

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4398094号
(P4398094)

(45) 発行日 平成22年1月13日 (2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日 (2009. 10. 30)

(51) Int. Cl.	F I				
B 2 2 C 1/22 (2006. 01)	B 2 2 C	1/22	P		
B 2 2 C 9/02 (2006. 01)	B 2 2 C	1/22	H		
B 2 2 C 9/12 (2006. 01)	B 2 2 C	1/22	J		
B 2 2 D 7/06 (2006. 01)	B 2 2 C	9/02	1 O 1		
C O 8 F 290/06 (2006. 01)	B 2 2 C	9/12	A		
請求項の数 22 (全 12 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2000-568610 (P2000-568610)	(73) 特許権者	505301103
(86) (22) 出願日	平成11年8月19日 (1999. 8. 19)		アシュランド・ライセンシング・アンド・
(65) 公表番号	特表2002-524260 (P2002-524260A)		インテレクトチュアル・プロパティー・エル
(43) 公表日	平成14年8月6日 (2002. 8. 6)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/018928		アメリカ合衆国・4 3 0 1 7・オハイオ・
(87) 国際公開番号	W02000/013818		ダブリン・ブラザー・パークウェイ・5 2
(87) 国際公開日	平成12年3月16日 (2000. 3. 16)		〇〇
審査請求日	平成18年8月18日 (2006. 8. 18)	(74) 代理人	100108453
(31) 優先権主張番号	09/145, 701		弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成10年9月2日 (1998. 9. 2)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 アミン硬化鋳型用結合剤及びそれらの用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の工程 A～D から成ることを特徴とする鋳型を製造するコールドボックス法：

A. (1) 主量の鋳型用骨材；及び

(2) (a) 5～80 重量%のエポキシ樹脂、

(b) 10～80 重量%のアクリル化有機ポリイソシアナート、

(c) 5～75 重量%の反応性不飽和アクリル単量体、重合体、及びそれらの混合物、及び

(d) ヒドロペルオキシドから成る有効量の酸化剤、

から成る有効結合量の鋳型用結合剤、

(ここで、前記重量%は (a)、(b)、(c) 及び (d) の全重量を基準にしている) から成る鋳型用配合物を調製する工程；

B. 工程 (A) から得られた鋳型用配合物を型に導入する工程；

C. 自立するように前記型内の鋳型用配合物を硬化させる工程；及び

D. ガス状アミンで硬化させることによって、硬質で固体の硬化した鋳型を得る工程。

【請求項 2】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートは部分アクリル化有機ポリイソシアナートであり、アクリル化前の有機ポリイソシアナートの改質に使用される不飽和アクリルは、ヒドロキシル基又はカルボン酸基を有する不飽和アクリル単量体であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記 (a) 成分の重量%が 5～50、前記 (b) 成分の重量%が 10～40、前記 (c) 成分の重量%が 20～60、そして前記 (d) 成分の重量%が 1～30 であり、前記重量%は結合剤の全重量を基準にしていることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートは、有機ポリイソシアナートと反応性不飽和アクリル単量体との重量比が 1：5～5：1 であるように、アクリル単量体で調製されることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートの調製に使用される反応性不飽和アクリル単量体が、ヒドロキシプロピル・アクリレートであり、前記反応性不飽和アクリル単量体 (c) がアクリル単量体であり、該単量体がトリメチロールプロパントリアクリレートであることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

10

【請求項 6】

前記酸化剤は、過酸化物も含有することを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記エポキシ樹脂は、ビスフェノール A、ビスフェノール F のジグリシジルエーテルから生成のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂及びそれらの混合物から成る群から選択し、前記酸化剤の過酸化物がクメンヒドロペルオキシドであることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

20

【請求項 8】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートにおけるイソシアナートの量は、結合剤の全重量を基準にして 5～20 重量%であることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートが溶媒を含有し、該溶媒が遊離基補そく剤を含有することを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記遊離基補そく剤がベンゾキノンであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 10 に従って調製される鋳型。

30

【請求項 12】

下記の工程 (a)～(d) から成ることを特徴とする金属品の鋳造法：

- (a) 請求項 1 に従って型を製造する工程；
- (b) 前記金属が液体である間に該金属を前記型に注入する工程；
- (c) 前記金属を冷却及び凝固させる工程；及び
- (d) 次にその成形品を分離する工程。

【請求項 13】

下記の成分 (a)～(d) から成り、揮発性アミン硬化触媒の存在下で硬化することを特徴とする鋳型用結合剤：

- (a) 5～80 重量%のエポキシ樹脂、
 - (b) 10～80 重量%のアクリル化有機ポリイソシアナート、
 - (c) 5～75 重量%の反応性不飽和アクリル単量体、重合体、及びそれらの混合物、及び
 - (d) ヒドロペルオキシドから成る有効量の酸化剤、
- (ここで、前記重量%は (a)、(b)、(c) 及び (d) の全重量を基準にしている)。

40

【請求項 14】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートは部分アクリル化有機ポリイソシアナートであり、アクリル化前の有機ポリイソシアナートの改質に使用される不飽和アクリルはヒドロキシル基又はカルボン酸基を有する不飽和アクリル単量体であることを特徴とする請求項

50

1 3 記載の鋳型用結合剤。

【請求項 1 5】

前記 (a) 成分の重量%が 5～50、前記 (b) 成分の重量%が 10～40、前記 (c) 成分の重量%が 20～60、そして前記 (d) 成分の重量%が 1～30 であり、前記重量%は結合剤の全重量を基準にしていることを特徴とする請求項 1 4 記載の鋳型用結合剤。

【請求項 1 6】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートは、有機ポリイソシアナートと反応性不飽和アクリル単量体との重量比が 1：5～5：1 であるようにアクリル単量体で調製されることを特徴とする請求項 1 5 記載の鋳型用結合剤。

10

【請求項 1 7】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートの調製に使用される反応性不飽和アクリル単量体が、ヒドロキシプロピル・アクリレートであり、前記反応性不飽和アクリル単量体 (c) がアクリル単量体であり、該単量体がトリメチロールプロパントリアクリレートであることを特徴とする請求項 1 6 記載の鋳型用結合剤。

【請求項 1 8】

前記酸化剤は、過酸化剤も含有することを特徴とする請求項 1 7 記載の鋳型用結合剤。

【請求項 1 9】

前記エポキシ樹脂は、ビスフェノール A、ビスフェノール F のジグリシジルエーテルから生成のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂及びそれらの混合物から成る群から選択し、前記酸化剤の過酸化剤がクメンヒドロペルオキシドであることを特徴とする請求項 1 8 記載の鋳型用結合剤。

20

【請求項 2 0】

前記アクリル化有機ポリイソシアナートにおけるイソシアナートの量は、結合剤の全重量を基準にして 5～20 重量%であることを特徴とする請求項 1 9 記載の鋳型用結合剤。

【請求項 2 1】

前記アクリル有機化ポリイソシアナートが溶媒を含有し、該溶媒が遊離基補そく剤を含有することを特徴とする請求項 2 0 記載の鋳型用結合剤。

【請求項 2 2】

前記遊離基補そく剤がベンゾキノンであることを特徴とする請求項 2 1 記載の鋳型用結合剤。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(a) エポキシ樹脂、(b) アクリル化有機ポリイソシアナート、(c) 反応性不飽和アクリル単量体、重合体、及びそれらの混合物、及び (d) ヒドロペルオキシドからなる有効量の酸化剤から成り、揮発性アミン硬化触媒の存在下で硬化する鋳型用結合剤（粘結剤）に関する。それらの鋳型結合剤は鋳型用配合物の製造に使用される。鋳型用配合物は金属部品の製造に使用される鋳型の製造に使用される。

【0002】

40

【従来の技術】

金属部品を製造する鋳物産業において使用される主な方法の一つは、砂型鋳造方法である。砂型鋳造における使い捨て鋳型（一般に鋳型及び中子）は、砂及び有機又は無機結合剤の混合物である鋳型配合物を成形及び硬化することによって造られる。その結合剤は鋳型及び中子を強化するために使用される。

【0003】

砂型鋳造に使用されて鋳型及び中子を製造する 2 つの主な方法は、(a) コールドボックス法と (b) ノーベーク法である。コールドボックス法では、圧縮成形配合物にガス状硬化剤を通して硬化鋳型及び／又は中子を製造する。ノーベーク法では、液体硬化触媒を砂と混合して、中子及び／又は鋳型を成形する。

50

【0004】

そのコールドボックス法はポリウレタンー成形結合剤に基づいている（例えば、米国特許第3、409、579号及び第3、676、392号を参照）。これらの結合剤系はガス状第三級アミン触媒で硬化される。ポリウレタンー成形結合剤系は、一般にフェノール樹脂成分とポリイソシアナート成分からなり、それらを圧縮及び硬化前に砂と混合して鑄型用配合物を作る。

【0005】

ポリウレタンー成形結合剤系の2成分を砂と混合して鑄型用配合物を作るときに、それらはガス状触媒で硬化する前に早期に反応する恐れがある。この反応が生じると、鑄型及び中子の製造に使用されるとき、鑄型用配合物の流動性を下げることになり、得られる鑄型及び中子の強度は低いものになる。この低流動性及び時間と共に強度の低下は鑄型用配合物の可使時間に関係する。

10

【0006】

これらの結合剤の商業的成功に鑄型用配合物の十分な可使時間が重要である。可使時間は、鑄型用配合物の成形と、その鑄型用配合物が許容される鑄型及び中子の製造にもはや有用でなくなるとき間の時間である。鑄型用配合物の有用性及びその鑄型用配合物で調製した鑄型及び中子の適格性の目安は、鑄型及び中子の引張強さである。可使時間が過ぎた後で鑄型用配合物を使用すると、得られる鑄型及び中子は不適格の引張強さを持つことになる。

【0007】

鑄型用配合物を混合直後に使用することはいつでも可能ではないから、延長の可使時間で鑄型用配合物を調製することが必要である。ポリウレタンー成形コールドボックス結合剤系を使用する場合、一般に鑄型用配合物の可使時間を改善する化合物をその結合剤に（一般に結合剤のポリイソシアナート成分に）添加しなければならない。

20

【0008】

鑄型用配合物の可使時間を延長するのに有効な化合物には、有機及び／又は無機リン含有化合物がある。ポリウレタンー成形コールドボックス結合剤系で可使時間延長剤として使用される有機リン含有化合物の例は、米国特許第4、436、881号（それはジクロロアリアルホスフィン、クロロジリアルホスフィン、アリアルホスフィン・ジクロリド又はジアリアルホスホニル・クロリドのような2、3の有機リン含有化合物を開示している）及び米国特許第4、683、252号（それはモノフェニルジクロロホスフェートのようなオルガノハロホスフェートを開示している）に開示されている。

30

【0009】

ポリウレタンー成形結合剤系の可使時間を延長する無機リン含有化合物の例は、米国特許第4、540、724号（それはオキシ塩化リン、三塩化リン、及び四塩化リンのような無機ハロゲン化リンを開示している）及び米国特許第4、602、069号（それはオルトリン酸、リン酸、ハイポリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、及びポリリン酸のような無機リン酸を開示している）に開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

鑄型用配合物の可使時間の延長に関心を反映するポリウレタンー成形コールドボックス結合剤用の可使時間延長剤は多数あることがわかる。引用例の研究にもかかわらず、より長い可使時間をもち、特に高価な添加物を要しないアミン硬化結合剤の必要が依然としてある。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の成分（a）～（d）の成分から成り、揮発性アミン硬化触媒の存在下で硬化する鑄型用結合剤に関するものである：

（a）5～80重量％のエポキシ樹脂、

（b）10～80重量％のアクリル化有機ポリイソシアナート、

50

(c) 5～75重量%の反応性不飽和アクリル単量体、重合体、及びそれらの混合物、及び

(d) ヒドロペルオキシドから成る有効量の酸化剤、

(ここで、(a)、(b)、(c)及び(d)は、別々の成分又は、該成分と他成分と混合される、但し、(b)又は(c)は(d)と混合されない、前記重量%は(a)、(b)、(c)及び(d)の全重量を基準にしている)。一般に、(a)の重量%は5～50、(b)の重量%は10～40、(c)の重量%は20～60そして(d)の重量%は1～30である。好適には、(a)の重量%は5～20、(b)の重量%は15～40、(c)の重量%は20～55そして(d)の重量%は1～20である。さらに望ましくは、(a)の重量%は5～25、(b)の重量%は20～40、(c)の重量%は30～55そして(d)の重量%は5～15である。

10

【0012】

それらの鋳型用結合剤は鋳型用配合物の製造に使用される。それらの鋳型用配合物は金属部品の製造に使用される鋳型の製造に使用される。鋳型用結合剤において、アクリル化されない有機ポリイソシアナートの代りに、アクリル化有機ポリイソシアナートの使用は、鋳型用結合剤で作られる鋳型用配合物の可使時間を改善する。鋳型用配合物は、商業用途に適当な引張強さをもった中子及び鋳型を作る。結合剤で作った中子及び／または鋳型のアセンブリで作った鋳物は、商業用途に許容される。さらに、その結合剤は遊離フェノール又は遊離ホルムアルデヒドを全く含有せず、かつ揮発性有機化合物(VOC)を全く又は少ししか有さない。

20

【0013】

【好適な実施態様の詳細な説明】

2つの部(二液型)として結合剤を包装及び使用することが望ましい。I部(エポキシ成分)は、エポキシ樹脂、酸化剤、溶媒、及び他の任意成分から成る。II部(ポリイソシアナート)は、(1)アクリル化有機ポリイソシアナート、(2)反応性不飽和アクリル単量体、重合体、又はそれらの混合体、(3)溶媒、及び(4)他の任意成分から成る。一般に、I部を最初に砂と混合し、次にII部を添加して鋳型用配合物を作り、それを成形及び硬化させる。エポキシ樹脂とアクリル化有機ポリイソシアナートとの重量比は、1:10～10:1、好適には1:5～5:1、最適には1:3～3:1である。アクリル化ポリイソシアナートと反応性不飽和アクリレートの重量比は、一般に1:10～5:1、好適には1:5～2:1である。

30

【0014】

本願明細書における用語「エポキシ樹脂」は、分子当たり1個以上の反応性エポキシド基を含有する熱硬化性樹脂と定義される。かかる樹脂は、混合脂肪族-芳香族、又はもっぱら非芳香族(即ち、脂肪族又は脂環式)分子構造を有する。混合脂肪族-芳香族エポキシ樹脂は一般に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのような塩基の存在下で、ビス-(ヒドロキシ-芳香族)アルカン又はテトラキス-(ヒドロキシ-芳香族)アルカンとハロゲン置換脂肪族エポキシドとの周知反応によって調製される。そのハロゲン置換脂肪族エポキシドの例は、エピクロロヒドリン、4-クロロ-1,2-エポキシブタン、5-ブromo-1,2-エポキシペンタン、6-クロロ-1,3-エポキシヘキサン等を含む。一般に、エポキシド基がアルキル鎖の末端にあることを示す塩化物置換基末端を使用することが望ましい。

40

【0015】

最も広く使用されるエポキシ樹脂は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。これらは、アルカリ性触媒の存在下でビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応によって作られる。操作条件及びビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの比を変えることによって、異なる分子量の製品が得られる。他のエポキシ樹脂は、(a)ビスフェノールB, F, G, 及びFのような他のビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル、(b)エピクロロヒドリン、4-クロロ-1,2-エポキシブタン、5-ブromo-1,2-エポキシペンタン、6-クロロ-1,3-エポキシヘキサン等のようなノボラック樹脂とハ

50

ロゲン置換脂肪族エポキシドとの反応によって製造されるエポキシ樹脂、(c)エポキシ化ポリブタン樹脂、及び(d)エポキシ化乾生油を含む。

【0016】

エポキシ基当たり175～200の重量をもったエポキシ樹脂が特に望ましい。エポキシ樹脂の粘度は高く、通常25℃で5、000cps以上であるが、エポキシ成分の粘度は、エポキシ樹脂を酸化剤と混合すると加工可能レベルに下がる。有用なエポキシ樹脂は米国特許第4、518、723号に開示されている。

1部に使用される酸化剤は少なくとも1つのヒドロペルオキシドを含み、ケトンペルオキシド、ペルオキシエステル酸化剤、アルキル酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩及び過安息香酸塩も含みうる。しかしながら、酸化剤はヒドロペルオキシド又は過酸化物とヒドロペルオキシドとの酸化物が望ましい。本発明に特に望ましいヒドロペルオキシドは、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド、等を含む。有機過酸化物は芳香族又はアルキル過酸化物である。有用なジアシル過酸化物の例は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル及び過酸化デカノイルを含む。アルキル過酸化の例は過酸化ジクミル、過酸化ジ-*t*-ブチルを含む。上記有機過酸化物又はヒドロペルオキシドの1種以上の混合体を利用できる。

【0017】

必ずしも望ましくないけれども、エポキシ成分は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレンのような芳香族炭化水素溶媒、または菜種メチルエステルのようなエステル溶媒、またはそれらの混合体等のような溶媒を含有できる。溶媒を使用する場合、I部の得られる粘度が1000cP以下、好適には400cP以下であるように十分な溶媒を使用すべきである。しかしながら、一般に溶媒の全量はエポキシ樹脂の全重量を基準にして25重量%以下の量で使用される。本発明の定義における「アクリル化有機ポリイソシアナート」はヒドロキシルまたは不飽和アクリル単量体、アクリル重合体またはそれらの混合体を含有するカルボン酸と反応する有機ポリイソシアナートである。用語「アクリル化有機ポリイソシアナート」はアクリル化有機ポリイソシアナート及びアクリル化されない遊離イソシアナート基(NCO基)を有する有機ポリイソシアナートの混合体を含む。アクリル化有機ポリイソシアナートは、全てアクリル化有機ポリイソシアナートにすることができる、その場合有機ポリイソシアナートの全てのNCO基は不飽和アクリル単量体又は重合体、反応後NCO基を含有する部分アクリル化有機ポリイソシアナートのヒドロキシル又はカルボン酸基と反応する。

【0018】

そのアクリル化有機ポリイソシアナートはいくつかの遊離NCOを含有しなければ成らない。それは、部分アクリル化有機ポリイソシアナートの分子及び/又は遊離NCOを有しアクリル化有機ポリイソシアナートと混合される有機ポリイソシアナートに見られる。アクリル化有機ポリイソシアナートは有機ポリイソシアナートと混合できるけれども、全アクリル化有機ポリイソシアナートは遊離NCOを有さないから、全アクリル化有機ポリイソシアナートを遊離NCOを有する有機ポリイソシアナートと混合する必要がある。そのアクリル化有機ポリイソシアナートと混合される有機ポリイソシアナートの量は、典型的にアクリル化有機ポリイソシアナート及びそれと混合される有機ポリイソシアナートの合計重量を基準にして約98重量%以下、望ましくは2～98重量%である。アクリル化ポリイソシアナート(それはアクリル化有機ポリイソシアナート(それらは全て又は部分アクリル化である)およびアクリル化されていない有機ポリイソシアナートは、典型的に少なくとも5重量%の遊離NCO、典型的に20重量%以下の遊離NCO(その重量%は結合剤の重量を基準にしている)、好適には7～11重量%の遊離NCOを含有する。

【0019】

そのアクリル化有機ポリイソシアナートは、有機ポリイソシアナートを遊離ヒドロキシル又は遊離カルボン酸官能基を有する典型的に2～49重量%、望ましくは2～30重量%の反応性不飽和アクリル単量体又は重合体と反応させることによって調製される。アクリル化有機ポリイソシアナートの調製に反応性不飽和アクリル単量体として使用できる典型

10

20

30

40

50

的なアクリル単量体は、ヒドロキシアルキルアクリレート、カルボン酸含有アクリレート、アルコキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、アルコキシアルキルメタクリレート、N-アルコキシメチルアクリルアミド、N-アルコキシメチルメタクリルアミド、及びそれらの混合体を含む。有機ポリイソシアナートの改質に単量体として使用するのが望ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸の置換変種、ヒドロキシエチルアクリレート及びヒドロキシプロピルアクリレートから成る群から選択されるアクリル単量体である。

【0020】

アクリル化有機ポリイソシアナートを調製するために反応性不飽和重合体として使用できる典型的なアクリル重合体は、エポキシアクリレート反応生成物、ポリエステル／ウレタン／アクリレート反応生成物、アクリル化ウレタンオリゴマー、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート、アクリル化エポキシ樹脂、ビニルポリエステル、ビニルエステル及びジシクロペンタジエン樹脂を含む。

【0021】

アクリル化有機ポリイソシアナートを調製する一般的な方法は、有機ポリイソシアナートの存在下でヒドロキシ又はカルボン酸成分の全てが反応するまでアクリル単量体または重合体を加熱することを含む。部分アクリル化有機ポリイソシアナートの調製に使用する有機ポリイソシアナートは、2以上、好適には2～5の可能価をもつ有機ポリイソシアナートである。それは脂肪族、脂環式、芳香族又は混成ポリイソシアナートである。かかるポリイソシアナートの混合体も使用できる。有機ポリイソシアナートの代表例は、ヘキサメチレンジイソシアナートのような脂肪族ポリイソシアナート、4、4'-ジシクロヘキサメタンジイソシアナートのような脂環式ポリイソシアナート、2、4-ジフェニルメタンジイソシアナート及び2、6-トルエンジイソシアナートのような芳香族ポリイソシアナート、及びそのジメチル誘導体である。適当な有機ポリイソシアナートの他の例は1、5-ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、キシレンジイソシアナート及びそのメチル誘導体、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、クロロフェニレン-2、4-ジイソシアナート、等である。有機ポリイソシアナートは液体で使用される。固体又は粘性のポリイソシアナートは有機溶媒の形態で使用しなければならない、その溶媒は一般に溶液の80重量%までの範囲内で存在する。

【0022】

望ましくは2部の部分としての反応性不飽和アクリル単量体、重合体又はそれらの混合体は、エチレン性不飽和結合を有するが、遊離のヒドロキシル又はカルボン酸官能基を含有しない。かかる物質の例は広範囲の一官能性、二官能性、三官能性、四官能性、及び五官能性単量体のアクリレートを含む。これらの単量体の代表例は、アルキルアクリレート、アルキル化エポキシ樹脂、シアノアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、シアノアルキルメタクリレート、及び二官能性単量体アクリレートを含む。使用できる他のアクリレートはトリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリル酸及び2-エチルヘキシルメタクリレートを含む。

【0023】

使用できる典型的な不飽和アクリル重合体は、エポキシアクリレート反応生成物、ポリエステル／ウレタン／アクリレート反応生成物、アクリル化ウレタンオリゴマー、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート及びアクリル化エポキシ樹脂を含む。

【0024】

溶媒は有機ポリイソシアナート成分には必要ないけれども、使用できる典型的な溶媒は一般に極性溶媒であって、米国特許第3、905、934号に開示されているタイプのジアルキルフタレートのような液体ジアルキルエステル及びジメチルグルタレートのような他のジアルキルエステルを含む。脂肪酸のメチルエステル類、特に菜種メチルエステルも有効な溶媒である。適当な芳香族溶媒はベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びそれらの混合体である。好適な芳香族溶媒は少なくとも90%の芳香族含量及び138～232℃の沸点範囲を有する混合溶媒である。適当な脂肪族溶媒はケロシンを含む。

【0025】

ベンゾキノンのような遊離基補そく剤又は防止剤を結合剤に添加できる。ベンゾキノンは遊離基補そく剤／防止剤として作用して結合剤の不安定性をもたらす遊離基反応を防止する。使用するベンゾキノンの量は一般に結合剤の全重量を基準にして3重量%以下、好適には1重量%以下である。ベンゾキノンは、エポキシ成分（1部）又はポリイソシアナート（2部）又は両方に使用される溶媒に混合される。それらの部に使用されるとき、反応性不飽和アクリル単量体又は重合体を含有することが特に有利である。

【0026】

周知の方法によって鑄型用配合物の調製に種々の骨材及び種々の量の結合剤が使用される。結合剤及び適当な骨材を使用することによって、普通の型、精密鑄造用の型及び耐火性型を調製することができる。使用される結合剤の量及び骨材の種類は当業者には技術的に既知である。鑄型用配合物の調製に使用する好適な骨材は、砂の少なくとも70重量%、望ましくは85重量%がシリカである砂である。普通の鑄型に適当な他の骨材はジルコン、かんらん石、アルミノシリケート、クロマイト砂、等を含む。

10

【0027】

普通の砂タイプの鑄型用における結合剤の量は、一般に骨材の重量を基準にして約10重量%以下、しばしば約0.5～7重量%の範囲内である。普通の砂鑄型用の結合剤の含量は、普通の砂型鑄型における骨材の重量を基準にして約0.6～5重量%の範囲の場合が最も多い。

【0028】

シラン、シリコン、可使時間延長剤、剥離剤、脱泡剤、湿潤剤、等のような他の添加剤を骨材又は鑄型用配合物に添加できることは当業者には明らかである。選択される特定の添加剤は配合者の特定の目的に依存する。

20

【0029】

鑄型用配合物は必要な型に成形されて、コールドボックス法によって硬化される。コールドボックス法による硬化は、米国特許第3,409,579号に記載されているようにその鑄型にガス状第三級アミンを接触させる。使用できる揮発性第三級アミンの例はトリメチルアミン、ジメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、等を含む。

【0030】

【実施例】

実施例は本発明の特定の実施態様を説明する。これらの実施例は当業者に発明の実施を可能にさせる。開示したもの以外に本発明の多くの他の実施態様を実施できることを意図している。特に断らない限り、全ての部は重量部であり、温度は全て℃である。示した実施例は本発明の種々の実施態様を記載しているが、それらは他の実施態様が有効に実施できないことを意図していない。

30

【0031】

実施例に次の略語を使用している：

略語及び定義

DER — 実施例に使用されるエポキシ樹脂であって、Dow Chemical社によって製造、販売されているエポキシ樹脂DER331である。

40

CHP — クメンヒドロペルオキシド。

CICUP — ジクミルペルオキシド

DMEA — 触媒としてN,N-ジメチルエチルアミン・ガス。

HPA — ヒドロキシプロピルアクリレート。

LB — 低臭気ベース溶媒。

OPI — 約2～3の官能価をもつポリフェニレン・ポリメチレン有機ポリイソシアナート。

OS — なたねメチルエステル溶媒。

50

PAOP I － 60℃の温度で約75分間OP IとHPAを反応させる
ことによって調製の部分アクリル化有機ポリイソシアナ
ート。

PAOP I (5) － 5重量%のHPAで調製した部分アクリル化有機ポリ
イソシアナート。

PAOP I (10) － 10重量%のHPAで調製した部分アクリル化有機ポリ
イソシアナート。

TMPTA － トリメチルロールプロパントリアクリレート。

【0032】

実施例を実施するために、最初に1部を砂と混合し、次に2部を添加して、その砂を再混
合した（表2参照）。得られた鑄型用配合物は、米国特許第3、409、579号に記載
のコールドボックス法を使用して、ドッグボーン状コールドボックス内に吹込みによって
圧縮し、硬化させた。この場合、その圧縮配合物は次に窒素中のN，N－ジメチルエチル
アミン（DMEA）ガスの混合体と1.4 kg/cm²の圧力で2.0秒間接触させ、次に約1.26 kg/cm²
の圧力下の窒素で4.0秒間パージし、それによって標準AFS法によってAFS引張試験試料（ドッグボーン）を作成した。

10

【0033】

そのドッグボーン試料の引張強さを測定することによって、砂と結合剤の混合体が以下に
実際の鑄造操作で動作するかが予測できる。鑄型用配合物のエージングに伴い、ドッグボ
ーン試料の低引張強さは、結合剤成分が砂と混合後でアミンガスでの硬化前に大いに反応
したことを示す。

20

【0034】

次の実施例において、ドッグボーン試料は、鑄型用配合物から混合後24時間（可使時間
24時間）及び混合後48時間（可使時間48時間）で作成した。次に、種々の硬化試料
の引張強さを直ちに（IMM），硬化1時間後（1HR）及び硬化24時間後（24HR）
に測定した。その試験条件は表1に示す。実施例に使用した成分は表2に示し、実施例
の配合で調製したドッグボーン試料の引張強さは表3に示す。対照A及びBは、部分ア
クリル化有機ポリイソシアナート（PAOP I）ではなくて未改質有機ポリイソシアナート
（OP I）を使用した。

【0035】

30

【表1】

試験条件

砂：	25℃で4000g BADGER 5574
高温室：	25℃で50%の相対湿度
砂ラボ：	22℃で33%の相対湿度
I部／II部重量比：	20／80
結合剤の量：	1.5%
触媒：	DMEA
ガス時間（秒）：	2.0
パージ時間（秒）：	4.0（窒素）

40

【0036】

【表2】

結合剤配合表

1 部					2 部					
実施例	DER	CHP	DCP	OS	OPI	PAOPI/5	PAOPI/10	TMPTA	OS	LB
対照A	50	40	0	10	33.75	0	0	56.25	10	0
対照B	60	32	8	0	33.75	0	0	56.25	10	0
1	60	32	8	0	0	33.75	0	56.25	5	5
2	60	32	8	0	0		33.75	56.25	5	5
3	50	40	0	10	0	33.75	0	56.25	5	5

10

20

【0037】

【表3】

引張強さ (kg/cm²)

砂48時間オールド・ミックス				砂48時間オールド・ミックス		
実施例	1MM	1HR	24HR	1MM	1HR	24HR
対照A	6.0	12	11.7	3.2	NA	NA
対照B	6.1	10.4	12	2.7	4.1	4.9
1	9.3	13	16.2	5.6	8.3	8.5
2	9.5	12.7	18	7.6	10.6	10.1
3	9.6	12.7	16.2	5.2	7.3	7.8

30

40

【0038】

試験は、結合剤が部分アクリル化有機ポリイソシアナートを含有すると、24時間及び48時間後に砂配合物で調製した中子が高引張強さをもつことを示す。これは、PAOPIを含有する結合剤が可使時間の短い配合物よりも良好な引張強さによって示される長い可使時間を有することを示す。

【0039】

実施例1の結合剤で試験铸件も調製した。その鑄造条件及び結果を表4に示す。そのデー

50

タは、本発明の結合剤の鑄造性が市販の結合剤に匹敵し、鉄の鑄造では優れていることを示す。

【0040】

【表4】

鉄の鑄造試験結果

注入温度： 1500℃

砂： Manley 1L-5W

結合剤の量： 1.5% B.O.S.

実施例	侵食耐性	耐貫入性	表面仕上	ベイン形成耐性
4	1.0	1.5	3.0	1.0
5 ²⁾	1.0	1.0	2.0	1.0

10

鑄造グレード：1＝優、2＝良、3＝普通、4＝不良、5＝極不良

注) 2) 金属注入前に中子に塗料を塗布した。

20

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 59/50 (2006.01) B 2 2 D 7/06 M
C 0 8 F 290/06
C 0 8 G 59/50
- (72)発明者 ヘンダーショット、デー グレグ
アメリカ合衆国オハイオ州43216 コロンブス ブラインウッド ドライブ 5252
- (72)発明者 トプリンカー、エドワード ジー
アメリカ合衆国オハイオ州43026 ヒリアード トニー ドライブ 5468
- (72)発明者 ダマン、ローレンス ジー
アメリカ合衆国オハイオ州43065 ポウエル ウインドベンド ブールバード 2437
- (72)発明者 パスカーエラ、ビンセント ジェイ
アメリカ合衆国オハイオ州4864 ペリスビル ステート ルート 511 2176

審査官 小谷内 章

- (56)参考文献 特開平09-124932 (JP, A)
特公昭49-037486 (JP, B1)
特公平07-055353 (JP, B2)
特開平01-162538 (JP, A)
特開平06-157707 (JP, A)
特表2000-516859 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22C 1/00
B22C 1/02
B22C 1/10
B22C 1/22