

(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2017-538585

(P2017-538585A)

(43) 公表日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B22C 9/02 (2006.01)</b>	B22C 9/02 101	4E092
<b>B22C 9/10 (2006.01)</b>	B22C 9/10 E	4E093
<b>B22C 1/18 (2006.01)</b>	B22C 1/18 B	4F213
<b>B22C 9/12 (2006.01)</b>	B22C 9/12 J	
<b>B29C 64/153 (2017.01)</b>	B29C 64/153	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-529333 (P2017-529333)	(71) 出願人	516319588
(86) (22) 出願日	平成27年12月11日 (2015.12.11)		アーエスカー ケミカルズ ゲーエムペー ハー
(85) 翻訳文提出日	平成29年7月19日 (2017.7.19)		ASK CHEMICALS GMBH
(86) 国際出願番号	PCT/DE2015/000589		ドイツ共和国、40721 ヒルデン ラ イスホルツストラッセ 16-18
(87) 国際公開番号	W02016/091249		Reisholzstrasse 16- 18, 40721 Hilden (D E)
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)	(74) 代理人	110001461
(31) 優先権主張番号	102014118577.3		特許業務法人きさ特許商標事務所
(32) 優先日	平成26年12月12日 (2014.12.12)	(72) 発明者	デーテルス, ハイנטツ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国、40239 デュッセル ドルフ、シェイドストラッセ 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水ガラスを含有するバインダーを用いて鋳型および中子を逐次層構築するための方法ならびに水ガラスを含有するバインダー

(57) 【要約】

本発明は、水ガラスおよびさらにリン酸塩もしくはホウ酸塩または両方を含有するバインダーに関する。本発明は、さらに、鋳型および中子を逐次層構築するための方法であって、鋳型および中子は、構築材料混合物を含み、構築材料混合物は、少なくとも耐火成形基材とバインダーとを含む、方法に関する。鋳型および中子を3-D印刷において逐次層製造するために、耐火成形基材が逐次層施用され、バインダーを選択的に逐次層印刷され、従って鋳型または中子に対応する物体が構築され、結合していない構築材料混合物が取り除かれた後に、鋳型または中子を取り出される。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも、

a) 構築材料混合物の成分として耐火成形基材を準備するステップと；

b) 0.05 mm から 3 mm、好ましくは 0.1 mm から 2 mm、特に好ましくは 0.1 mm から 1 mm の層厚を有する前記構築材料混合物の薄層を塗布するステップと；

c) 前記薄層の選ばれた区域に、

- アルカリケイ酸塩水溶液の形の水ガラスと、

- 少なくとも 1 種のリン酸塩もしくは少なくとも 1 種のホウ酸塩またはリン酸塩およびホウ酸塩と

10

を含むバインダーを印刷するステップと；

d) ステップ b) および c) を繰り返し反復するステップと

を含む、物体を逐次層構築するための方法。

**【請求項 2】**

前記印刷された区域を、特に、好ましくはマイクロ波および/または赤外光によって生じる温度上昇によって硬化させるステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記印刷された区域を硬化させる前記ステップは、1 層から 10 層の印刷された層、好ましくは 3 層から 8 層の印刷された層の前記構築材料混合物を構築した後にそれぞれ行われる、請求項 2 に記載の方法。

20

**【請求項 4】**

i) 前記逐次層構築の完了後に前記物体を炉の中でまたはマイクロ波を用いて硬化させるステップと、それに続く

ii) 前記少なくとも部分的に硬化した鑄型から結合していない前記構築材料混合物を取り除くステップと

をさらに含む、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記耐火成形基材は、ケイ砂、ジルコン砂またはクロム酸砂、橄欖石、パーミキュライト、ボーキサイト、耐火粘土、ガラスビーズ、粒状ガラス、中空ケイ酸アルミニウムマイクロスフェアおよびそれらの混合物を含み、好ましくは、前記耐火成形基材を基準として 50 重量% より多いケイ砂からなる、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

30

**【請求項 6】**

前記構築材料混合物の 80 重量% 超、好ましくは 90 重量% 超、特に好ましくは 95 重量% 超が耐火成形基材である、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記耐火成形基材は、篩分分析によって決定すると 50  $\mu\text{m}$  から 600  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 80  $\mu\text{m}$  から 300  $\mu\text{m}$  の平均結晶粒直径を有する、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記水ガラスは、溶媒/希釈剤を含めて、前記成形基材を基準として 0.5 重量% から 7 重量% の間、好ましくは 0.75 重量% から 6 重量% の間、特に好ましくは 1 重量% から 5.0 重量% の間の量で用いられる、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

40

**【請求項 9】**

前記構築材料混合物に水ガラス系バインダー用無機硬化剤が加えられ、前記無機硬化剤は、好ましくはリン酸塩である、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記バインダーに対する前記硬化剤の割合は、5 重量% 以上から 25 重量% 未満、好ましくは 8 重量% 以上から 20 重量% 未満、特に好ましくは 10 重量% 以上から 15 重量% 未満である、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

50

それぞれ前記成形基材を基準として 0.05 重量% から 2 重量% の間、好ましくは 0.1 重量% から 1 重量% の間、特に好ましくは 0.1 重量% から 0.6 重量% の間の前記無機硬化剤が用いられる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記印刷するステップは、複数のノズルを有する印刷ヘッドを用いて行われ、前記ノズルは、好ましくは個別選択的に制御可能である、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記印刷ヘッドは、コンピュータによって制御されて少なくとも 1 つの面内で移動可能であり、前記ノズルは、前記液体バインダーを逐次層施用する、請求項 12 に記載の方法。

10

【請求項 14】

前記印刷ヘッドは、バブルジェット（登録商標）技術または圧電技術によるドロップ・オン・デマンド印刷ヘッドである、請求項 12 または請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記少なくとも 1 種のリン酸塩は、25 において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリリン酸塩、特に好ましくはポリリン酸ナトリウムもしくはメタリン酸ナトリウムまたは両方である、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記バインダーは、リン酸塩を、好ましくは 0.01 超かつ 0.5 未満の  $P_2O_5 / SiO_2$  のモル比（前記バインダー中の  $SiO_2$  に対する  $P_2O_5$  として計算される）で含有する、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

20

【請求項 17】

前記バインダーは、ホウ酸塩を含有し、好ましくは  $B_2O_3 / SiO_2$  のモル比（前記バインダー中の  $B_2O_3$  および  $SiO_2$  として計算される）は、0.01 から 0.5 である、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

前記少なくとも 1 つのホウ酸塩は、25 において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリホウ酸塩、より好ましくは四ホウ酸二ナトリウム 10 水和物である、先行請求項の少なくとも 1 項に記載の方法。

30

【請求項 19】

請求項 1 から 18 の少なくとも 1 項によって製造可能な、金属鋳物、特に、鉄、鋼、銅またはアルミニウム鋳物用鋳型または中子。

【請求項 20】

バインダーであって、

- 0.4 超、好ましくは 0.5 超、より好ましくは 0.6 超、特に好ましくは 0.7 超の  $Na_2O / M_2O$  のモル比と、1.4 超から 2.8 未満、好ましくは 1.6 超から 2.6 未満、好ましくは 1.8 超から 2.5 未満、より好ましくは 1.9 超かつ 2.4 未満のモル率  $SiO_2 / M_2O$  と、を有し、 $M_2O$  は、前記バインダー中に含有される前記非晶質アルカリケイ酸塩、アルカリ酸化物、アルカリ水酸化物、アルカリリン酸塩および/またはアルカリホウ酸塩にそれぞれ基づいて酸化物として計算されたりチウム、ナトリウムおよびカリウムの前記モル量の和である水ガラスを含み；

40

- 前記バインダーは、25 mPa s 未満の 25 における動粘度を有し；

- 前記バインダー中のいずれの粒子成分も 70 μm 未満の D90 値を有し；前記バインダーは、

- 少なくとも 1 種のリン酸塩もしくは少なくとも 1 種のホウ酸塩またはリン酸塩およびホウ酸塩を含有する

バインダー。

【請求項 21】

前記バインダーは、22 重量% 超から 40 重量% 未満、好ましくは 24 重量% 超から 3

50

8重量%未満、好ましくは2.6重量%超から3.6重量%未満、特に好ましくは2.8重量%超から3.5重量%未満の固形分を有する、請求項20に記載のバインダー。

【請求項22】

あれば、前記バインダー中の粒子は、

- 40  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは30  $\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは25  $\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは20  $\mu\text{m}$ 未満のD90値を有し、および/または

- 250  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは120  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは50  $\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは40  $\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは35  $\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは30  $\mu\text{m}$ 未満のD100値を有する、

請求項20または21に記載のバインダー。

10

【請求項23】

前記少なくとも1種のリン酸塩は、25において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリリン酸塩、特に好ましくはポリリン酸ナトリウムもしくはメタリン酸ナトリウムまたは両方である、請求項20から22の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項24】

前記バインダーは、好ましくは0.01超かつ0.5未満の $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ のモル比（前記バインダー中の前記 $\text{SiO}_2$ に対する $\text{P}_2\text{O}_5$ として計算される）のリン酸塩を含有する、請求項20から23の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項25】

前記バインダーは、ホウ酸塩を含有し、好ましくは、モル比 $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ （前記バインダー中の $\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ として計算される）は、0.01から0.5である、請求項20から24の少なくとも1項に記載のバインダー。

20

【請求項26】

前記少なくとも1種のホウ酸塩は、25において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリホウ酸塩、特に好ましくは四ホウ酸二ナトリウム10水和物である、請求項20から25の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項27】

前記バインダーは、特に、0.01重量%から4.0重量%の間、好ましくは0.1重量%から3.0重量%の間の界面活性物質、好ましくは界面活性剤をさらに含有する、請求項20から26の少なくとも1項に記載のバインダー。

30

【請求項28】

前記バインダーは、請求項20から27の少なくとも1項によってさらに定義される、請求項1から19の少なくとも1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鋳型および中子を逐次層構築するための方法であって、鋳型および中子は、耐火成形基材と、小なくとも1種のアルカリケイ酸塩水溶液およびさらにリン酸塩もしくはホウ酸塩または両方を含むバインダーと、を含有する方法に関する。鋳型および中子を3-D印刷において逐次層製造するために、耐火成形基材を逐次層施用することと、それぞれにバインダーを選択的に印刷することとが必要である。さらに、本発明は、このようにして製造された鋳型または中子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

鋳型は、基本的に中子および鋳型からなり、中子および鋳型は、製造される鋳物のネガ形を表す。これらの中子および鋳型は、耐火材料、たとえばケイ砂と、成形用の型から取り外した後の鋳型に十分な機械的強度を付与する適当なバインダーとからなる。したがって、型の製造のために、耐火成形基材が用いられ、耐火成形基材は、適当なバインダーで被覆される。耐火成形基材は、好ましくは、適当な中空の型に満たすことができるように、フリーフロー形である。バインダーは、必要な機械的安定性が鋳型に付与されるように

50

、成形基材の粒子 / 結晶粒の間の強固な凝集を作り出す。

【 0 0 0 3 】

鋳型は、さまざまな要件を満たさなければならない。鋳造プロセスそれ自体において、鋳型は、第 1 に、1 個以上の鋳型 ( の部品 ) によって形成される中空空間内に液体金属を収容するのに十分な安定性および耐熱性を有しなければならない。固化の開始後、鋳型の機械的安定性は、鋳型の壁に沿って形成される固化金属層によって確保される。次に、鋳型の材料は、その機械的強度を失うように、すなわち耐火材料の個々の粒子 / 結晶粒の間の凝集力が失われるように、金属によって放出される熱の作用により分解しなければならない。理想的な場合に、鋳型は、再び崩壊して鋳造の鋳型から注ぐことができる細かな砂を残す。

10

【 0 0 0 4 】

呼称「ラピッド・プロトタイピング」は、逐次層構築による 3 次元物体の製造のためのさまざまな公知の方法を含む。これらの方法の利点は、アンダーカットおよび空洞を有する複雑な単一物体をも製造する可能性である。従来の方法ではこれらの物体は、いくつかの個別に製造された部品から組み立てなければならないだろう。別の利点は、これらの方法が、成形用金型なしで C A D データから物体を直接製造することができることである。

【 0 0 0 5 】

3 次元印刷方法の結果として、印刷ヘッドのノズルを通してバインダーまたはバインダー成分が施用されるとき、鋳型を一体に保持する新規な要件がバインダーに課される。次に、バインダーは、十分な強度レベルおよび金属鋳造後の良好な崩壊特性を生じなければならないだけでなく、今や「印刷可能」でもなければならない。すなわち、印刷ヘッドのノズルがバインダーによって閉塞してはならず、他方でバインダーは、印刷ヘッドから直接流れ出してもならず、代りに個別の液滴を形成するべきである。

20

【 0 0 0 6 】

さらに、環境を保全し、炭化水素、主として芳香族炭化水素による環境の臭気汚染を規制するために、鋳型の製造時ならびに鋳造および冷却時に C O <sub>2</sub> または炭化水素の形の排出物が発生しないことが必要な場合がますます多くなっている。これらの要件を満たすために、近年、無機バインダーシステムが開発されるかまたはさらに開発中である。無機バインダーシステムを使用すると、金属型の製造時の C O <sub>2</sub> および炭化水素の排出が回避されるかまたは少なくとも最小限になる。

30

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 は、十分な安定性を有する鋳型を製造することが可能な無機バインダーシステムを開示している。しかし、このバインダーシステムは、事前に混合された成形材料混合物 ( 耐火材料とバインダーとの混合物 ) が加熱された成形用の型の中に圧力を用いて送られる中子焼成機械内の熱硬化に特に適している。

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 は、モールドを逐次層構築するための方法であって、無機バインダーシステムが用いられる方法を開示している。逐次層施用される粒状材料は、粒状構築材料とスプレー乾燥されたアルカリケイ酸塩溶液とを含む。硬化の選択的な活性化は、水を含む溶液を用いて行われ、この溶液は、印刷ヘッドによって加えられる。純水とレオロジー添加物を含有する調節水との両方が開示されている。言及したレオロジー添加物は、増粘剤、たとえばグリセロール、グリコールまたは層状ケイ酸塩によって例を示され、層状ケイ酸塩が特に強調されている。特許文献 2 は、アルカリケイ酸塩水溶液の使用を開示していない。バインダーまたは水ガラス溶液は、印刷ヘッドを介して与えられるのではなく、逐次層施用される粒状材料中に既に含有されている。特許文献 2 によると、バインダーを用いて逐次層施用された材料の選択的な濡れまたは硬化は、遠回りしない限り実現されず、アルカリケイ酸塩水溶液を用いて直接実現されない。特許文献 2 に記載されているプロセスは、バインダー、スプレー乾燥されたアルカリケイ酸塩溶液を、意図される目的箇所だけでなくそれが必要でない区域にも供給する。したがって、バインダーが必要もなく消費される

40

50

。

## 【0009】

特許文献3は、堆積技術において部品を製造するための方法であって、多数の他の選択肢に加えてとりわけ水ガラスが印刷液体として用いられる方法を開示している。したがって、水ガラスは、印刷ヘッドを用いて与えられ、それぞれ最上層の予め定められたセクションに施用することができる。しかし、特許文献3は、どの水ガラス組成物が用いられるかについて情報を提供していない。当業者はまた、化学組成を示すことができただろう、用いられる水ガラスの物理的性質に関するいかなる情報も与えられない。記載されている従来技術においてのみ無機バインダー（たとえばフリーフロー性水ガラスなど）がごく一般的に言及され、無機バインダーは、一般的に大量の水分を含有し - 例として最大60重量%の水が言及されているだけである。大量の水（たとえば最大60重量%の水）は、取り扱うのが難しいので不利と考えられる。

10

## 【0010】

当業者は、特許文献3によって、どの水ガラス組成物が3-D印刷に適しているかに関するいかなる情報も与えられない。

## 【0011】

特許文献4は、20 において45 mPa・s以下の粘度を有するアルカリケイ酸塩水溶液を開示し、この水溶液は、アルカリケイ酸塩に対して39重量%の固形分を有する。SiO<sub>2</sub>とM<sub>2</sub>Oとの間の比（M<sub>2</sub>Oは、Na<sub>2</sub>Oおよび/またはK<sub>2</sub>Oである）は、重量比として記載されている。最も狭いこの重量比の範囲は、1.58から3.30の間である。特許文献4の実施例に、ボールミルを用いて水ガラスバインダーの粘度を低くすることが可能と思われる方法が開示されている。しかし、そのような方法は、非常に複雑であり、かつ費用が高い。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0012】

【特許文献1】欧州特許第1802409号公報

【特許文献2】国際公開第2012/175072号公報

【特許文献3】独国特許出願公開第102011053205号公報

【特許文献4】国際公開第2013/017134号公報

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

したがって、本発明者らは、鋳型の3次元印刷に適した水ガラスバインダーまたはアルカリケイ酸塩水溶液を開発するという目的に取り組んだ。すなわち水ガラスバインダーは、印刷ヘッドのノズルまたはモジュールの閉塞または目詰まりなく印刷ヘッドを通して選択的に直接与えられることができる。さらに、バインダーは、微細に、点状にかつ精密に定められた用量で施用されるべきである。その上、本発明による水ガラスを使用すると、それによって製造された鋳型の性質は改善される。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

この目的は、独立請求項の特徴を有するバインダーによって実現される。本発明による方法の有利なさらなる進展は、従属請求項の主題であるかまたは下記に記載される。物体を逐次層構築するための方法は、少なくとも、

a) 構築材料混合物の成分として耐火成形基材を準備するステップと；

b) 0.05 mmから3 mm、好ましくは0.1 mmから2 mm、特に好ましくは0.1 mmから1 mmの構築材料混合物の層厚を有する構築材料混合物の薄層を塗布するステップと；

c) 薄層の選ばれた区域に、

- アルカリケイ酸塩水溶液の形の水ガラスと、

50

- 好ましくは、少なくとも部分的な、特に完全な水溶液中に溶解した形の少なくとも1種のリン酸塩もしくは少なくとも1種のホウ酸塩またはリン酸塩およびホウ酸塩と、を含むバインダーを印刷するステップと；

d) ステップb) およびc) を繰り返し反復するステップとを含む。

#### 【0015】

本発明による水ガラスバインダーが用いられるとき、それを用いて製造された鋳型は、次の特性を有する。

1. 特に熱硬化後の良好な強度
2. 鋳造プロセス時に鋳型の変形を防ぐのに十分な、特に金属鋳造に適した熱安定性
3. 良好な貯蔵安定性
4. 金属鋳造後の良好な崩壊特性
5. 逐次層施用された粒状材料または水ガラスバインダーの中に有機添加物が存在しないかぎり、鋳造操作および冷却時にCO<sub>2</sub>または他の有機熱分解生成物の排出がない。

10

#### 【0016】

驚くべきことに、本発明によるバインダーは非常に容易に「印刷可能」である、すなわち、印刷ヘッドのノズルはバインダーによって急速に閉塞しないことが見いだされた。同時に、バインダーは、非常に精密に施用することができる。印刷ヘッドのノズルの目詰まりは、思わしくない印刷結果を生じる。これは、本発明によるバインダーによって避けられる。

20

#### 【0017】

ノズルの急速な目詰まりまたは印刷ヘッドのモジュールにおける急速な膜形成は、バインダーの反応性増加に起因する。バインダーの反応性は、その化学的組成ならびにバインダーの熱安定性によって制御することができる。一方で3-D印刷方法の分野における用途からみれば、印刷ヘッドの減損を避けるためおよびバインダーの硬化を制御するために、バインダーの低い反応性が必要であるが、また、他方で製造された鋳型が鋳造操作時に変形し、したがって思わしくない鋳造の寸法安定性という結果となることを防ぐために、高い熱安定性が望ましい。バインダーの熱安定性および反応性は、バインダーの化学的組成に同じように依存する。すなわち、反応性が高いほど熱安定性が高い。十分に低いバインダーの反応性において十分に高い鋳型の熱安定性を確保する適当なバインダー組成物を開示することが本発明の主題である。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0018】

本発明によるバインダーは、鋳型の3次元印刷のために提供される。バインダーは、印刷液として使用され、まとめて構築材料混合物と呼ばれるたとえば耐火成形基材（たとえばケイ砂）などの逐次層施用された材料と任意選択として1種以上の添加物とに、この印刷液が選択的に印刷される。構築材料混合物は、まだバインダーを含んでいない。通常、構築材料混合物の逐次層施用の後に選択印刷操作 - この操作は、印刷操作全体が完了し、鋳型を得ることができるまで繰り返される - が続く。

40

#### 【0019】

バインダーの硬化は、従来の方法で行うことができる。したがって、一方で、逐次層施用された構築材料混合物に1種以上の水ガラス硬化剤を加えることが可能であり、これは、印刷された水ガラス含有バインダーの化学的手段による即時硬化を作り出す。

#### 【0020】

施用された水ガラスを酸性ガス、たとえばCO<sub>2</sub>によって硬化させることも可能であるが、この変化形は、それほど好ましくない。

#### 【0021】

他方で、熱硬化も行うことができる。たとえば、印刷操作の完了後に（構築材料混合物の次の層が施用される直前に、その時にまたは後に）、たとえば赤外光を用いて構築材料混合物と結合剤との混合物を照射することによって、熱硬化を行うことが可能である。こ

50

の逐次層硬化において、たとえばスポットの形の赤外光が印刷ヘッドを追ってもよい。

【0022】

もちろん、いくつかの層が施用された後に、このタイプの熱硬化を段階的に行うことも可能である。最後の印刷操作の完了後にだけ熱硬化を行うことも可能である。鋳型を完全に製造するために必要な最後の層が印刷されるまで、「構築材料混合物の層を施用する」ステップと、それに続く「印刷操作」ステップとが交互する。この目的で、施用され、部分的に印刷された層は、たとえばいわゆる「作業ボックス」内に残り、後で作業ボックスをマイクロ波オープンへ移動させて熱硬化を行うことができる。

【0023】

熱硬化は、特に、マイクロ波オープン内で、マイクロ波による乾燥を、好ましくは印刷操作全体の完了後にするのが好ましい。

【0024】

鋳型の製造のための耐火成形基材として、慣習的な材料および公知の材料を用いることができる。適当な材料は、たとえば、ケイ砂、ジルコン砂もしくはクロム鉱砂、橄欖石、パーミキュライト、ポーキサイト、耐火粘土ならびに人工成形基材、特に、耐火成形基材を基準として50重量%より多いケイ砂である。コストを低く保つために、耐火成形基材のケイ砂の割合は、70重量%超、好ましくは80重量%超、特に好ましくは90重量%超である。しかし、新しい砂だけを用いる必要はない。資源を節約し、埋め立てコストを避けるという意味で、使用済みの形からリサイクルによって取得することができるだけの高い割合の再生された古い砂を用いることは有利でさえある。

【0025】

耐火成形基材とは、高い融点（融解温度）を有する物質を意味すると理解される。耐火成形基材の融点は、好ましくは600 超、好ましくは900 超、特に好ましくは1200 超、非常に特に好ましくは1500 超である。

【0026】

耐火成形基材は、好ましくは構築材料混合物の80重量%超、特に90重量%超、特に好ましくは95重量%超を占める。

【0027】

たとえば、国際公開第2008/101668A1号公報（=米国特許出願公開第2010/173767号公報）に、適当な耐火成形基材が記載されている。粉碎された使用済み鋳型の洗浄とその後の乾燥とによって得ることができる再生材も同様に適している。一般に、再生材は、耐火成形基材の70重量%、好ましくは少なくとも約80重量%、特に好ましくは90重量%超を占めることができる。

【0028】

本発明の一実施態様によると、純粋に機械的な処理によって得られる再生材を用いると有利である。機械的な処理とは、古い砂の中に残っているバインダーの少なくとも一部が研削原理または衝撃原理によって砂粒から除去されることを意味すると理解される。これらの再生材は、必要に応じて用いることができる。これらの再生材の割合は、たとえば、耐火成形基材の5重量%超、好ましくは20重量%超、より好ましくは50重量%超、特に好ましくは70重量%超、特に非常に好ましくは80重量%超であってよい。そのような再生材は、たとえば、施用されたバインダーの（予備または部分）硬化を行うために用いられる。

【0029】

本発明の一実施態様によると、成形基材として塩を用いると有利である。塩とは、アルカリハロゲン化物およびアルカリ土類ハロゲン化物を意味すると理解される。アルカリハロゲン化物が好ましく、そのうちでアルカリ金属塩化物がより好ましい。特に好ましくは、塩化ナトリウムが用いられる。塩類または塩の割合は、たとえば、耐火成形基材の5重量%超、好ましくは20重量%超、より好ましくは50重量%超、より好ましくは80重量%超を占めてよい。この実施態様において、耐火成形基材として塩だけを用いると特に好ましい。たとえば、金属鋳造後に水によって鋳型が除去されるとき、塩が用いられる。

10

20

30

40

50

## 【0030】

耐火成形基材の平均結晶粒直径は、一般に50 $\mu$ mから600 $\mu$ mの間、好ましくは70 $\mu$ mから400 $\mu$ mの間、好ましくは80 $\mu$ mから300 $\mu$ mの間、特に好ましくは100 $\mu$ mから200 $\mu$ mの間である。結晶粒直径は、たとえばDIN ISO 3310に従う篩分によって決定することができる。たとえば、1:1から1:5または1:1から1:3の最小縦長さに対する最大縦長さ(互いに直角であり、それぞれすべての空間方向で)を有する粒子形状/結晶粒、すなわち繊維状でないものが特に好ましい。

## 【0031】

耐火成形基材は、フリーフロー状態である。

## 【0032】

本発明によるバインダーは、たとえばガラス状のリチウム、ナトリウムおよび/またはカリウムのケイ酸塩を水に溶かすことによって調製される水ガラスを含有する。好ましい水ガラスは、少なくともケイ酸ナトリウムを含有するものである。

## 【0033】

バインダー中の比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ は、好ましくは0.4超、好ましくは0.5超、より好ましくは0.6超、特に好ましくは0.7超であり、ここで $\text{M}_2\text{O}$ は、酸化物として計算されるバインダー中のリチウム、ナトリウムおよびカリウムの質量の和である。

## 【0034】

本発明によると、酸化物 $\text{M}_2\text{O}$ として計算されるアルカリ金属の量は、バインダー中に存在する非晶質アルカリケイ酸塩、アルカリ酸化物、アルカリ水酸化物、アルカリリン酸塩およびアルカリホウ酸塩のモル量だけから計算される。これは、 $\text{M}_2\text{O}$ ( $\text{M}_2\text{O}$ は、前の段落でそれぞれ定義されたとおりである)の計算において水ガラス溶液へのアルカリ塩化物またはアルカリ炭酸塩などのいかなる添加も含まれないことを意味する。

## 【0035】

水ガラスは、1.4超、好ましくは1.6超、好ましくは1.8超、より好ましくは1.9超、特に好ましくは2.0超であるモル率 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ を有する。水ガラスは、好ましくは、2.8未満、好ましくは2.6未満、好ましくは2.5未満、特に好ましくは2.4未満のモルモジュラス $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ を有する。この状況において、本発明による水ガラス溶液のそのような低いモル比 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ が、特に金属鑄造において鑄型の十分に高い熱安定性を生じることが、当業者にとって驚くべきことである。

## 【0036】

バインダーは、40重量%未満、好ましくは38重量%未満、好ましくは36重量%未満、特に好ましくは35重量%未満の固形分を有する。バインダーの残余は、好ましくは水からなる。

## 【0037】

バインダーは、22重量%超、好ましくは24重量%超、好ましくは26重量%超、特に好ましくは28重量%超、特に非常に好ましくは29重量%超、特に好ましくは29.5重量%超の固形分を有する。

## 【0038】

固形分は、穏やかに液体を蒸発させ、バインダーを乾燥させてからそれを空気雰囲気中600で1時間加熱することによって決定される。残留酸化物材料を秤量して固形分を決定する。

## 【0039】

これとは別に、バインダー中の $\text{SiO}_2$ および $\text{M}_2\text{O}$ の材料の量(モル%として計算)は、16モル%未満、好ましくは15モル%未満、好ましくは14モル%未満、特に好ましくは13.5モル%未満である。さらに、材料のこの量は、7モル%超、好ましくは8モル%超、好ましくは9モル%超、特に好ましくは10モル%超、特に非常に好ましくは10.5モル%超である。

## 【0040】

バインダーの粘度は、あまり低くはならず、あまり高くはない。動粘度は、ブ

10

20

30

40

50

ルックフィールド ( Brookfield ) 回転粘度計を用いて測定される。25 の温度において、本発明によるバインダーは、25 mPa s 未満、好ましくは 20 mPa s 未満、好ましくは 18 mPa s 未満、特に好ましくは 16 mPa s 未満の粘度を有する。25 の温度において、バインダーは、1 mPa s 超、好ましくは 2 mPa s 超、好ましくは 3 mPa s 超、特に好ましくは 4 mPa s 超の粘度を有する。

【0041】

本発明によるバインダーは、透明な溶液であるべきであり、可能なら、最大限として数マイクロメートルから数ミリメートルの間のサイズを有し、たとえば不純物に由来し得る粗い粒子を含むべきでない。市販水ガラス溶液は、一般に、これらの粗い粒子を有する。

【0042】

粒子または結晶粒サイズは、DIN / ISO 13320 に従って動的光散乱 (たとえば堀場の LA950) によって決定される。

【0043】

決定された D90 値 (それぞれ体積を基準とする) は、より大きな粒子のための指標である - それは、粒子の 90% が指定された値より小さいことを意味する。本発明による水ガラスは、70 μm 未満、好ましくは 40 μm 未満、好ましくは 30 μm 未満、特に好ましくは 25 μm 未満、特に非常に好ましくは 20 μm 未満の D90 値 (動的光散乱またはレーザ回折法によって決定される) を有する。

【0044】

これとは別に、本発明による水ガラスは、250 μm 未満、好ましくは 120 μm 未満、好ましくは 50 μm 未満、より好ましくは 40 μm 未満、特に好ましくは 35 μm 未満、特に非常に好ましくは 30 μm 未満の D100 値 (それぞれ体積を基準として) を有する。

【0045】

水ガラスを含有する上記バインダーは、たとえば適当な濾過によって得ることができる。たとえば、50 μm、好ましくは 25 μm、好ましくは 10 μm、特に好ましくは 5 μm の篩いの目直径を有するフィルターが適している。好ましいバインダーは、少なくとも 1 μm のサイズを有する粒子を含まないバインダーである。

【0046】

一実施態様において、本発明によるバインダーは、さまざまな割合のリチウムイオンを有してよい。Li<sub>2</sub>O / M<sub>2</sub>O のモル比は、広い範囲、たとえば 0.01 から 0.3 の間で変化してよい。好ましくは、この比は、0.03 から 0.17 の間、好ましくは 0.035 から 0.16 の間、特に好ましくは 0.04 から 0.14 の間の範囲にある。

【0047】

一実施態様において、本発明によるバインダーは、さまざまな割合のカリウムイオンを有してよい。K<sub>2</sub>O / M<sub>2</sub>O のモル比は、広い範囲にわたって、たとえば 0.01 から 0.3 の間で変化してよい。好ましくは、この比は、0.01 から 0.17 の間、好ましくは 0.02 から 0.16 の間、特に好ましくは 0.03 から 0.14 の間の範囲にある。

【0048】

驚くべきことに、ケイ酸塩以外のネットワーク形成剤を添加すると熱安定性を増加させることと反応性を低下させることとの両方が可能であることが示された。したがって、リン酸塩の群からのネットワーク形成剤がバインダーに加えられ、バインダー中に溶解され、特にアルカリリン酸塩 (たとえばヘキサメタリン酸ナトリウムまたはポリリン酸ナトリウム) が有用であることが見いだされた。アルカリリン酸塩の中で、リン酸三ナトリウム (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) などのアルカリオルトリン酸塩は、好ましくない。ポリリン酸ナトリウムおよび / またはメタリン酸ナトリウムが特に好ましい。

【0049】

代替としてまたは追加としてバインダーに加えることができる他のネットワーク形成剤は、ホウ酸塩、特にアルカリホウ酸塩、たとえば四ホウ酸二ナトリウム 10 水和物である。これらも、バインダー中に溶解される。

10

20

30

40

50

## 【0050】

バインダーの総量（希釈剤を含む）中のアルカリホウ酸塩および／またはアルカリリン酸塩の割合の結果として生じるアルカリ金属の量は、酸化物として計算され、水溶液全体の中のリチウム、ナトリウムおよびカリウム酸化物の材料の総量（すなわち材料の個々の量の和である）に寄与する。したがって、モルモジュラス  $SiO_2 / M_2O$  も、アルカリホウ酸塩および／またはアルカリリン酸塩の添加の影響を受ける。

## 【0051】

バインダー中のホウ酸塩の含量、特にアルカリホウ酸塩の含量は、 $B_2O_3$  として計算される。 $B_2O_3 / SiO_2$  のモル比は、広い範囲、たとえば0から0.5にわたって変化してよい。この比は、好ましくは0.3未満、好ましくは0.2未満、特に好ましくは0.1未満、特に非常に好ましくは0.08未満、特に最も好ましくは0.06未満である。好ましくは、この比は、0以上である。さらに別の実施態様において、この比は、好ましくは0.01超、特に好ましくは0.02超である。本発明の状況におけるホウ酸塩は、酸化状態IIIのホウ素化合物であり、酸素とだけ直接結合している。すなわち、酸素原子が化合物中のホウ素の直接の結合相手である。

10

## 【0052】

バインダー中のリン酸塩の含量、特にアルカリリン酸塩の含量は、 $P_2O_5$  として計算される。 $P_2O_5 / SiO_2$  のモル比は、広い範囲、たとえば0から0.5にわたって変化してよい。この比は、好ましくは0.4未満、好ましくは0.3未満、より好ましくは0.25未満、特に好ましくは0.2未満、特に非常に好ましくは0.15未満である。この比は、好ましくは0超、好ましくは0.01超、特に好ましくは0.02超である。

20

## 【0053】

本発明の状況において、リン酸塩は、酸化状態Vのリン化合物であり、酸素とだけ直接結合している。すなわち酸素原子が化合物中のリンの直接の結合相手である。

## 【0054】

さらに別の実施態様において、バインダーは、アルミニウムも含有してよく、アルミニウムの割合は、 $Al_2O_3$  として計算される。その場合、 $Al_2O_3$  の割合は、バインダーの全重量を基準として通常2重量%未満である。

## 【0055】

好ましい実施態様において、バインダーの表面張力に影響を及ぼすために、本発明によるバインダーに界面活性物質が加えられる場合がある。これらの界面活性物質の割合は、一般的には0.01重量%から4.0重量%の間、好ましくは0.1重量%から3.0重量%の間である。

30

## 【0056】

たとえば、独国特許出願公開第102007051850A1号公報に、バインダー中の適当な界面活性物質が、好ましくは硫酸塩基および／またはスルホン酸塩基を有する陰イオン界面活性剤を含めて記載されている。さらに別の適当な界面活性物質は、たとえばポリアクリル酸塩（たとえばナトリウムの - たとえばディスペックス (Displex) N40 - チバ (Ciba) ) または水系用シリコン界面活性剤（たとえばByk 348、アルタナ (Alta na) ) である。トリシロキサンまたはグリコールに基づく界面活性物質（たとえばポリエチレングリコール）を用いることができる。

40

## 【0057】

用途および所望の強度レベルに応じて、各ケースにおいて成形基材を基準として、好ましくは0.5重量%から7重量%の間、好ましくは0.75重量%から6重量%の間、特に好ましくは1重量%から5.0重量%の間、特に好ましくは1重量%から4.0重量%の間の水ガラスバインダーが用いられる。データは、水ガラスバインダーの総量に関し、（特に、水）溶媒または希釈剤および固形分（あれば）を含む（全体 = 100重量%）。

## 【0058】

好ましい実施態様において、構築材料混合物は、鑄型の強度レベルを増強するためにある割合の粒状非晶質シリカを含有する場合がある。鑄型の強度の増加、特に高温強度の増

50

加は、自動化生産プロセスにおいて利点となり得る。合成的に製造された非晶質シリカが特に好ましい。

【0059】

非晶質シリカの平均粒子サイズ（凝塊物も含む）は、好ましくは300 $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは200 $\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは100 $\mu\text{m}$ 未満である。粒状非晶質 $\text{SiO}_2$ の篩分残留物は、125 $\mu\text{m}$ メッシュ（120メッシュ）の篩を通すとき、好ましくは10重量%を超えず、特に好ましくは5重量%を超えず、特に非常に好ましくは2重量%を超えない。

【0060】

これとは別に、63 $\mu\text{m}$ メッシュを有する篩以上の篩分残留物は、10重量%未満、好ましくは8重量%未満である。篩分残留物は、DIN 66165（第2部）に記載されている機械篩分法によって決定され、この場合、篩分補助としてチェーンリングがさらに用いられる。

10

【0061】

好ましくは本発明により用いられる粒状非晶質二酸化ケイ素は、15重量%未満、特に5重量%未満、特に好ましくは1重量%未満の含水率を有する。

【0062】

粒状非晶質 $\text{SiO}_2$ は、粉体（ダストを含む）として用いられる。

【0063】

合成法によって製造されたケイ酸と天然ケイ酸との両方を非晶質 $\text{SiO}_2$ として用いることができる。後者は、たとえば独国特許出願公開第102007045649号公報から公知であるが、通常あまり多くない結晶部分を含有し、したがって発癌物質として分類されているので、好ましくない。合成物とは、天然ではない非晶質 $\text{SiO}_2$ を意味すると理解される。すなわち非晶質 $\text{SiO}_2$ の調製物は、人によって故意に実行される化学反応、たとえばアルカリケイ酸塩溶液からのイオン交換プロセス、アルカリケイ酸塩溶液からの沈殿、四塩化ケイ素の火炎加水分解、フェロシリコンおよびシリコンの製造におけるアーク炉中でのコークスによるケイ砂の還元によるシリカゾルの製造を含む。最後に言及した2つの方法によって製造される非晶質 $\text{SiO}_2$ は、焼成 $\text{SiO}_2$ とも呼ばれる。

20

【0064】

時に、沈殿ケイ酸（CAS番号112926-00-8）および火炎加水分解によって製造された $\text{SiO}_2$ （焼成シリカ、ヒュームドシリカ、CAS番号112945-52-5）だけが合成非晶質二酸化ケイ素を意味すると理解され、フェロシリコンまたはシリコンの製造において形成される製品の方は、単に非晶質二酸化ケイ素（シリカヒューム、マイクロシリカ、CAS番号69012-64-12）と呼ばれる。本発明については、フェロシリコンまたはシリコンの製造において形成される製品も非晶質 $\text{SiO}_2$ とみなす。

30

【0065】

好ましくは、沈殿ケイ酸および焼成による、すなわち火炎加水分解によるかまたは電気アーク中で製造された二酸化ケイ素が用いられる。特に好ましくは、 $\text{ZrSiO}_4$ の熱分解によって製造される非晶質二酸化ケイ素（独国特許出願公開第102012020509号公報に記載）および酸素含有ガスを用いる金属 $\text{Si}$ の酸化によって製造される $\text{SiO}_2$ （独国特許出願公開第102012020510号公報に記載）が用いられる。結晶石英から融解および急再冷によって製造され、それによって粒子が球状であり、割れていない石英ガラス粉体（主に非晶質二酸化ケイ素）（独国特許出願公開第102012020511号公報に記載）も好ましい。

40

【0066】

粒状非晶質二酸化ケイ素の平均一次粒子サイズは、0.05 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ の間、特に0.1 $\mu\text{m}$ から5 $\mu\text{m}$ の間、特に好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ から2 $\mu\text{m}$ の間であってよい。一次粒子サイズは、たとえば動的光散乱（たとえば堀場のLA950）を用いて、ならびに走査電子顕微鏡像（たとえばFEIのノバ（Nova）ナノSEM（NanoSEM）230によるSEM像）によって決定することができる。さらに、これらのSEM像を用

50

いて一次粒子形状の詳細を最大 $0.01\mu\text{m}$ のオーダーで視覚化することができた。SEM測定のために二酸化ケイ素試料を蒸留水中に分散させ、次に銅テープで貼り付けられたアルミニウムホルダーに施用した後に水を蒸発させた。

【0067】

さらに、DIN 66131に従う気体吸着測定(BET法)によって粒状非晶質二酸化ケイ素の比表面積を決定した。粒状非晶質 $\text{SiO}_2$ の比表面積は、 $1\text{m}^2/\text{g}$ から $200\text{m}^2/\text{g}$ の間、特に $1\text{m}^2/\text{g}$ から $50\text{m}^2/\text{g}$ の間、特に好ましくは $1\text{m}^2/\text{g}$ から $30\text{m}^2/\text{g}$ の間である。任意選択として、たとえば特定の粒子サイズ分布を有する混合物を得るためにこれらの生成物をブレンドすることもできる。

【0068】

製造法および製造者のタイプに応じて、非晶質 $\text{SiO}_2$ の純度は、広く変化してよい。適当なタイプは、少なくとも85重量%、好ましくは少なくとも90重量%、特に好ましくは少なくとも95重量%の二酸化ケイ素含量を有する。

【0069】

用途および所望の強度レベルに応じ、それぞれ成形基材を基準として0.1重量%から2重量%の間、好ましくは0.1重量%から1.8重量%の間、特に好ましくは0.1重量%から1.5重量%の間の非晶質 $\text{SiO}_2$ 粒子が用いられる。

【0070】

粒状非晶質二酸化ケイ素に対する水ガラス系バインダーの比は、広い範囲内で変化してよい。

【0071】

バインダー(希釈剤または溶媒を含む)の全重量を基準として、非晶質 $\text{SiO}_2$ は、好ましくは1重量%から80重量%、好ましくは2重量%から60重量%、特に好ましくは3重量%から55重量%、非常に特に好ましくは4重量%から50重量%の割合で存在する。あるいは、これとは別に、10:1から1:1.2(重量部)という非晶質 $\text{SiO}_2$ に対する水ガラス系バインダーの固体(酸化物、すなわちアルカリ金属酸化物 $\text{M}_2\text{O}$ および二酸化ケイ素の全質量を基準として)の割合の比に基づくのが好ましい。

【0072】

非晶質 $\text{SiO}_2$ は、バインダーを添加する前に耐火固体または構築材料混合物に加える。

【0073】

したがって、本発明による方法は、さらに、非晶質 $\text{SiO}_2$ を用いるとき次の特徴の1つ以上を特徴とする。

(a) 非晶質二酸化ケイ素は、構築材料混合物にだけ加えられる。

(b) 非晶質二酸化ケイ素は、 $1\text{m}^2/\text{g}$ から $200\text{m}^2/\text{g}$ の間、好ましくは $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下のBET表面積を有する。

(c) 非晶質シリカは、沈殿ケイ酸、火炎加水分解によるかまたは電気アーク中で製造される焼成二酸化ケイ素、 $\text{ZrSiO}_4$ の火炎分解によって製造される非晶質二酸化ケイ素、酸素含有ガスを用いる金属ケイ素の酸化によって製造される二酸化ケイ素、石英結晶の融解および急再冷によって製造される球状粒子を有する石英ガラス粉体、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ、好ましくは $\text{ZrSiO}_4$ の熱分解によって製造される非晶質二酸化ケイ素である。

(d) 非晶質二酸化ケイ素は、それぞれ耐火成形基材を基準として好ましくは0.1重量%から2重量%、特に好ましくは0.1重量%から1.5重量%の量で用いられる。

(e) 非晶質二酸化ケイ素は、5重量%未満、特に好ましくは1重量%未満の含水率を有する。

(f) 非晶質二酸化ケイ素は、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の間、特に $0.1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ の間、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ の間の動的光散乱によって決定された平均一次粒子直径を有する、粒状非晶質二酸化ケイ素である。

10

20

30

40

50

## 【0074】

さらに別の実施態様において、バインダーの添加の前に、水ガラス系バインダー用の無機硬化剤が構築材料混合物に加えらる。そのような無機硬化剤は、例として、たとえばリソピックス(Lithopix)P26(ズヒマー・アンド・シュバルツ(Zschimmer and Schwarz) GmbH & Co KGヘミッシェ・ファブリケン(Chemische Fabriken)のリン酸アルミニウム)またはファブチト(Fabutit)748(ヘミッシェ・ファブリーク・ブデンハイム(Chemische Fabrik Budenheim)KGのリン酸アルミニウム)などのリン酸塩である。他の水ガラス系バインダー用無機硬化剤は、たとえばケイ酸カルシウム類およびそれらの水和物、アルミン酸カルシウム類およびそれらの水和物、硫酸アルミニウム、炭酸マグネシウムおよびカルシウムである。

10

## 【0075】

バインダーに対する硬化剤の比は、構築材料混合物の所望の特性、たとえば加工時間および/または解体時間に依りて変化する場合がある。有利には、硬化剤の割合(バインダー、水ガラスの場合はケイ酸塩溶液または溶媒に取り込まれた他のバインダーの全重量に対する硬化剤の重量比)は、それぞれバインダーを基準として5重量%以上、好ましくは8重量%以上、特に好ましくは10重量%以上である。上限値は、バインダーを基準として25重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下である。

## 【0076】

これとは別に、それぞれ成形基材を基準として0.05重量%から2重量%の間、好ましくは0.1重量%から1重量%の間、特に好ましくは0.1重量%から0.6重量%の間の無機硬化剤が用いられる。

20

## 【0077】

次に、強度が許せば直ちに、結合していない構築材料混合物を鋳型から取り外すことができ、鋳型をさらに別の処理、たとえば金属鋳造のための準備に回すことができる。結合した構築材料混合物からの結合していない構築材料混合物の除去は、たとえば、結合していない構築材料混合物がこぼれ出ることができるように出口を用いて実現される。結合した構築材料混合物(鋳型)は、たとえば、圧搾空気またはブラッシングによって結合していない構築材料混合物の残留物を取り除くことができる。

## 【0078】

結合していない構築材料混合物は、新しい印刷操作のために再利用することができる。

30

## 【0079】

印刷は、たとえば複数のノズルを有する印刷ヘッドを用いて行われ、ノズルは、好ましくは個別に選択的に制御可能である。さらに別の実施態様によると、印刷ヘッドは、コンピュータによって制御されて少なくとも1つの面内で動かされ、ノズルは液体バインダーを逐次層施用する。印刷ヘッドは、たとえばバブルジェット(登録商標)、または好ましくは圧電技術によるドロップ・オン・デマンド印刷ヘッドであってよい。

## 【手続補正書】

【提出日】平成28年11月11日(2016.11.11)

## 【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】

少なくとも、

a) 構築材料混合物の成分として耐火成形基材を準備するステップと;

b) 0.05 mmから3 mm、好ましくは0.1 mmから2 mm、特に好ましくは0.1 mmから1 mmの層厚を有する前記構築材料混合物の薄層を塗布するステップと;

c) 前記薄層の選ばれた区域に、

- アルカリケイ酸塩水溶液の形の水ガラスと、
- 少なくとも1種のリン酸塩もしくは少なくとも1種のホウ酸塩またはリン酸塩およびホウ酸塩と

を含み、1 m P a s より大きくかつ 2 5 m P a s より小さな 2 5 における粘度を有するバインダーを印刷するステップと；

d) ステップ b) および c) を繰り返し反復するステップとを含む、物体を逐次層構築するための方法。

【請求項 2】

前記印刷された区域を、特に、好ましくはマイクロ波および/または赤外光によって生じる温度上昇によって硬化させるステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記印刷された区域を硬化させる前記ステップは、1層から10層の印刷された層、好ましくは3層から8層の印刷された層の前記構築材料混合物を構築した後にそれぞれ行われる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

i) 前記逐次層構築の完了後に前記物体を炉の中でまたはマイクロ波を用いて硬化させるステップと、それに続く

i i) 前記少なくとも部分的に硬化した鑄型から結合していない前記構築材料混合物を取り除くステップと

をさらに含む、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項 5】

前記耐火成形基材は、ケイ砂、ジルコン砂またはクロム酸砂、橄欖石、パーミキュライト、ポーキサイト、耐火粘土、ガラスビーズ、粒状ガラス、中空ケイ酸アルミニウムマイクロスフェアおよびそれらの混合物を含み、好ましくは、前記耐火成形基材を基準として50重量%より多いケイ砂からなる、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項 6】

前記構築材料混合物の80重量%超、好ましくは90重量%超、特に好ましくは95重量%超が耐火成形基材である、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記耐火成形基材は、篩分分析によって決定すると50 μ m から 6 0 0 μ m、好ましくは80 μ m から 3 0 0 μ m の平均結晶粒直径を有する、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項 8】

前記水ガラスは、溶媒/希釈剤を含めて、前記成形基材を基準として0.5重量%から7重量%の間、好ましくは0.75重量%から6重量%の間、特に好ましくは1重量%から5.0重量%の間の量で用いられる、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項 9】

前記構築材料混合物に水ガラス系バインダー用無機硬化剤が加えられ、前記無機硬化剤は、好ましくはリン酸塩である、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項 10】

前記バインダーに対する前記硬化剤の割合は、5重量%以上から25重量%未満、好ましくは8重量%以上から20重量%未満、特に好ましくは10重量%以上から15重量%未満である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

それぞれ前記成形基材を基準として0.05重量%から2重量%の間、好ましくは0.1重量%から1重量%の間、特に好ましくは0.1重量%から0.6重量%の間の前記無機硬化剤が用いられる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記印刷するステップは、複数のノズルを有する印刷ヘッドを用いて行われ、前記ノズ

ルは、好ましくは個別選択的に制御可能である、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項13】

前記印刷ヘッドは、コンピュータによって制御されて少なくとも1つの面内で移動可能であり、前記ノズルは、前記液体バインダーを逐次層施用する、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記印刷ヘッドは、バブルジェット（登録商標）技術または圧電技術によるドロップ・オン・デマンド印刷ヘッドである、請求項12または請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記少なくとも1種のリン酸塩は、25において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリリン酸塩、特に好ましくはポリリン酸ナトリウムもしくはメタリン酸ナトリウムまたは両方である、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項16】

前記バインダーは、リン酸塩を、好ましくは0.01超かつ0.5未満の $P_2O_5 / SiO_2$ のモル比（前記バインダー中の $SiO_2$ に対する $P_2O_5$ として計算される）で含有する、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項17】

前記バインダーは、ホウ酸塩を含有し、好ましくは $B_2O_3 / SiO_2$ のモル比（前記バインダー中の $B_2O_3$ および $SiO_2$ として計算される）は、0.01から0.5である、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項18】

前記少なくとも1つのホウ酸塩は、25において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリホウ酸塩、より好ましくは四ホウ酸二ナトリウム10水和物である、先行請求項の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項19】

請求項1から18の少なくとも1項によって製造可能な、金属鋳物、特に、鉄、鋼、銅またはアルミニウム鋳物用鋳型または中子。

【請求項20】

バインダーであって、

- 0.4超、好ましくは0.5超、より好ましくは0.6超、特に好ましくは0.7超の $Na_2O / M_2O$ のモル比と、1.4超から2.8未満、好ましくは1.6超から2.6未満、好ましくは1.8超から2.5未満、より好ましくは1.9超かつ2.4未満のモル率 $SiO_2 / M_2O$ と、を有し、 $M_2O$ は、前記バインダー中に含有される前記非晶質アルカリケイ酸塩、アルカリ酸化物、アルカリ水酸化物、アルカリリン酸塩および/またはアルカリホウ酸塩にそれぞれ基づいて酸化物として計算されたりチウム、ナトリウムおよびカリウムの前記モル量の和である水ガラスを含み；

- 前記バインダーは、25 mPa s未満の25における動粘度を有し；

- 前記バインダー中のいずれの粒子成分も70 μm未満のD90値を有し；

- 前記バインダーは、少なくとも1種のリン酸塩もしくは少なくとも1種のホウ酸塩またはリン酸塩およびホウ酸塩を含有し、かつ

- 前記バインダーは、1 mPa sより大きくかつ25 mPa s未満の25における動粘度を有する

バインダー。

【請求項21】

前記バインダーは、22重量%超から40重量%未満、好ましくは24重量%超から38重量%未満、好ましくは26重量%超から36重量%未満、特に好ましくは28重量%超から35重量%未満の固形分を有する、請求項20に記載のバインダー。

【請求項22】

あれば、前記バインダーの中の粒子は、

- 40  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは30  $\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは25  $\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは20  $\mu\text{m}$ 未満のD90値を有し、および/または

- 250  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは120  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは50  $\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは40  $\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは35  $\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは30  $\mu\text{m}$ 未満のD100値を有する、

請求項20または21に記載のバインダー。

【請求項23】

前記少なくとも1種のリン酸塩は、25 において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリリン酸塩、特に好ましくはポリリン酸ナトリウムもしくはメタリン酸ナトリウムまたは両方である、請求項20から22の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項24】

前記バインダーは、好ましくは0.01超かつ0.5未満の $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ のモル比（前記バインダー中の前記 $\text{SiO}_2$ に対する $\text{P}_2\text{O}_5$ として計算される）のリン酸塩を含有する、請求項20から23の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項25】

前記バインダーは、ホウ酸塩を含有し、好ましくは、モル比 $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ （前記バインダー中の $\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ として計算される）は、0.01から0.5である、請求項20から24の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項26】

前記少なくとも1種のホウ酸塩は、25 において少なくとも水溶性であり、好ましくはアルカリホウ酸塩、特に好ましくは四ホウ酸二ナトリウム10水和物である、請求項20から25の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項27】

前記バインダーは、特に、0.01重量%から4.0重量%の間、好ましくは0.1重量%から3.0重量%の間の界面活性物質、好ましくは界面活性剤をさらに含有する、請求項20から26の少なくとも1項に記載のバインダー。

【請求項28】

前記バインダーは、請求項20から27の少なくとも1項によってさらに定義される、請求項1から19の少なくとも1項に記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/DE2015/000589
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B29C67/00 B22F7/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C B22F B22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2011 053205 A1 (PROMETAL RCT GMBH [DE]) 7 March 2013 (2013-03-07) cited in the application [0006], [0015]-[0021], [0052]f, [0060]f, [0069]-[0074]	1-28
Y	US 6 139 619 A (ZARETSKIY LEONID [US] ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) Sp. 4, Z. 12 - Sp. 5, Z. 23; Sp. 7, Z. 21f mit Sp. 28: "Table 22", Z. 59-64	1-28
Y	US 2003/133822 A1 (HARRYSON URBAN [US]) 17 July 2003 (2003-07-17) the whole document	1-28
Y	US 2004/056378 A1 (BREDT JAMES F [US] ET AL) 25 March 2004 (2004-03-25) the whole document	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>9 March 2016</b>		Date of mailing of the international search report <b>17/03/2016</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Radeck, Stephanie</b>

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2015/000589

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102011053205 A1	07-03-2013	NONE	
US 6139619 A	31-10-2000	AU 723938 B2 AU 1470597 A BR 9603954 A CA 2187706 A1 CN 1172709 A CZ 9602759 A3 EP 0796681 A2 JP 4298806 B2 JP H09239485 A NO 963162 A PL 317060 A1 TR 9700103 A2 US 6139619 A ZA 9607600 A	07-09-2000 04-09-1997 09-06-1998 30-08-1997 11-02-1998 17-09-1997 24-09-1997 22-07-2009 16-09-1997 01-09-1997 01-09-1997 21-09-1997 31-10-2000 26-03-1997
US 2003133822 A1	17-07-2003	AT 267657 T AU 6451601 A DE 60103536 D1 DE 60103536 T2 EP 1296789 A1 US 2003133822 A1 US 2008220111 A1 WO 0196048 A1	15-06-2004 24-12-2001 01-07-2004 16-06-2005 02-04-2003 17-07-2003 11-09-2008 20-12-2001
US 2004056378 A1	25-03-2004	AU 2003275083 A1 CA 2500012 A1 EP 1542858 A1 HK 1077541 A1 JP 4782424 B2 JP 2006504813 A KR 20050061478 A US 2004056378 A1 US 2006230984 A1 WO 2004028787 A1	19-04-2004 08-04-2004 22-06-2005 21-02-2014 28-09-2011 09-02-2006 22-06-2005 25-03-2004 19-10-2006 08-04-2004

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2015/000589

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B29C67/00 B22F7/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B29C B22F B22C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2011 053205 A1 (PROMETAL RCT GMBH [DE]) 7. März 2013 (2013-03-07) in der Anmeldung erwähnt [0006], [0015]-[0021], [0052]f, [0060]f, [0069]-[0074] -----	1-28
Y	US 6 139 619 A (ZARETSKIY LEONID [US] ET AL) 31. Oktober 2000 (2000-10-31) Sp. 4, Z. 12 - Sp. 5, Z. 23; Sp. 7, Z. 21f mit Sp. 28: "Table 22", Z. 59-64 -----	1-28
Y	US 2003/133822 A1 (HARRYSON URBAN [US]) 17. Juli 2003 (2003-07-17) das ganze Dokument -----	1-28
Y	US 2004/056378 A1 (BREDT JAMES F [US] ET AL) 25. März 2004 (2004-03-25) das ganze Dokument -----	1-28
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "B" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. März 2016		17/03/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Radeck, Stephanie

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2015/000589

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102011053205 A1	07-03-2013	KEINE	
-----			
US 6139619	A	31-10-2000	
		AU 723938 B2	07-09-2000
		AU 1470597 A	04-09-1997
		BR 9603954 A	09-06-1998
		CA 2187706 A1	30-08-1997
		CN 1172709 A	11-02-1998
		CZ 9602759 A3	17-09-1997
		EP 0796681 A2	24-09-1997
		JP 4298806 B2	22-07-2009
		JP H09239485 A	16-09-1997
		NO 963162 A	01-09-1997
		PL 317060 A1	01-09-1997
		TR 9700103 A2	21-09-1997
		US 6139619 A	31-10-2000
		ZA 9607600 A	26-03-1997
-----			
US 2003133822	A1	17-07-2003	
		AT 267657 T	15-06-2004
		AU 6451601 A	24-12-2001
		DE 60103536 D1	01-07-2004
		DE 60103536 T2	16-06-2005
		EP 1296789 A1	02-04-2003
		US 2003133822 A1	17-07-2003
		US 2008220111 A1	11-09-2008
		WO 0196048 A1	20-12-2001
-----			
US 2004056378	A1	25-03-2004	
		AU 2003275083 A1	19-04-2004
		CA 2500012 A1	08-04-2004
		EP 1542858 A1	22-06-2005
		HK 1077541 A1	21-02-2014
		JP 4782424 B2	28-09-2011
		JP 2006504813 A	09-02-2006
		KR 20050061478 A	22-06-2005
		US 2004056378 A1	25-03-2004
		US 2006230984 A1	19-10-2006
		WO 2004028787 A1	08-04-2004
-----			

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>B 2 9 C</b>	<b>64/264</b>	<b>(2017.01)</b>	B 2 9 C	64/264
<b>B 3 3 Y</b>	<b>10/00</b>	<b>(2015.01)</b>	B 3 3 Y	10/00
<b>B 3 3 Y</b>	<b>70/00</b>	<b>(2015.01)</b>	B 3 3 Y	70/00
<b>B 3 3 Y</b>	<b>80/00</b>	<b>(2015.01)</b>	B 3 3 Y	80/00
<b>B 2 9 C</b>	<b>64/165</b>	<b>(2017.01)</b>	B 2 9 C	64/165
<b>B 2 9 C</b>	<b>64/209</b>	<b>(2017.01)</b>	B 2 9 C	64/209

(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, 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, UZ

(72) 発明者 ツッパン, ヘニング

ドイツ連邦共和国、4 2 2 8 9 ヴッパタートル ゴーゼンブルク 4 9

F ターム(参考) 4E092 AA01 AA02 AA03 AA06 AA15 AA18 CA01 CA03  
 4E093 QA01 QC02 RC03  
 4F213 AC04 WA25 WB01 WL02 WL12 WL22 WL29 WL85