

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-100162

(P2017-100162A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 C 9/02 (2006.01)	B 2 2 C 9/02 1 0 3 C	4 E 0 9 2
B 2 2 C 1/22 (2006.01)	B 2 2 C 1/22 C	
B 2 2 C 1/10 (2006.01)	B 2 2 C 9/02 1 0 1 Z	
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 2 2 C 1/10 Z	
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-236136 (P2015-236136)

(22) 出願日 平成27年12月2日 (2015.12.2)

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(74) 代理人 100103517

弁理士 岡本 寛之

(74) 代理人 100149607

弁理士 宇田 新一

(72) 発明者 高田 和樹

大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内

(72) 発明者 森田 勉司

愛知県知多郡美浜町大字野間字中新田5番地 株式会社トウチュウ内

(72) 発明者 山川 晟男

大阪府八尾市福万寺町2-17-15

最終頁に続く

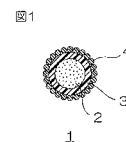
(54) 【発明の名称】 砂型の製造方法および砂型

(57) 【要約】

【課題】砂型の造形不良を抑制できる砂型の製造方法および砂型を提供すること。

【解決手段】砂2と、砂2を被覆する樹脂硬化物を含有する表面改質層3とを有し、表面改質層3に付着する硬化剤4を備える鋳物砂1を準備して、鋳物砂1を層状に形成し、鋳物砂1の層にバインダーを添加して、バインダーの添加部分を固め、鋳物砂1の層形成およびバインダーの添加を繰り返して、バインダーの添加部分を積層する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

砂と、前記砂を被覆する樹脂硬化物を含有する表面改質層とを有し、前記表面改質層に付着する硬化剤を備える鋳物砂を準備する準備工程と、

前記鋳物砂を層状に形成し、前記鋳物砂の層にバインダーを添加して、前記鋳物砂の層における前記バインダーの添加部分を固める固化工程と、

前記固化工程を繰り返して、前記添加部分を積層する積層工程と、を含むことを特徴とする、砂型の製造方法。

【請求項 2】

前記樹脂硬化物は、フラン樹脂であり、

前記バインダーは、フラン樹脂前駆体を含有していることを特徴とする、請求項 1 に記載の砂型の製造方法。

10

【請求項 3】

前記固化工程前において、前記鋳物砂に流動化剤を添加する流動化工程を、さらに含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の砂型の製造方法。

【請求項 4】

砂と、前記砂を被覆する樹脂硬化物を含有する表面改質層とを有する鋳物砂と、前記鋳物砂を互いに接着するバインダー硬化物を含有することを特徴とする、砂型。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、砂型の製造方法および砂型に関する。

【背景技術】

【0002】

鋳造により製品（鋳物）を作製するには、まず、鋳型を造形した後、その鋳型に溶解した材料（例えば、金属など）を流し込み、所要の形状に形成する。

【0003】

そのような鋳型の製造方法（造形方法）として、鋳物砂に、硬化剤を添加した後、バインダーを添加し、バインダーを硬化させて造形する方法が知られている。

【0004】

例えば、天然珪砂、人工砂および硬化剤を混練して鋳物砂とし、その鋳物砂にバインダーを添加して、バインダーを硬化させる砂型の製造方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 240799 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献 1 に記載の砂型の製造方法では、バインダーを十分に硬化させることができず、砂型の造形不良が生じる場合がある。

40

【0007】

そこで、本発明の目的は、砂型の造形不良を抑制できる砂型の製造方法および砂型を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明 [1] は、砂と、前記砂を被覆する樹脂硬化物を含有する表面改質層とを有し、前記表面改質層に付着する硬化剤を備える鋳物砂を準備する準備工程と、前記鋳物砂を層状に形成し、前記鋳物砂の層にバインダーを添加して、前記鋳物砂の層における前記バイン

50

ンダーの添加部分を固める固化工程と、前記固化工程を繰り返して、前記添加部分を積層する積層工程と、を含む、砂型の製造方法を含んでいる。

【0009】

このような方法によれば、樹脂硬化物が砂を被覆し、硬化剤が表面改質層に付着しているので、硬化剤が砂と接触することを抑制できる。

【0010】

しかるに、硬化剤が砂と接触すると、砂に含有される成分により、硬化剤の活性能が低下してしまう場合がある。この場合、硬化剤が添加された鋳物砂にバインダーを添加しても、バインダーを十分に硬化させることができず、砂型の造形不良が生じるといふ不具合がある。

10

【0011】

一方、上記の方法によれば、樹脂硬化物を含有する表面改質層により、硬化剤と砂との接触が抑制されているので、硬化剤の活性能が、砂に含有される成分により、低下することを抑制できる。

【0012】

そして、表面改質層に硬化剤が付着しているので、鋳物砂を層状に形成し、鋳物砂の層にバインダーを添加すると、硬化剤とバインダーとを効率よく接触させることができる。

【0013】

そのため、バインダーを確実に硬化させることができ、鋳物砂の層におけるバインダーの添加部分を確実に固めることができる。その後、添加部分を積層することにより、砂型を造形できるので、砂型の造形不良を抑制することができる。

20

【0014】

本発明[2]は、前記樹脂硬化物は、フラン樹脂であり、前記バインダーは、フラン樹脂前駆体を含有している、[1]に記載の砂型の製造方法を含んでいる。

【0015】

このような方法によれば、表面改質層がフラン樹脂を含有し、バインダーがフラン樹脂前駆体を含有しているので、フラン樹脂を硬化させる硬化剤と、バインダーを硬化させる硬化剤とを兼用することができる。そのため、樹脂硬化物とバインダーとを効率良く硬化させることができる。

【0016】

本発明[3]は、前記固化工程前において、前記鋳物砂に流動化剤を添加する流動化工程をさらに含む、[1]または[2]に記載の砂型の製造方法を含んでいる。

30

【0017】

このような方法によれば、固化工程前において鋳物砂に流動化剤を添加するので、鋳物砂の流動性を調整することができる。そのため、鋳物砂を精度よく層状に形成することができ、ひいては、砂型の造形精度の向上を図ることができる。

【0018】

本発明[4]は、砂と、前記砂を被覆する樹脂硬化物を含有する表面改質層とを有する鋳物砂と、前記鋳物砂を互いに接着するバインダー硬化物とを含有する、砂型を含んでいる。

40

【0019】

このような構成によれば、砂型が、表面改質層を有する鋳物砂を含有しているので、鋳物砂をバインダー硬化物により確実に接着することができ、ひいては、砂型の造形不良を抑制することができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の砂型の製造方法および砂型によれば、砂型の造形不良を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

50

【図1】図1は、本発明の砂型の製造方法の一実施形態に用いられる鑄物砂の概略構成図である。

【図2】図2Aは、本発明の砂型の製造方法の一実施形態を説明するための説明図であって、鑄物砂を層状に形成して、第1鑄物砂層を形成する工程を示す。図2Bは、図2Aに続いて、第1鑄物砂層にバインダーを添加する工程を示す。図2Cは、図2Bに続いて、第1鑄物砂層上に、再度、鑄物砂を層状に形成して、第2鑄物砂層を形成する工程を示す。図2Dは、図2Cに続いて、第2鑄物砂層にバインダーを添加する工程を示す。

図2Eは、図2Dに続いて、鑄物砂の層形成およびバインダーの添加を順次繰り返し、砂型を形成する工程を示す。図2Fは、本発明の砂型の一実施形態の断面図を示す。

【図3】図3Aは、各実施例および各比較例における、抗折力試験を説明するための説明図であって、試験柱の斜視図を示す。図3Bは、図3Aに示す試験柱が、試験装置に挟持されている状態を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の砂型の製造方法は、鑄物砂を準備する準備工程と、鑄物砂を層状に形成した後、バインダーを添加して、鑄物砂を固める固化工程と、固められた鑄物砂を積層して造形する積層工程とを含んでいる。

【0023】

1. 準備工程

このような方法では、まず、鑄物砂を準備する（準備工程）。

20

【0024】

このような鑄物砂を準備するには、まず、砂と樹脂組成物とを準備する。

【0025】

砂は、複数の粒子の集合である。砂の粒子径（砂一粒子の粒子径：単一粒子径）は、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $53\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは、 $75\mu\text{m}$ 以上、例えば、 $390\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $300\mu\text{m}$ 以下である。なお、砂の各粒子の粒子径は、粒度分布測定装置により測定される。

【0026】

なお、複数の砂において、砂の粒子径は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。複数の砂において砂の粒子径が互いに異なる場合、砂の粒度構成（粒度分布）は、各砂の粒子径が上記の範囲内であれば、特に制限されない。

30

【0027】

また、砂が、粒子径が $53\mu\text{m}$ 未満の砂（以下、PANとする。）を含む場合、PANの含有割合は、砂全量に対して、例えば、0質量%を超過し、例えば、10質量%以下、好ましくは、0.5質量%以下である。

【0028】

このような砂としては、例えば、天然珪砂、人工砂およびそれらの混合砂が挙げられる。

【0029】

天然珪砂は、石英（二酸化珪素： SiO_2 ）を主成分とするシリカ砂である。

40

【0030】

人工砂は、公知の方法（例えば、焼結法、熔融法、火炎熔融法など）により製造された人工砂である。

【0031】

混合砂は、天然珪砂と人工砂との混合物である。

【0032】

天然珪砂の含有割合は、混合砂全量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上、例えば、90質量%以下、好ましくは、60質量%以下である。

【0033】

人工砂の含有割合は、混合砂全量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、4

50

0 質量%以上、例えば、99 質量%以下、好ましくは、95 質量%以下である。

【0034】

このような砂のなかでは、好ましくは、人工砂が挙げられる。

【0035】

人工砂としては、例えば、酸化アルミニウム砂（アルミナ砂）、ムライト砂、ムライト - ジルコン砂などが挙げられる。人工砂は、単独使用または2種類以上併用することができる。このような人工砂のなかでは、好ましくは、ムライト砂が挙げられる。

【0036】

ムライト砂は、酸化アルミニウム（アルミナ）と二酸化珪素（シリカ）との混合組成化合物（アルミノケイ酸塩）を主成分としている。

10

【0037】

酸化アルミニウムの含有割合は、ムライト砂全量に対して、例えば、50 質量%以上、好ましくは、60 質量%以上、さらに好ましくは、65 質量%以上、例えば、90 質量%以下、好ましくは、80 質量%以下である。

【0038】

二酸化珪素の含有割合は、ムライト砂全量に対して、例えば、5 質量%以上、好ましくは、15 質量%以上、例えば、45 質量%以下、好ましくは、40 質量%以下、さらに好ましくは、30 質量%以下である。

【0039】

このようなムライト砂は、例えば、特開昭61-63333号公報に記載の方法や、特開2003-251434号公報に記載の方法により調製することができる。

20

【0040】

また、ムライト砂は、市販品を用いることもでき、例えば、エスパール（山川産業社製）、セラビーズ（伊藤忠セラテック社製）などが挙げられる。

【0041】

また、人工砂は、長石を含んでいてもよい。

【0042】

長石は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含有するアルミノケイ酸塩である。

【0043】

このような長石としては、例えば、カリ長石（ $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ）、ソーダ長石（ $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ）が挙げられる。

30

【0044】

長石の含有割合は、人工砂の全量に対して、例えば、0 質量%を超過し、例えば、10 質量%以下、好ましくは、5 質量%以下である。

【0045】

樹脂組成物は、Cステージ（完全硬化状態）となることのできる硬化性樹脂組成物であって、例えば、酸硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物などが挙げられる。

【0046】

酸硬化性樹脂組成物は、酸存在下において、150 未満で、Cステージとなることのできる樹脂組成物であって、例えば、フラン樹脂組成物、フェノール樹脂組成物などが挙げられる。

40

【0047】

熱硬化性樹脂組成物は、加熱（例えば、250 以上）によって、Cステージとなることのできる樹脂組成物であって、例えば、エポキシ樹脂組成物、シリコン樹脂組成物、レゾール型フェノール樹脂組成物などが挙げられる。

【0048】

このような樹脂組成物のなかでは、好ましくは、酸硬化性樹脂組成物、耐熱性の観点からさらに好ましくは、フラン樹脂組成物が挙げられる。

【0049】

50

フラン樹脂組成物は、フラン樹脂前駆体を含有している。

【0050】

フラン樹脂前駆体としては、例えば、フルフリルアルコール、フラン樹脂プレポリマーなどが挙げられる。

【0051】

フラン樹脂プレポリマーとしては、例えば、フルフリルアルコールの単独重合体、フルフリルアルコールとアルデヒド化合物との共重合体、フルフリルアルコールと尿素とアルデヒド化合物との共重合体（尿素変性フラン樹脂プレポリマー）、フルフリルアルコールとフルフラールとの共重合体などが挙げられる。フラン樹脂プレポリマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。

10

【0052】

このようなフラン樹脂プレポリマーのなかでは、好ましくは、フルフリルアルコールと尿素とアルデヒド化合物との共重合体（尿素変性フラン樹脂プレポリマー）が挙げられる。

【0053】

アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール、パラホルムアルデヒドなどが挙げられ、好ましくは、パラホルムアルデヒドが挙げられる。

【0054】

このようなフラン樹脂前駆体としては、フルフリルアルコールおよびフラン樹脂プレポリマーのいずれか一方を単独で使用することができるが、好ましくは、フルフリルアルコールおよびフラン樹脂プレポリマーが併用される。

20

【0055】

フラン樹脂前駆体の含有割合は、フラン樹脂組成物の全量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、50質量%以上、さらに好ましくは、60質量%以上、例えば、95質量%以下である。

【0056】

また、フラン樹脂組成物がフルフリルアルコールおよびフラン樹脂プレポリマーを含有する場合、フルフリルアルコールの含有割合は、フラン樹脂組成物の全量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、30質量%以上、例えば、99質量%以下、好ましくは、50質量%以下である。フラン樹脂プレポリマーの含有割合は、フラン樹脂組成物全量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、45質量%以上、例えば、90質量%以下、好ましくは、65質量%以下である。

30

【0057】

また、フラン樹脂プレポリマーの含有割合は、フルフリルアルコール100質量部に対して、例えば、1質量部以上、好ましくは、100質量部以上、例えば、300質量部以下、好ましくは、150質量部である。

【0058】

また、フラン樹脂組成物は、上記成分に加えて、溶媒、架橋剤、さらに必要に応じて、硬化促進剤などを含有することができる。

40

【0059】

溶媒としては、例えば、水、アセトン、酢酸エチル、アルコールなどが挙げられ、好ましくは、水が挙げられる。

【0060】

溶媒の含有割合は、フラン樹脂組成物全量に対して、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、1質量%以上、例えば、50質量%以下、好ましくは、10質量%以下である。

【0061】

架橋剤としては、例えば、シランなどが挙げられる。

【0062】

50

架橋剤の含有割合は、フラン樹脂組成物全量に対して、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.5質量%以上、例えば、20質量%以下、好ましくは、3質量%以下である。

【0063】

硬化促進剤としては、例えば、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスヒドロキシメチルフランなどが挙げられる。

【0064】

次いで、砂に樹脂組成物を添加し、攪拌混合する。

【0065】

樹脂組成物の添加割合は、砂100質量部に対して、例えば、0.005質量部以上、好ましくは、0.05質量部以上、例えば、3質量部以下、好ましくは、0.30質量部以下、さらに好ましくは、0.20質量部未満、とりわけ好ましくは、0.15質量部以下、特に好ましくは、0.075質量部以下である。

10

【0066】

樹脂組成物の添加割合が上記下限以上であると、砂を樹脂により確実に被覆することができる。樹脂組成物の添加割合が上記上限以下であると、硬化剤（後述）を添加したときに、スケール（過剰な樹脂組成物の硬化物）が発生することを抑制でき、かつ、樹脂により被覆された砂（鋳物砂）同士が、所望せずに接着され、凝集体を形成することを抑制できる。

【0067】

また、樹脂組成物がフラン樹脂組成物である場合、樹脂組成物の添加割合が上記上限以下であると、フラン樹脂前駆体の重合反応（後述）において、水の生成を抑制でき、鋳物砂の水分量の低減を図ることができ、かつ、砂型の強度の向上を図ることができる。

20

【0068】

砂と樹脂組成物との攪拌において、攪拌温度は、例えば、0以上、好ましくは、20以上、例えば、150以下、好ましくは、35以下である。攪拌時間は、攪拌対象物（砂と樹脂組成物との混合物）が1kgである場合、例えば、1秒以上、好ましくは、30秒以上、例えば、15分以下、好ましくは、2分以下である。なお、攪拌時間は、攪拌対象物がNkgである場合、上記のN倍となる。

【0069】

これによって、砂および樹脂組成物が、均一となるように混合され、樹脂組成物が、砂の各粒子の周囲を取り囲むように被覆する。

30

【0070】

次いで、樹脂組成物が混合された砂に、硬化剤を添加して、攪拌混合する。

【0071】

硬化剤は、対応する樹脂組成物を硬化（完全硬化状態に）させるものであって、対応する樹脂組成物の種類によって適宜選択される。

【0072】

例えば、樹脂組成物がフラン樹脂組成物である場合、硬化剤は、酸成分を含有している。

40

【0073】

酸成分としては、例えば、脂肪族スルホン酸（例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸など）、芳香族スルホン酸（例えば、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸など）、無機酸（例えば、硫酸、リン酸、塩酸など）、カルボン酸（例えば、マレイン酸、シュウ酸など）などが挙げられる。このような酸成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0074】

このような酸成分のなかでは、好ましくは、芳香族スルホン酸および無機酸が挙げられ、さらに好ましくは、パラトルエンスルホン酸および硫酸、とりわけ好ましくは、パラトルエンスルホン酸および硫酸の併用が挙げられる。

50

【 0 0 7 5 】

また、酸成分が無機酸を含有する場合、硬化剤は、酸成分を溶解する水をさらに含有している。

【 0 0 7 6 】

この場合、酸成分の濃度は、硬化剤全量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、10質量%以上、例えば、99質量%以下、好ましくは、70質量%以下である。

【 0 0 7 7 】

また、酸成分がパラトルエンスルホン酸および硫酸の併用である場合、パラトルエンスルホン酸の濃度は、硬化剤全量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、10質量%以上、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下である。また、硫酸の濃度は、硬化剤全量に対して、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.1質量%以上、例えば、10質量%以下、好ましくは、1質量%以下である。

10

【 0 0 7 8 】

硬化剤の添加割合は、砂100質量部に対して、例えば、0.05質量部以上、好ましくは、0.10質量部以上、さらに好ましくは、0.10質量部を超過、例えば、1.0質量部以下、好ましくは、0.30質量部以下、さらに好ましくは、0.20質量部未満、とりわけ好ましくは、0.175質量部以下である。

【 0 0 7 9 】

硬化剤の添加割合が上記下限以上上記上限以下であると、砂型の強度の向上を確実に図ることができる。とりわけ、硬化剤がパラトルエンスルホン酸を含有する場合、パラトルエンスルホン酸が潮解性を有しているため、硬化剤の添加割合が上記上限以上であると、砂型が水分を吸収しやすく、砂型の強度が低下してしまう。

20

【 0 0 8 0 】

また、樹脂組成物がフラン樹脂組成物であり、硬化剤が酸成分を含有している場合、酸成分の酸当量（プロトンとして電離する水素原子の当量）は、フラン樹脂前駆体の水酸基1当量に対して、例えば、0.001当量以上、好ましくは、0.01当量以上、例えば、10当量以下、好ましくは、1当量以下である。

【 0 0 8 1 】

砂と硬化剤との攪拌において、攪拌温度の範囲は、例えば、上記の攪拌温度の範囲と同一である。攪拌時間は、例えば、上記の攪拌時間の範囲と同一である。

30

【 0 0 8 2 】

そして、樹脂組成物が添加された砂に硬化剤が添加されると、図1に示すように、砂の各粒子を被覆する樹脂組成物が、硬化剤と接触して、樹脂硬化物となる。

【 0 0 8 3 】

樹脂硬化物は、樹脂組成物が硬化した硬化物であって、硬化反応が完了しており、例えば、加熱しても、それ以上硬化反応が進行しないものである。これによって、砂2を被覆する樹脂硬化物からなる表面改質層3が形成される。

【 0 0 8 4 】

また、本実施形態において、硬化剤は、触媒として作用し、樹脂組成物の硬化後、樹脂硬化物の表面に押し出される。これによって、硬化剤が、表面改質層3の表面に付着して、硬化剤層4を形成する。硬化剤層4は、表面改質層3を被覆するように、表面改質層3の周面に配置されている。

40

【 0 0 8 5 】

より詳しくは、樹脂組成物がフラン樹脂組成物であり、フラン樹脂前駆体としてフルフリルアルコールを含有する場合、下記式(1)に示すように、フルフリルアルコールは、硬化剤の酸成分(HA)と接触することにより縮合重合して、樹脂硬化物であるフラン樹脂を形成する。

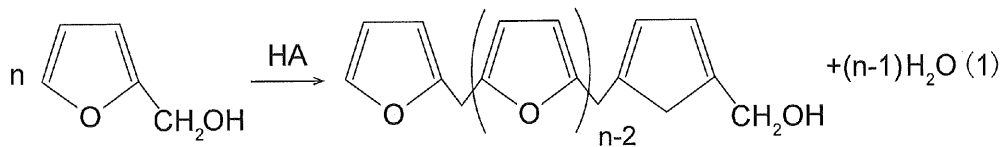
【 0 0 8 6 】

式(1)：

【 0 0 8 7 】

50

【化 1】



【 0 0 8 8 】

このようなフルフリルアルコールの縮合重合では、上記式(1)に示されるように、水が生成する。

10

【 0 0 8 9 】

硬化剤は、フルフリルアルコールの縮合重合により生成する水とともに、表面改質層3の表面に滲出する。これにより、硬化剤の酸成分が、表面改質層3の表面に付着する。

【 0 0 9 0 】

また、フラン樹脂前駆体(フルフリルアルコール)の縮合重合により生成する水や、硬化剤に含有される水は、蒸発により除去され、また、フラン樹脂に内包される。

【 0 0 9 1 】

また、砂がカリ長石やソーダ長石を含有している場合には、フラン樹脂前駆体(フルフリルアルコール)の縮合重合により生成する水や、硬化剤に含有される水の一部は、下記式(2)および式(3)に示すように、カリ長石およびソーダ長石と反応することにより除去される。

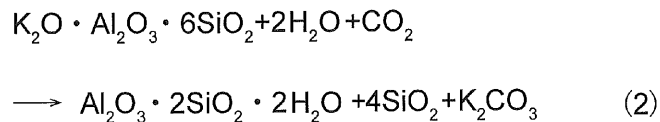
20

【 0 0 9 2 】

式(2)：

【 0 0 9 3 】

【化 2】



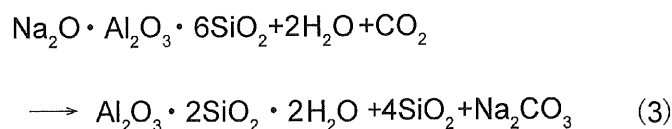
30

【 0 0 9 4 】

式(3)：

【 0 0 9 5 】

【化 3】



40

【 0 0 9 6 】

以上によって、砂2と、砂2を被覆する樹脂硬化物を含有する表面改質層3と、表面改質層3に付着する硬化剤(硬化剤層4)を備える鋳物砂1が準備される。

【 0 0 9 7 】

表面改質層3の厚みは、例えば、0.01 μm以上、好ましくは、0.1 μm以上、例えば、10 μm以下、好ましくは、1 μm以下である。

【 0 0 9 8 】

また、表面改質層3は、樹脂硬化物以外の成分、例えば、未硬化の樹脂組成物を含有してもよいが、樹脂硬化物の含有割合は、表面改質層3に対して、例えば、80質量%以上

50

、好ましくは、90質量%以上、例えば、100質量%以下である。

【0099】

なお、図1は、便宜上、鋳物砂1の1つの粒子を示しているが、本発明の鋳物砂は、複数の粒子の集合である。

【0100】

このような鋳物砂1の粒子径（鋳物砂一粒子の粒子径：単一粒子径）は、例えば、20 μm 以上、好ましくは、100 μm 以上、例えば、400 μm 以下、好ましくは、300 μm 以下、さらに好ましくは、212 μm 以下である。

【0101】

なお、複数の鋳物砂において、鋳物砂の粒子径は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。

10

【0102】

このような鋳物砂は、3次元積層造形用、つまり、3Dプリンター用の鋳物砂として有用である。

【0103】

2. 固化工程および積層工程

鋳物砂は、図2Aおよび図2Bに示すように、例えば、3次元積層造形装置6により、固化工程および積層工程が実施され、砂型30に作製される。

【0104】

3次元積層造形装置6は、3D-CADデータから砂型を作製できる装置であって、造形ユニット7と、砂供給ユニット8と、バインダ供給ユニット9と、図示しない操作部とを備えている。

20

【0105】

造形ユニット7は、ジョブボックス11と、ステージ12とを備えている。

【0106】

ステージ12は、略平板形状を有しており、ジョブボックス11内に収容されている。ステージ12は、ジョブボックス11内において、上下方向に移動可能である。

【0107】

砂供給ユニット8は、造形ユニット7に鋳物砂を供給するユニットであって、鋳物砂タンク15と、流動化剤タンク16と、混合タンク14と、リコータ13とを備えている。

30

【0108】

鋳物砂タンク15は、上記の鋳物砂を収容している。

【0109】

流動化剤タンク16は、流動化剤を収容している。

【0110】

流動化剤は、沸点が35以上の高沸点有機溶媒であれば特に制限されず、例えば、不飽和脂肪酸（例えば、リノール酸、オレイン酸、リノレン酸など）、飽和脂肪酸（例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸など）、イソホロン、キシレン、シリコーンオイルなどが挙げられる。

【0111】

このような流動化剤のなかでは、好ましくは、不飽和脂肪酸が挙げられ、さらに好ましくは、リノール酸が挙げられる。流動化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

40

【0112】

混合タンク14は、供給管17を介して鋳物砂タンク15と連結されており、供給管18を介して流動化剤タンク16と連結されている。

【0113】

リコータ13は、ステージ12に対して上方に間隔を空けて配置されており、供給管19を介して混合タンク14と連結されている。リコータ13は、鋳物砂を内部に貯留可能であり、かつ、貯留される鋳物砂を排出可能である。また、リコータ13は、ステージ1

50

2 に対して平行に移動可能である。

【0114】

バインダ供給ユニット9は、図2Bに示すように、造形ユニット7にバインダーを供給するユニットであって、バインダータンク21と、ジェットヘッド20とを備えている。

【0115】

バインダータンク21は、バインダーを収容している。

【0116】

バインダーとしては、例えば、上記したフラン樹脂組成物などが挙げられる。つまり、バインダーは、フラン樹脂前駆体を含有している。

【0117】

バインダーが含有するフラン樹脂前駆体としては、好ましくは、フルフリルアルコールが挙げられ、さらに好ましくは、フルフリルアルコールの単独使用が挙げられる。

【0118】

フラン樹脂前駆体の含有割合は、バインダーの全量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、10質量%以上、さらに好ましくは、85質量%以上、例えば、100質量%以下、好ましくは、95質量%以下である。

【0119】

また、バインダーは、上記のフラン樹脂前駆体に加えて、硬化促進剤などを含有することができる。

【0120】

硬化促進剤としては、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、ビスヒドロキシメチルフランなどが挙げられ、好ましくは、レゾルシンが挙げられる。

【0121】

硬化促進剤の含有割合は、バインダーの全量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上、例えば、30質量%以下、好ましくは、15質量%以下である。

【0122】

ジェットヘッド20は、ステージ12に対して上方に間隔を空けて配置されており、供給管22を介してバインダータンク21と連結されている。ジェットヘッド20は、バインダーを排出可能であって、ステージ12に対して平行に移動可能である。ジェットヘッド20は、図示しない操作部と電氣的に接続されている。

【0123】

そして、3次元積層造形装置6では、図2Aに示すように、まず、鋳物砂タンク15に収容される鋳物砂が、供給管17を介して、混合タンク14に供給されるとともに、流動化剤タンク16に収容される流動化剤が、供給管17を介して、混合タンク14に供給される。

【0124】

これにより、鋳物砂に流動化剤が添加される。つまり、本実施形態の砂型の製造方法は、固化工程前において、鋳物砂に流動化剤を添加する流動化工程を含んでいる。

【0125】

流動化剤の添加割合は、鋳物砂100質量部に対して、例えば、0.001質量部以上0.1質量部以下である。

【0126】

そして、混合タンク14において、鋳物砂および流動化剤が攪拌混合され、鋳物砂の流動性が調整される。

【0127】

なお、鋳物砂の流動性は、種々の要因に影響され、様々な指標により評価されるが、例えば、流動化剤が添加された鋳物砂は、スランプ試験におけるスランプコーンの直径(d)に対する、スランプの直径(D)の比(D/d)が、例えば、1以上、好ましくは、1.1以上、例えば、3.0以下、好ましくは、2.0以下、さらに好ましくは、1.5以

10

20

30

40

50

下である。なお、スランプコーンの直径 (d) に対する、スランプの直径 (D) の比は、実施例において後述する方法により測定される。

【 0 1 2 8 】

次いで、流動化剤が添加された鋳物砂は、供給管 1 9 を介して、リコータ 1 3 に供給され、貯留される。

【 0 1 2 9 】

そして、リコータ 1 3 は、ステージ 1 2 に対して平行に移動するとともに、僅かに振動して、貯留する鋳物砂を、ステージ 1 2 上に層状となるように排出する (固化工程) 。

【 0 1 3 0 】

これによって、ステージ 1 2 上に、鋳物砂が層状に形成され、第 1 鋳物砂層 2 5 (鋳物砂の層) が形成される。

10

【 0 1 3 1 】

第 1 鋳物砂層 2 5 の厚みは、例えば、1 0 0 μ m 以上、好ましくは、2 0 0 μ m 以上、例えば、4 0 0 μ m 以下、好ましくは、3 0 0 μ m 以下である。

【 0 1 3 2 】

次いで、図 2 B に示すように、バインダータンク 2 1 に収容されるバインダーが、供給管 2 2 を介して、ジェットヘッド 2 0 に供給される。

【 0 1 3 3 】

そして、ジェットヘッド 2 0 は、図示しない操作部から入力される 3 D - C A D データに基づいて、第 1 鋳物砂層 2 5 のうち鋳型となる部分に、バインダーを添加して、第 1 添加部分 2 6 を形成する (固化工程) 。

20

【 0 1 3 4 】

第 1 添加部分 2 6 では、添加されたバインダーが、鋳物砂の表面改質層に付着する硬化剤と接触し、硬化することにより、鋳物砂を互いに接着する。これによって、第 1 添加部分 2 6 が、バインダー硬化物により固められる。

【 0 1 3 5 】

つまり、本実施形態では、樹脂組成物を硬化する硬化剤が、バインダーを硬化する硬化剤としても兼用される。

【 0 1 3 6 】

次いで、図 2 C に示すように、ステージ 1 2 が、第 1 鋳物砂層 2 5 の厚み分下降した後、リコータ 1 3 が、第 1 鋳物砂層 2 5 上に、再度、鋳物砂を層状に形成して、第 2 鋳物砂層 2 7 (鋳物砂の層) を形成する。その後、図 2 D に示すように、ジェットヘッド 2 0 が、第 2 鋳物砂層 2 7 のうち鋳型となる部分に、バインダーを添加して、第 2 添加部分 2 8 を形成する (固化工程) 。

30

【 0 1 3 7 】

同様に、図 2 E に示すように、リコータ 1 3 による鋳物砂の層形成、および、ジェットヘッド 2 0 によるバインダーの添加を順次繰り返して、バインダーの添加部分 (第 1 添加部分 2 6 、第 2 添加部分 2 8 など) を積層する。つまり、固化工程が n 回繰り返された場合、第 1 添加部分 2 6 から第 n 添加部分が順次積層される。このように、固化工程を繰り返して、添加部分を積層する。

40

【 0 1 3 8 】

なお、各鋳物砂の層の厚みの範囲は、上記の第 1 鋳物砂層 2 5 の厚みの範囲と同一である。

【 0 1 3 9 】

その後、図 2 F に示すように、鋳物砂の層において、バインダーが添加されていない部分を除去する。

【 0 1 4 0 】

以上によって、砂型 3 0 が作製される。

【 0 1 4 1 】

このような砂型 3 0 は、砂と、樹脂硬化物を含有する表面改質層とを有する鋳物砂と、

50

鋳物砂を互いに接着するバインダー硬化物とを含有している。

【0142】

3. 作用効果

鋳物砂1は、図1に示すように、砂2と、砂2を被覆する樹脂硬化物を含有する表面改質層3とを有し、硬化剤が表面改質層3に付着している。つまり、樹脂硬化物が砂2を被覆し、硬化剤が表面改質層3に付着しているので、硬化剤が砂2と接触することを抑制できる。

【0143】

しかるに、硬化剤が砂と接触すると、砂に含有される成分により、硬化剤の活性能が低下してしまう場合がある。

10

【0144】

例えば、砂がカリ長石を含有する人工砂である場合、上記式(2)に示すように、カリ長石と水とが反応して、炭酸カリウムが生成する。

【0145】

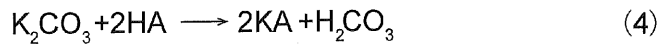
そして、硬化剤が酸成分(HA)を含有する場合、炭酸カリウムは、下記式(4)に示すように、酸成分と反応する。

式(4)：

【0146】

【化4】

20



【0147】

つまり、硬化剤中の酸成分が弱酸(KA)に変換されてしまい、硬化剤の活性能が低下してしまう。

【0148】

なお、炭酸カリウムと、パラトルエンスルホン酸および硫酸との反応により生成する炭酸は、下記式(5)に示すように、水と二酸化炭素とに分解される。

30

式(5)：

【0149】

【化5】



40

【0150】

また、砂が、天然珪砂や長石を含有しない人工砂であっても、酸成分を含有する硬化剤が砂と接触すると、それら砂に含有されるアルカリ分により、硬化剤の活性能が低下してしまう。

【0151】

一方、鋳物砂1では、樹脂硬化物を含有する表面改質層3により、硬化剤と砂との接触が抑制されているので、硬化剤の活性能が、砂に含有される成分により、低下することを抑制できる。

【0152】

そして、表面改質層3に硬化剤が付着しているので、図2Bに示すように、鋳物砂を層

50

状に形成し、鑄物砂の層（例えば、第1鑄物砂層25）にバインダーを添加すると、硬化剤とバインダーとを効率よく接触させることができる。

【0153】

そのため、バインダーを確実に硬化させることができ、鑄物砂の層におけるバインダーの添加部分（例えば、第1添加部分26）を確実に固めることができる。その後、図2Eに示すように、添加部分（例えば、第1添加部分26、第2添加部分28など）を積層することにより、砂型30を造形できるので、砂型30の造形不良を抑制することができる。

【0154】

また、本実施形態では、好ましくは、表面改質層がフラン樹脂を含有し、バインダーがフラン樹脂前駆体を含有している。そのため、フラン樹脂を硬化させる硬化剤と、バインダーを硬化させる硬化剤とを兼用することができる。そのため、表面改質層とバインダーとを効率良く硬化させることができる。

10

【0155】

また、本実施形態では、固化工程前において鑄物砂に流動化剤を添加している。そのため、鑄物砂の流動性を調整することができる。その結果、鑄物砂を精度よく層状に形成することができる。ひいては、砂型の造形精度の向上を図ることができる。

【0156】

また、砂型は、表面改質層を有する鑄物砂を含有している。そのため、鑄物砂をバインダー硬化物により確実に接着することができ、ひいては、砂型の造形不良を抑制することができる。

20

【0157】

また、本実施形態では、好ましくは、砂が人工砂である。

【0158】

しかるに、砂が天然珪砂を含有する場合、その砂を用いて作製される砂型を、鑄鉄などの高温熔融金属鑄造に適用すると、天然珪砂の熱膨張性が大きいため、砂型にクラックが生じ、ベニング不良が生じるという不具合がある。

【0159】

一方、砂が人工砂である場合、その砂を用いて作製される砂型を高温熔融金属鑄造に適用しても、人工砂の熱膨張性が天然珪砂と比較して小さいため、砂型のクラックを抑制でき、ベニング不良の発生を抑制できる。

30

【0160】

さらに、天然珪砂は耐破砕性が低いため、天然珪砂を含有する鑄物砂の再利用は困難であるが、砂が人工砂である場合、人工砂の耐破砕性が天然珪砂と比較して高いため、鑄物砂のリサイクル性の向上を図ることができる。

5. 変形例

上記の実施形態では、樹脂組成物を硬化する硬化剤が、バインダーを硬化する硬化剤としても兼用されているが、これに限定されない。

【0161】

例えば、樹脂組成物が添加された砂に硬化剤を添加して、砂と、樹脂硬化物を含有する表面改質層とを有する鑄物砂を調製した後、その鑄物砂に、別途、硬化剤を添加し混合してもよい。これによっても、鑄物砂の表面改質層表面に硬化剤を付着させることができる。

40

【0162】

また、上記の実施形態では、鑄物砂1が、表面改質層3の表面に付着する硬化剤（硬化剤層4）を備えているが、これに限定されず、鑄物砂1は、表面改質層3の表面に付着する硬化剤（硬化剤層4）を備えていなくてもよい。

【0163】

また、上記の実施形態では、表面改質層3の表面に付着する硬化剤が硬化剤層4を形成しているが、これに限定されず、硬化剤は、表面改質層3の表面の一部にのみ付着してい

50

てもよい。

【0164】

また、上記の実施形態では、流動化工程を含んでいるが、流動化工程は含んでいなくてもよい。

【実施例】

【0165】

以下に調製例および実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、それらに限定されない。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

10

【0166】

調製例 1

人工砂 A（ムライト砂、商品名：エスパール # 90 L、山川産業社製）と、表 1 に示すフラン樹脂組成物（樹脂組成物）とを準備した。

【0167】

人工砂 A の粒子径（単一粒径）の範囲は、 $1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ （モード径： $150\ \mu\text{m}$ 、AFS 粒度指数：93.4）であり、人工砂 A は、カリ長石およびソーダ長石を含有していた。

20

【0168】

次いで、人工砂 A 100 質量部に、フラン樹脂組成物 0.05 質量部を添加して、35 で 30 秒間攪拌混合した。なお、フラン樹脂組成物が混合された人工砂 A は、25 kg であった。

【0169】

その後、フラン樹脂組成物が混合された人工砂 A に、硬化剤 0.15 質量部を添加して、35 を維持して 7 分間攪拌混合した。

【0170】

硬化剤は、パラトルエンスルホン酸（酸成分）、硫酸（酸成分）および水を含有していた。パラトルエンスルホン酸の濃度は、硬化剤の全量に対して、67.5 質量%、硫酸の濃度は、硬化剤の全量に対して、0.2 質量%であった。

30

【0171】

これによって、人工砂 A と、人工砂 A を被覆するフラン樹脂を含有する表面改質層と、表面改質層に付着する硬化剤とを備える鋳物砂を得た。

【0172】

次いで、得られた鋳物砂 100 質量部に、リノール酸（流動化剤、濃度 70 質量% 試薬）0.00375 質量部を添加して、攪拌した。

【0173】

なお、調製例 1 ~ 8 について、鋳物砂の処方を表 2 に示す。

【0174】

調製例 2

フラン樹脂組成物の添加量を 0.10 質量部に変更したこと、および、硬化剤の添加量を 0.17 質量部に変更したこと以外は、調製例 1 と同様にして、鋳物砂を調製した。

40

【0175】

調製例 3

フラン樹脂組成物の添加量を 0.20 質量部に変更したこと、硬化剤の添加量を 0.20 質量部に変更したこと、および、リノール酸の添加量を 0.03 質量部に変更したこと以外は、調製例 1 と同様にして、鋳物砂を調製した。

【0176】

調製例 4

50

フラン樹脂組成物の添加量を 0.10 質量部に変更したこと以外は、調製例 1 と同様にして、鑄物砂を調製した。

【0177】

調製例 5

硬化剤の添加量を 0.20 質量部に変更したこと以外は、調製例 1 と同様にして、鑄物砂を調製した。

【0178】

調製例 6

リノール酸を添加しなかったこと以外は、調製例 3 と同様にして、鑄物砂を調製した。

【0179】

調製例 7

人工砂 A を人工砂 B (ムライト砂、商品名：セラピーズ # 550、伊藤忠セラテック社製) に変更したこと、フラン樹脂組成物の添加量を 0.24 質量部に変更したこと、硬化剤の添加量を 0.22 質量部に変更したこと、および、リノール酸の添加量を 0.06 質量部に変更したこと以外は、調製例 1 と同様にして、鑄物砂を調製した。

【0180】

なお、人工砂 B の粒子径 (単一粒子径) の範囲は、 $75 \mu\text{m} \sim 425 \mu\text{m}$ (モード径： $212 \mu\text{m}$ 、AFS 粒度指数：56.1) であり、人工砂 B は、カリ長石およびソーダ長石を含有していた。

【0181】

調製例 8

フラン樹脂組成物を添加しなかったこと以外は、調製例 7 と同様にして、鑄物砂を調製した。つまり、鑄物砂は、人工砂 B を被覆する表面改質層を備えておらず、硬化剤が人工砂 B の表面に付着していた。

<硬化試験>

各調製例で得られた鑄物砂 100 質量部に、表 1 に示すバインダーを、表 2 に示す割合で添加した。

【0182】

調製例 1 ~ 7 の鑄物砂では、バインダーが硬化し、良好に固まった一方、調製例 8 の鑄物砂では、バインダーが十分に硬化せず、粘土状となった。その結果を表 2 に示す。

<スランプ試験>

特開 2013-240799 号公報に記載の方法に準拠して、スランプコーンの直径 (d) に対する、スランプの直径 (D) を測定した。

【0183】

具体的には、開口部の直径 (スランプコーンの直径) が 50 mm、底面部の直径が 50 mm、高さが 100 mm のスランプコーンを準備し、そのスランプコーンに、各調製例で得た鑄物砂を詰めて、開口部が下となるように、定板上に配置した。

【0184】

そして、スランプコーンを定板から垂直に引き上げ、鑄物砂の広がり直径 (スランプフロー) をスランプの直径とし、スランプコーンの直径 (d) に対する、スランプの直径 (D) の比 (D/d) を算出した。その結果を表 2 に示す。

【0185】

実施例 1 ~ 7 および比較例 1

調製例 1 ~ 8 で得られた鑄物砂と、表 1 に示すバインダーとを、3次元積層造形装置 (商品名：S-Print、ExOne 社製) にセットし、リコータによる鑄物砂の層形成、および、ジェットヘッドによるバインダーの添加を順次繰り返して、バインダーの添加部分を積層して、砂型を調製した。

【0186】

砂型造形を、下記の基準により評価した。

【0187】

10

20

30

40

50

: 3D-CADデータ通り、砂型が作製された。

【0188】

: 砂型の一部に、3D-CADデータからのズレが生じた。

【0189】

×: バインダーが硬化せず、砂型を造形できなかった。

【0190】

その結果を表2に示す。

<抗折力試験>

図3Aに示すように、実施例1～7および比較例1と同様にして、調製例1～8で得られた鑄物砂を用いて、一辺Dが22.4mm、長さLが147mmである正四角柱の試験柱を調製した。

10

【0191】

その試験柱を、室温24℃、湿度45%の条件下で、表2に示す各時間放置した。

【0192】

そして、図3Bに示すように、試験柱を、試験柱の長さ方向外側から挟み込むように、試験装置(Universal Strength Machine PFG、シンプソン社製)にセットした。

【0193】

次いで、試験柱の一端を固定して、試験柱に対して他方側から、試験柱の長さ方向に沿って、試験柱に圧力を加えた。そして、試験柱が折れたときの圧力を抗折力とした。

20

【0194】

その結果を、表2に示す。

【0195】

【表1】

表1

		フラン樹脂組成物	バインダー
処 方 (質 量 %)	フルフリルアルコール	40	90
	尿素変性フラン樹脂 プレポリマー	54	-
	水	5	-
	シラン	1	-
	レゾルシン	-	10

30

【0196】

【表 2】

no.		調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6	調製例7	調製例8
処方 (質量部)	鑄物	100	100	100	100	100	100	-	-
	砂	-	-	-	-	-	-	100	100
	フラン樹脂組成物	0.05	0.10	0.20	0.10	0.05	0.20	0.24	-
	硬化剤	0.15	0.17	0.20	0.1	0.2	0.20	0.22	0.22
	流動化剤	0.00375	0.00375	0.03	0.00375	0.00375	-	0.06	0.06
	スランプリオ(D/d)	2.5	2.3	1.0	2.5	2.4	2.5	2.3	2.0
	バインダー(質量部)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	硬化試験	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化不良
	no.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
	砂型造形評価	○	○	○	○	○	△	○	×
	1h	20	20	18	25	24	18	17	
	6h	40	39	38	45	40	38	37	
	24h	57	59	40	50	45	40	36	
	抗折力 (kg/cm ²)								

【符号の説明】

【0197】

1 鑄物砂

10

20

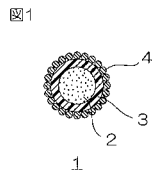
30

40

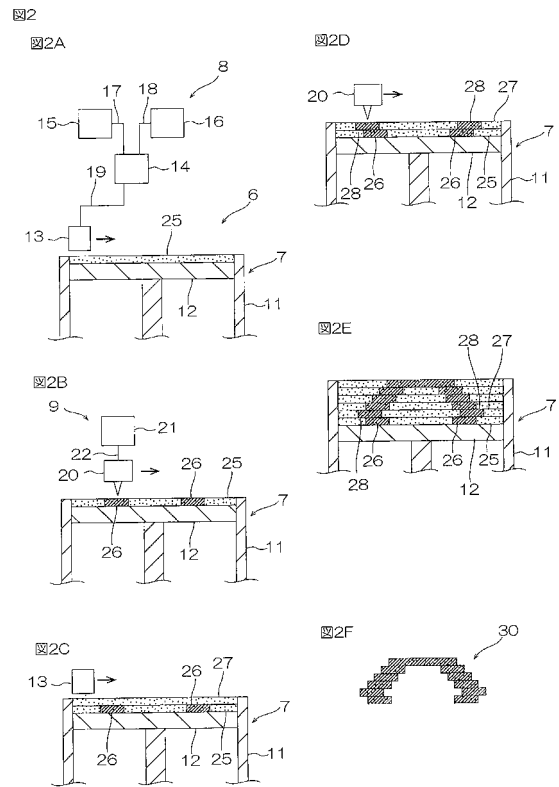
50

- 2 砂
- 3 表面改質層
- 2 5 第 1 鑄物砂層
- 2 6 第 1 添加部分
- 2 7 第 2 鑄物砂層
- 2 8 第 2 添加部分
- 3 0 砂型

【 圖 1 】



【 圖 2 】



【 図 3 】

図3

図3A

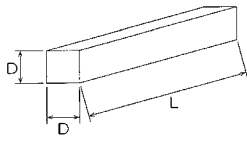


図3B



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 3 3 Y 80/00

(72)発明者 河上 高庸

熊本県熊本市南区富合町釈迦堂 6 7 6 - 1 0 株式会社清田鋳機内

Fターム(参考) 4E092 AA50 BA04