발생하는 가수분해 및 축합 반응 (졸-겔반응)은 다음과 같다.

[59] $NaOMe + H_2O \rightarrow MeOH + NaOH$

[60] $nSi(OEt)_4 + 4nH_2O \rightarrow (n+1)SiO_2 + 4nEtOH$

[61] 그리고, 상기 성형체를 열처리하는 것은 상술한 바와 같이 900 이상에서 진행되는 것이 바람직하다. 이때 다음과 같은 유리화 반응에 의해 고강도의 주형 성형품이 제작된다.

[62] $2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2O{\cdot}SiO_2 + H_2O$

[63] 기존의 컨버트 몰드 프로세스는 유기바인더의 무기바인더로의 치환으로 인해 무기바인더의 손실을 야기시킨다. 하지만 상기 실시 예에 의거한 공정에 의해 제작된 주형품은 이러한 치환반응이 생성되지 않아 무기바인더의 유리상으로의 전환율을 증대시켜 무기 바인더 전구체의 효율을 증가시키는 이점을 가지고 있다.

[64] 또한, 금속 알콕사이드와 실리카 전구체를 같이 혼합하여 사용하는 기존의 주형제작 방법에 비해 금속 알콕사이드와 실리카 전구체를 각각 다른 층으로 코팅시킴으로써 금속염과 실리카를 주형 표면에 균일하게 도포될 수 있도록 하여 주형제작 시 불량발생의 감소 및 전구체의 높은 유리상 전환효율을 가진 고강도의 주형품이 만들어지는 효과가 있다.

[65] 도 3는 컨버트 몰드 프로세스에 의한 기존의 주형 제작공정과 본 발명의 제 1, 2 실시 예에 의거한 제조 공정들에 의해 제작된 주형의 파괴단면을 주사전자현미경으로 비교한 도면으로 실시 예에 사용된 실리카 전구체로는 TEOS, 금속 알콕사이드로는 NaOMe를 사용하였다. 국소적인 유리상을 보이는 기존의 주형공정에 의한 주형에 비해 금속 알콕사이드와 실리카 전구체를 각각

다른 층으로 코팅시킨 공정에서는 주형 표면에 균일한 유리상이 코팅되어 있음을 알 수 있다.

[66] 도4은 기존의 주형 제조공정과 본 발명의 제 1, 2 실시 예의 주형 제조공정에 의해 제작된 주형의 파괴강도를 보인 그래프이다. 전자주사현미경에서 보았듯이, 실시 예 1 (type B)에 의한 주형의 강도가 실시예 2 (type C)에 의한 강도보다 높다. 또한, 기존의 주형공정으로 제작된 주형보다 본 발명에 의한 제 1, 2 실시 예로 제작된 주형의 강도가 높게 나타났으며, 이는 주형표면에 균일하게 형성된 유리상 및 높은 전환율 때문이다.

청구범위

[청구항 1] 분말에 규산염 전구체를 코팅하여 제 1층을 형성하는 제 1단계 그리고,
금속 알콕사이드를 코팅하여 제 2층을 형성하는 제 2단계를 포함하여 구성되는 이중코팅공정을 통한 주형.

[청구항 2] 분말에 금속 알콕사이드를 코팅하여 제 1층을 형성하는 제 1단계 그리고,
규산염 전구체를 코팅하여 제 2층으로 형성하는 제 2단계를 포함하여 구성되는 방법으로 제조되는 이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.

[청구항 3] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 제 1단계에는,
상기 제 1층의 코팅 후 건조시키는 단계를 더 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.

[청구항 4] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 제 2단계에는,
상기 제 2층의 코팅 후 건조시키는 단계를 더 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.

[청구항 5] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 규산염 전구체는,
단분자 규산염 전구체 및 고분자 실록산 전구체 중 어느 하나 이상을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.

[청구항 6] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 규산염 전구체는,
PDMS 또는 TEOS 중 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.

[청구항 7] 제 1항 또는 제 2항에 있어서,
상기 금속 알콕사이드는,
다음의 화학식으로 구성되는 것을 특징으로 하는 이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.
M-O-R(M: 알칼리 금속, R: 수소, 알킬기)

[청구항 8] 제 3항에 있어서,
상기 건조단계는,
80 ℃ 이상에서 0.5 내지 2시간 건조시키는 것을 특징으로 하는 이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.

[청구항 9] 제 4항에 있어서,

상기 건조단계는,
80 이상에서 0.5 내지 2시간 건조시키는 것을 특징으로 하는
이중코팅공정을 통한 주형재료의 제조방법.

[청구항 10] 제 1항 또는 제 2항의 주형재료에 유기바인더를 혼합하는 제 3단계
그리고,
상기 바인더와 혼합된 주형재료를 열처리하는 제 4단계를
포함하여 구성되는 이중코팅공정을 통한 주형의 제조방법.

[청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 제 3, 4단계 전에,
가수분해 반응을 위해 성형체를 대기 중에 방치하는 방법 또는
물을 혼합시키는 방법 중 어느 하나의 방법이 더 추가되는 것을
특징으로 하는 이중코팅공정을 통한 주형의 제조방법.

[청구항 12] 제 10항에 있어서,
상기 바인더는, 지용성 바인더로 구성되는 것을 특징으로 하는
이중코팅공정을 통한 주형의 제조방법.

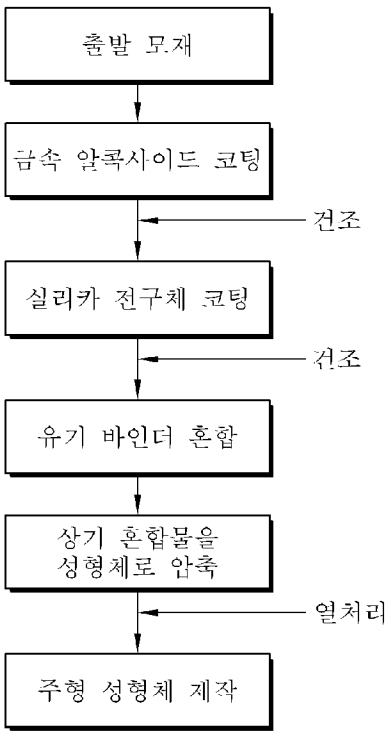
[청구항 13] 제 10항에 있어서,
상기 바인더는, 수용성 바인더로 구성되는 것을 특징으로 하는
이중코팅공정을 통한 주형의 제조방법.

[청구항 14] 제 1항 또는 제 2항의 방법으로 제조되는 이중코팅공정을 통한
주형재료.

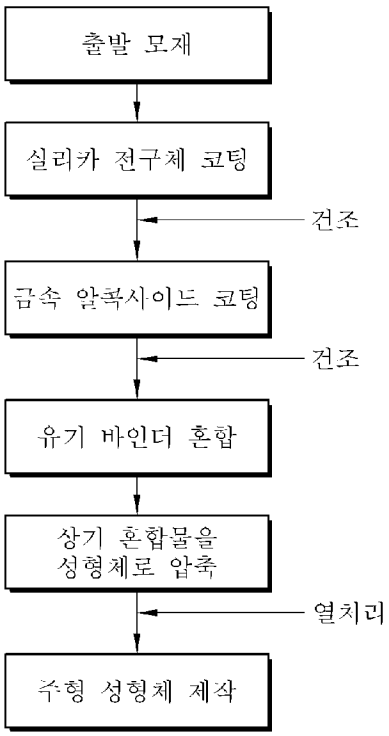
[청구항 15] 제 10항의 방법으로 제조되는 이중코팅공정을 통한 주형.

[청구항 16] 제 1항 또는 제 2항의 방법으로 제조되는 주형에 의해 제작된
주조품.

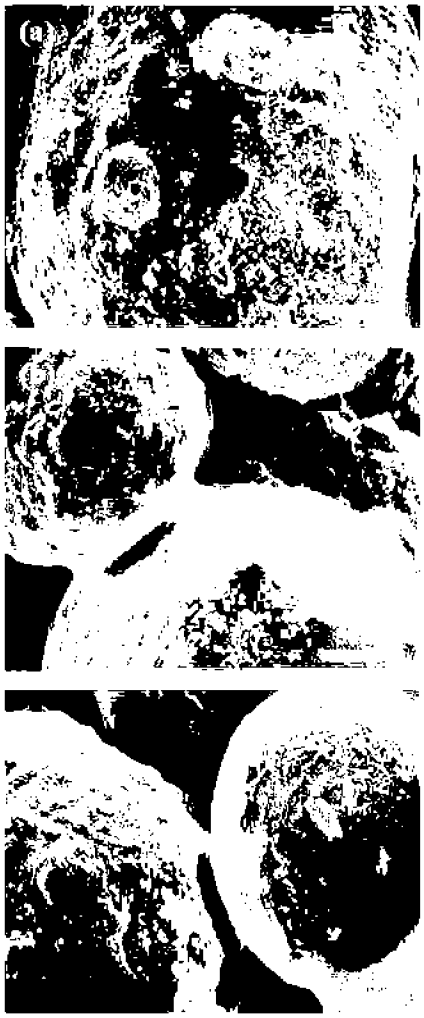
[Fig. 1]


출발 모재
금속 알콕사이드 코팅
건조
실리카 전구체 코팅
건조
유기 바인더 혼합
상기 혼합물을
성형체로 압축
열처리
주형 성형체 제작

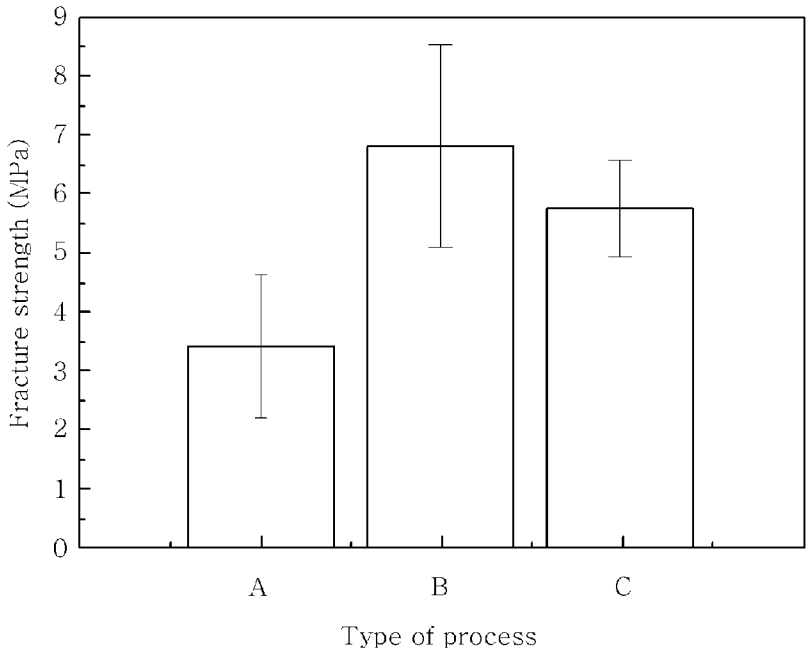
[Fig. 2]


출발 모재
실리카 전구체 코팅
건조
금속 알콕사이드 코팅
건조
유기 바인더 혼합
상기 혼합물을
성형체로 압축
열처리
주형 성형체 제작

[Fig. 3]



[Fig. 4]



A : 기존주형공정

B : 이중코팅주형공정 (실시예 1)

B : 이중코팅주형공정 (실시예 2)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2011/001635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22C 9/12(2006.01)i, B22C 3/00(2006.01)i, B22C 1/12(2006.01)i, B22D 11/059(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)

B22C 9/12; B22C 1/18; B22C 5/00; B22D 17/20; C01B 13/32; C01B 33/113; B22C 1/00; B22C 9/00; B22C 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: mold, molding sand, powder, powder, silica, aluminum oxide, silicate precursor, metal alkoxide, coating, binder, heat treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0005610 A (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS et al.) 18 January 2011 See abstract and claims 1 - 8.	1-16
A	KR 10-0855809 B1 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 01 September 2008 See abstract and claims 1 - 16.	1-16
A	KR 10-2006-0052701 A (ESK CERAMICS GMBH & CO. KG) 19 May 2006 See abstract and claims 1 - 25.	1-16
A	KR 10-2003-0064780 A (FOSEKO INTERNATIONAL LIMITED) 02 August 2003 See abstract and claims 1 - 15.	1-16
A	JP 2000-271698 A (RITSUMEIKAN et al.) 03 October 2000 See abstract and claims 1 - 12.	1-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 FEBRUARY 2012 (01.02.2012)	**06 FEBRUARY 2012 (06.02.2012)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2011/001635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0005610 A	18.01.2011	NONE	
KR 10-0855809 B1	01.09.2008	EP 1758817 A1	07.03.2007
		JP 2008-504200 A	14.02.2008
		US 2007-0259176 A1	08.11.2007
		WO 2005-123578 A1	29.12.2005
KR 10-2006-0052701 A	19.05.2006	JP 2006-527090 A	30.11.2006
		US 2007-0054057 A1	08.03.2007
		WO 2004-110680 A2	23.12.2004
		WO 2004-110680 A3	23.12.2004
KR 10-2003-0064780 A	02.08.2003	AU 2002-10754 A1	15.05.2002
		AU 2002-210754 B2	15.12.2005
		CA 2426790 A1	10.05.2002
		CA 2426790 C	13.01.2009
		CN 1473079 A	04.02.2004
		CN 1473079 C0	19.04.2006
		EP 1351785 A1	15.10.2003
		EP 1351785 B1	27.09.2006
		JP 04-352423 B2	07.08.2009
		JP 2004-512957 A	30.04.2004
		US 2003-0183364 A1	02.10.2003
		US 6863113 B2	08.03.2005
		WO 02-36289 A1	10.05.2002
JP 2000-271698 A	03.10.2000	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2011/001635

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22C 9/12(2006.01)i, B22C 3/00(2006.01)i, B22C 1/12(2006.01)i, B22D 11/059(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B22C 9/12; B22C 1/18; B22C 5/00; B22D 17/20; C01B 13/32; C01B 33/113; B22C 1/00; B22C 9/00; B22C 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 주형, 주물사, 분말, 파우더, 실리카, 산화알루미늄, 규산염전구체, 금속알콕사이드, 코팅, 바인더, 열처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0005610 A (창원대학교 산학협력단 외 2명) 2011.01.18 요약서 및 청구항 제1항 내지 제8항 참조.	1-16
A	KR 10-0855809 B1 (대구사 아게) 2008.09.01 요약서 및 청구항 제1항 내지 제16항 참조.	1-16
A	KR 10-2006-0052701 A (이에스케이 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게) 2006.05.19 요약서 및 청구항 제1항 내지 제25항 참조.	1-16
A	KR 10-2003-0064780 A (호세코 인터내쇼날 리미팃드) 2003.08.02 요약서 및 청구항 제1항 내지 제15항 참조.	1-16
A	JP 2000-271698 A (RITSUMEIKAN 외 2명) 2000.10.03 요약서 및 청구항 제1항 내지 제12항 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2012년 02월 01일 (01.02.2012)	**2012년 02월 06일 (06.02.2012)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
이정엽
전화번호 82-42-481-8749

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2011/001635

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0005610 A	2011.01.18	없음	
KR 10-0855809 B1	2008.09.01	EP 1758817 A1	2007.03.07
		JP 2008-504200 A	2008.02.14
		US 2007-0259176 A1	2007.11.08
		WO 2005-123578 A1	2005.12.29
KR 10-2006-0052701 A	2006.05.19	JP 2006-527090 A	2006.11.30
		US 2007-0054057 A1	2007.03.08
		WO 2004-110680 A2	2004.12.23
		WO 2004-110680 A3	2004.12.23
KR 10-2003-0064780 A	2003.08.02	AU 2002-10754 A1	2002.05.15
		AU 2002-210754 B2	2005.12.15
		CA 2426790 A1	2002.05.10
		CA 2426790 C	2009.01.13
		CN 1473079 A	2004.02.04
		CN 1473079 C0	2006.04.19
		EP 1351785 A1	2003.10.15
		EP 1351785 B1	2006.09.27
		JP 04-352423 B2	2009.08.07
		JP 2004-512957 A	2004.04.30
		US 2003-0183364 A1	2003.10.02
		US 6863113 B2	2005.03.08
		WO 02-36289 A1	2002.05.10
JP 2000-271698 A	2000.10.03	없음	