

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4315470号  
(P4315470)

(45) 発行日 平成21年8月19日 (2009. 8. 19)

(24) 登録日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)

(51) Int. Cl. F I  
B 2 2 C 1/16 (2006. 01) B 2 2 C 1/16  
B 2 2 C 9/02 (2006. 01) B 2 2 C 9/02 1 O 3 D  
B 2 2 C 9/10 (2006. 01) B 2 2 C 9/10 J

請求項の数 31 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-502966  
(86) (22) 出願日 平成9年5月23日 (1997. 5. 23)  
(65) 公表番号 特表2000-513272 (P2000-513272A)  
(43) 公表日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)  
(86) 国際出願番号 PCT/US1997/008611  
(87) 国際公開番号 W01997/049646  
(87) 国際公開日 平成9年12月31日 (1997. 12. 31)  
審査請求日 平成16年4月15日 (2004. 4. 15)  
(31) 優先権主張番号 60/020, 401  
(32) 優先日 平成8年6月25日 (1996. 6. 25)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者  
ボーデン・ケミカル・インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国オハイオ州43215, コ  
ロンブス, イースト・ブロード・ストリー  
ト 180  
(74) 代理人  
弁理士 社本 一夫  
(74) 代理人  
弁理士 今井 庄亮  
(74) 代理人  
弁理士 増井 忠武  
(74) 代理人  
弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中子および鋳型用結合剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ酸塩、リン酸塩、ならびに脂肪族カーボネート、環状アルキレンカーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、リン酸エステルおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる触媒の混合物：

を含む結合剤組成物であって、該リン酸塩が式  $(\text{(PO}_3)_n\text{O})$  (式中  $n$  は平均鎖長で、3 から 4.5 (3 および 4.5 を含む) である) のイオン部分を有するポリリン酸塩である、結合剤組成物。

【請求項 2】

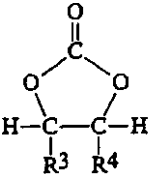
該触媒が式 I：

$$\text{R}^1 - \text{O} - (\text{CO}) - \text{O} - \text{R}^2 \quad \text{I}$$

(式中  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は同一かまたは異なることができ、 $\text{C}_1$  ないし  $\text{C}_6$  アルキルから選ばれる) を有する少なくとも 1 種の脂肪族カーボネートを含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

該触媒が式 II：



II,

(式中 $R^3$ および $R^4$ は独立して水素及び $C_1$ ないし $C_{10}$ アルキルからなる群から選ばれる)を有する少なくとも1種の環状アルキレンカーボネートを含む請求項1記載の組成物。

【請求項4】

該脂肪族カルボン酸エステルを含み、さらに該脂肪族カルボン酸エステルが脂肪族カルボン酸部分と脂肪族アルコール部分との反応生成物であり、該脂肪族カルボン酸部分が炭素原子が1ないし20個のモノカルボン酸および炭素原子が2ないし20個のジカルボン酸から選ばれ、該脂肪族部分が炭素原子が1ないし20個の脂肪族アルコール、炭素原子が1ないし20個の脂肪族ポリオール、式III(a)のエーテルアルコール：



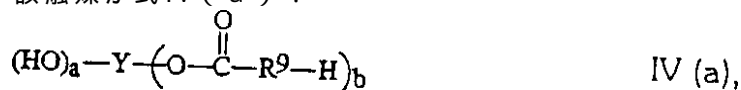
(式中 $R^5$ は炭素原子が1ないし20個の飽和または不飽和アルキル部分、各 $R^6$ は独立して炭素原子が2ないし4個のアルキレン部分、また $m$ は1から8の整数)、および式III(b)のエーテルポリオール：



(式中 $R^7$ は炭素原子が1ないし20個の飽和又は不飽和アルキル部分、各 $R^8$ は独立して炭素原子が2ないし4個のアルキレン部分、また $m$ は式III(a)と同様である。但し $R^7$ または $R^8$ の少なくとも1つは式III(b)に示すヒドロキシ基に加えてヒドロキシ置換されているものとする。)からなる群から選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項5】

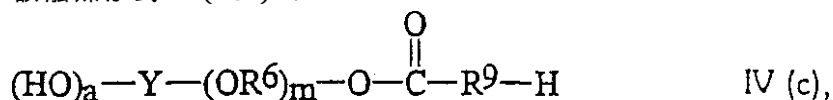
該触媒が式IV(a)：



{ 式中 $a$ は0から5の整数、 $b$ は1から6の整数、 $R^9$ は $C_1$ ないし $C_{20}$ アルキレン、また $Y$ は $C_c H_{2c-a-b+2}$  (式中 $c$ は2から20の整数、 $a$ と $b$ の合計は最大6)、任意に式IV(a)の少なくとも1つの $-OH$ 基は式 $(OR^6)_m$ のエーテル基を介して $Y$ に結合され、また任意に式IV(a)の少なくとも1つの $-(O-C(O)-R^9-H)$ 基は式 $(OR^6)_m$  (式中各 $R^6$ は独立して炭素原子が2ないし4個のアルキレン部分、また各 $m$ は独立して1から8の整数)の他のエーテル基を介して $Y$ に結合される}を有する少なくとも1種の脂肪族カルボン酸エステルを含む請求項4記載の組成物。

【請求項6】

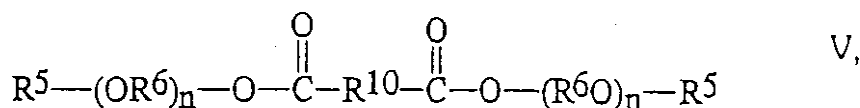
該触媒が式IV(c)：



{ 式中 $a$ は0から5の整数、各 $R^6$ は独立して炭素原子が2から4個のアルキレン部分、 $Y$ は $C_c H_{2c-a+1}$  (式中 $c$ は2から20の整数)、 $m$ は1から8の整数、また $R^9$ は $C_1$ ないし $C_{20}$ アルキレン}を有する少なくとも1種のカルボン酸エステルを含む請求項5記載の組成物。

【請求項7】

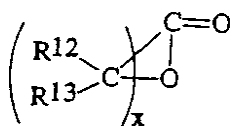
該触媒が式V：



(式中各 $R^5$ および $R^6$ は独立して式III(a)と同様であり、 $n=0$ から8、または $R^{10}$ は結合または $C_1$ ないし $C_{18}$ アルキレン)を有する少なくとも1種のカルボン酸エステルを含む請求項4記載の組成物。

【請求項8】

該触媒が式VI：

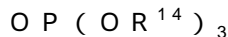


VI,

(式中  $x$  は 2 ないし 10 に等しく、また  $R^{12}$  および  $R^{13}$  は独立して H および  $C_1$  ないし  $C_4$  アルキルならびにそれらの混合物からなる群から選ぶことができる) を有する少なくとも 1 種の環状カルボン酸エステルを含む請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 9】

該触媒が式 VIII :



VIII

10

{ 式中各  $R^{14}$  は独立して H、直鎖状または分枝鎖状  $C_1$  ないし  $C_{16}$  アルキル、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_4R^{15}$  (式中  $R^{15}$  は直鎖状または分枝鎖状  $C_1$  ないし  $C_{12}$  アルキル)、および  $-R^{16}-C_6H_5$  (式中  $R^{16}$  は直鎖状または分枝鎖状  $C_1$  ないし  $C_6$  アルキレン) からなる群から選ばれ、せいぜい 2 つの  $R^{14}$  基が H である } を有する少なくとも 1 種のリン酸エステルを含む請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 10】

該結合剤の該リン酸塩成分が、式  $((PO_3)_nO)_3$  (式中  $n$  は 1 - 32 の平均鎖長) のイオン部分を有する請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 11】

該結合剤の該リン酸塩成分がポリリン酸ナトリウムである、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の組成物。

20

## 【請求項 12】

さらに界面活性剤を含む請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 13】

乾燥ケイ酸塩成分、乾燥リン酸塩成分、ならびに脂肪族カーボネート、環状アルキレンカーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、リン酸エステルおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる触媒を含む系であって、該リン酸塩が式  $((PO_3)_nO)$  (式中  $n$  は平均鎖長で、3 から 45 (3 および 45 を含む) である) のイオン部分を有するポリリン酸塩である、結合剤組成物。

## 【請求項 14】

30

粒状物質の造形品を製造するための組成物であって請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の該結合剤および粒状物質を含む組成物。

## 【請求項 15】

ケイ酸塩、リン酸塩、ならびに脂肪族カーボネート、環状アルキレンカーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、リン酸エステルおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる触媒を混合することを含む結合剤の製造法であって、該リン酸塩が式  $((PO_3)_nO)$  (式中  $n$  は平均鎖長で、3 から 45 (3 および 45 を含む) である) のイオン部分を有するポリリン酸塩である、製造法。

## 【請求項 16】

該触媒が、

40

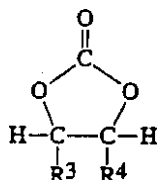
(A) 式 I のアルキレンカーボネート :



I

(式中  $R^1$  および  $R^2$  は同一かまたは異なることができ、 $C_1$  ないし  $C_6$  アルキルから選ばれる)、

(B) 式 II の環状有機カーボネート :



II,

50

(式中 $R^3$ および $R^4$ は独立して水素および $C_1$ ないし $C_{10}$ アルキルからなる群から選ばれる)、

(C) 脂肪族カルボン酸エステル{該脂肪族カルボン酸エステルは脂肪族カルボン酸部分と脂肪族アルコール部分との反応生成物であって、該カルボン酸部分は炭素原子が1ないし20個のモノカルボン酸および炭素原子が2ないし20個のジカルボン酸から選ばれ、該脂肪族部分は炭素原子が1ないし20個の脂肪族アルコール、炭素原子が1ないし20個の脂肪族ポリオール、式III(a)のエーテルアルコール:



(式中 $R^5$ は炭素原子が1ないし20個の飽和または不飽和アルキル部分、各 $R^6$ は独立して炭素原子が2ないし4個のアルキレン部分、 $m$ は1から8の整数)、および式III(b)



(式中 $R^7$ は炭素原子が1ないし20個の飽和又は不飽和アルキル部分、各 $R^8$ は独立して炭素原子が2ないし4個のアルキレン部分、 $m$ は式III(a)と同様である。ただし $R^7$ または $R^8$ の少なくとも1つは式III(b)に示されるヒドロキシ基に加えてヒドロキシ置換されているものとする)からなる群から選ばれる)、

(D) 式VIの環状カルボン酸エステル:



(式中 $x$ は2ないし10に等しく、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は独立してHおよび $C_1$ ないし $C_4$ アルキルならびにそれらの混合物からなる群から選ばれる)、および

(E) 式VIIIを有するリン酸エステル:



{式中各 $R^{14}$ は独立してH、直鎖状または分枝鎖状 $C_1$ ないし $C_{16}$ アルキル、 $C_6H_5$ 、 $C_6H_4R^{15}$ (式中 $R^{15}$ は直鎖状または分枝鎖状 $C_1$ ないし $C_{12}$ アルキル)、および $-R^{16}-C_6H_5$ (式中 $R^{16}$ は直鎖状または分枝鎖状 $C_1$ ないし $C_6$ アルキレン)からなる群から選ばれ、せいぜい2つの $R^{14}$ がHである}

からなる群から選ばれる請求項15記載の方法。

【請求項17】

請求項14記載の組成物を供給し;

該組成物を成形し;さらに

該組成物を硬化させること

を含む粒状物質と結合剤との結合方法。

【請求項18】

前記供給工程が、少なくとも1種の前記ケイ酸塩、少なくとも1種の前記リン酸塩、および少なくとも1種の前記触媒を該粒状物質に添加して該組成物を生成させることを含む請求項17記載の方法。

【請求項19】

該粒状物質に、該触媒を添加する前に該ケイ酸塩およびリン酸塩を添加する請求項18記載の方法。

【請求項20】

該粒状物質に水を加えて水性混合物を生成させ、そこにおいて該粒状物質が鋳物砂であり、該ケイ酸塩がケイ酸ナトリウムであって、該ケイ酸ナトリウムおよびリン酸塩を該水性混合物に加えることをさらに含む請求項18記載の方法。

【請求項21】

該成形工程が該混合物を型内に充填することを含む請求項17~20のいずれかに記載の方法。

【請求項22】

該組成物の該供給が現場において該リン酸塩を生成させることを含む請求項17~21の

10

20

30

40

50

いずれかに記載の方法。

【請求項 2 3】

現場における該生成がリン酸類と塩基とを接触させることを含む請求項 2 2 記載の方法。

【請求項 2 4】

現場における該生成が前駆物質リン酸塩を酸および塩基からなる群の一員と接触させて現場で該リン酸塩を生成させることを含む請求項 2 2 記載の方法。

【請求項 2 5】

該組成物が水性であって、該粒状物質、該ケイ酸塩、該リン酸塩、および水を混合して成形させる請求項 1 7 ~ 2 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 6】

粒子の成形塊を含み、該塊の個々の該粒子を、少なくとも 1 種の水溶性ケイ酸塩、および少なくとも 1 種のリン酸塩、ならびに脂肪族カーボネート、環状有機カーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステルおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒を含む結合剤とともに結合させ、かつ生成した結合剤が水に可溶であることを含む水に崩壊可能な鋳型であって、該リン酸塩が式  $(\text{(PO}_3)_n\text{O})$  (式中  $n$  は平均鎖長で、3 から 4.5 (3 および 4.5 を含む) である) のイオン部分を有するポリリン酸塩である、鋳型。

【請求項 2 7】

該鋳型が  $500^\circ - 1400^\circ$  の範囲の温度に曝露後水に崩壊可能である請求項 2 6 記載の鋳型。

【請求項 2 8】

該結合剤が該鋳型に乾燥型ばらし性を与える請求項 2 6 または 2 7 に記載の鋳型。

【請求項 2 9】

該砂と該結合剤とを混合する以前にはケイ酸イオンとリン酸イオンとの同形置換 (isomorphic replacement) が起こらない請求項 2 6 ~ 2 8 のいずれかに記載の鋳型。

【請求項 3 0】

請求項 2 6 ~ 2 9 のいずれかに記載の鋳型を備え、前記鋳型に熔融金属を鋳込むことを含む金属鋳物の製造法。

【請求項 3 1】

粒状物質を結合剤と結合させる方法であって、該方法が、少なくとも 1 種のケイ酸塩、少なくとも 1 種のリン酸塩、脂肪族カーボネート、環状アルキレンカーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、リン酸エステルおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒の混合物を含む水性結合剤系、ならびに結合させるべき該粒状物質を供給することを含み、該リン酸塩が式  $(\text{(PO}_3)_n\text{O})$  (式中  $n$  は平均鎖長で、3 から 4.5 (3 および 4.5 を含む) である) のイオン部分を有するポリリン酸塩であり、さらに前記供給工程が該リン酸塩を現場で生成させることを含む方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は概して、金属及び非金属部品の製造に用いることができる鋳型、中子、マンドレルや、他の造形品の製造にとくに実用性を有する粒状物質の「ノーバーク (no-bake)」無機結合剤系に関する。

発明の背景

鋳物用中子および鋳型のための結合剤または結合剤系は周知である。鋳物業界において、金属鋳物を作るための中子または鋳型は、通常砂のような凝集体、および結合量の結合剤系の混合物から調製される。砂のような凝集体を含有する混合物から造形品を成形する場合の結合剤としては現在有機および無機系が用いられている。典型的には、凝集体と結合剤を混合した後、得られた混合物を所望の形状または型に突き固め、吹き込み、ないしは成形してから触媒および/または熱を用いて固体の硬化状態に硬化させる。

鋳物業界では結合剤は典型的には被覆粒子の約 0.4 から約 6 重量パーセントである。こ

10

20

30

40

50

のような結合剤被覆鑄物粒状物は米国標準試験規格篩番号の 16 から約 270 (すなわち、篩の目が 0.0469 インチから 0.0021 インチ) の範囲にある粒径を有する。

典型的には鑄物に用いるための粒状基質は粒状の耐火性凝集体である。耐火性凝集体の例にはけい砂、クロマイト砂、ジルコン砂、オリビン砂等およびそれらの混合物がある。本発明の開示のためにこのような物質を「砂」または「鑄物砂」と呼ぶ。

有機結合剤系の種類に関係なく、所望の造形品を作るのに用いられる有機結合剤は、硬化中に揮発し、かつ/または金属注入温度において燃え尽きる。このようなプロセスは煤煙、臭気および他の望ましくない有害な放出物を生成し、これらは当該地方及び中央政府の規制に従う必要を生じる場合がある。二三の有機結合剤系の別の欠点は可使時間が比較的短いことである。有機系の欠点を除くために無機結合剤系を使用する鑄物工場もある。10  
広く用いられている無機結合剤の一種はケイ酸ナトリウムのようなケイ酸塩水溶液、すなわち水ガラスである(本明細書に参照として組み入れてある米国特許第 4,226,277 号を参照されたい)。該溶液は通常、 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  の重量比が 2.0:1 ないし 3.2:1 であるケイ酸ナトリウムを 40-50 重量%含有する。

米国特許第 4,504,314 号(参照として本明細書に組み入れてある)はアルカリ金属ケイ酸塩、グリコシル化多価アルコール、および場合によりオキシアニオン塩を砂と混合し、得られた混合物を鑄型または中子の中で成形させることを開示している。製造後、次いで二酸化炭素ガスを鑄型または中子に吹き込む。ケイ酸ナトリウムと二酸化炭素との反応によって、境界のある鑄型または中子が生成する。

別の方法では、Highfieldらが“The Mechanism, Control and Application of Self-Setting Sodium Silicate Binder Systems”, AFS Transactions (1982) Vol. 90, pp 201-214 (参照として本明細書の組み入れてある)に記載した自己固化ケイ酸塩法(または「ノーベーク」法)は粒状物中に触媒として有機エステルを添加することによってケイ酸塩造形品の硬化または固化を行うことを考えている。20

米国特許第 4,416,694 号(参照として本明細書に組み入れてある)は、粒状砂、結合剤としてのケイ酸ナトリウム水溶液、および硬化剤としてのアルキレンカーボネートを含む鑄物砂組成物を開示している。

米国特許第 4,983,218 号(参照として本明細書に組み入れてある)はアルキレンカーボネートとアルキレンジオール、ポリアルキレングリコール、またはヒドロキシアルキルエーテルのような脂肪族アルコールとの混合物を用いて、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を固化させることを開示している。30

ケイ酸塩の結合性は概して十分であるけれども、有機系と比較すると、ケイ酸塩は、高粘度のために結合剤/凝集体混合物が低流動性を示し、また適度の強度に対して比較的多量の結合剤量を必要とする。さらに金属の注入または注型温度に暴露されると、ケイ酸塩が熔融して、機械的型ばらし法(shake out method)によって鑄物から熔融造形品を取除くのを難しくする傾向がある。熔融造形品は水への溶解性に欠けて、水散布による除去または溶解も妨げられる。

ポリリン酸塩ガラスの水溶液からなる第 2 の無機系が WO 92/06808 に開示されており、参照として本明細書に組み入れてある。これらの結合剤は、硬化時に十分な強度、すぐれた再水和性、および金属注型温度に暴露された後に凝集体造形品の崩壊を示す。この結合剤系の欠点には、乏しい耐湿性、合金鉄用の使用を制限する高温における凝集体系の軟化、および十分な強度に対して比較的多量の結合剤を要することによる凝集体の低流動性がある。40

小部分の乾燥リン酸塩を混合した大部分の微粉細耐火材からなり、次いで米国特許第 2,895,838 号(全開示を参照として本明細書に組み入れてある)に開示されているように小部分のアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を添加してガス硬化可能な鑄型を作る第 3 の無機系が公知である。この組成物は二酸化炭素のようなガス薬剤と化学反応して、二酸化炭素による無機系の硬化時に生成するアルカリ金属炭酸塩と結合剤とを反応させることによ50

り組成物を硬化させる。

ケイ酸塩とポリリン酸塩との混合物を含む他の公知の無機結合剤系がD. M. Kuku jらの文献“Modification of Water glass with Phosphorus Containing Inorganic Polymers”(以後“Kukujら”といい、全開示は参照として本明細書に組み入れてある)に開示されている。この結合剤を調製する方法は、無機ポリマーの化学反応を生じさせるための外界よりも高い温度およびオートクレーブの圧力におけるケイ酸塩とポリリン酸塩とのプロセスを包含した。つぎに結合剤を砂に被覆し、外界温度のCO<sub>2</sub>を用いて硬化させた。この研究によれば結合剤調製物中にはごく僅かな量のポリリン酸塩しか含有されなかった。さらに、Kukujらは強度の最大の系が僅か5%のポリリン酸塩変性剤しか有せず、また結合剤が7%を上回るポリリン酸塩を含有すると強度が驚異的に低下することを認めた。またKukujらは結合剤中に少量のポリリン酸塩を添加すると(約1から3%)、凝集体へ添加する以前に、結合剤の粘度の驚異的な増大を生じること認めた。したがってこの系の欠点には、結合剤を生じさせるのに必要な高温及び高圧プロセス; 高粘度を有する新規化学化合物の生成; および結合剤/凝集体系の低流動性がある。また米国特許第2, 895, 838号のように、系を硬化させるには結合剤系と二酸化炭素含有ガスの化学的相互作用が必要であった。

10

#### 発明の要約

本発明の主目的は先行技術において公知の有機及び無機結合剤系の代替物としての新規結合剤系を提供することにある。

20

本発明者らはケイ酸塩/リン酸塩/触媒系に関する広範な研究を行い、米国特許第2, 895, 838号およびKukujらによって開示された結果にかんがみて意外な結果に到達した。本発明者らは、特定のシリカ/ナトリウム比が有用な生成物を得るのに有効であることを知った。また本発明者らは「ノーベーク」法におけるある触媒の使用が有用な製品を得る方法に対して優れた適応性を与えるので本発明の結合剤系は狭いシリカ/ナトリウム比またはケイ酸塩/リン酸塩比に限定されるのではなく、比率の広い範囲にわたって効果的であることを知った。

この新規の無機結合剤および凝集体の系は高温、たとえば500において溶融も軟化もしない。したがって該系は、合金鉄注型プロセスを含む溶融金属と接触する鋳物用鋳型または中子として用いられる耐火物及び鋳物砂として有用である。さらに、本発明の結合剤系は、本発明の結合剤で結合された凝集体の造形品に良好な強度特性を与える。本発明は、最高1400、たとえば500から1200の範囲の温度に曝露した後でさえも水で崩壊する鋳型および中子を得るための凝集体用結合剤を好都合に提供する。

30

リン酸塩は正リン酸塩、縮合リン酸塩またはそれらの混合物であることができる。またリン酸塩は他の成分、たとえばケイ酸塩および/または凝集体の存在下でリン酸および塩基、たとえば水酸化ナトリウムを添加して現場で作るか、または酸または塩基の添加により、現場においてあるリン酸塩から他のリン酸塩に変えることができる。

本発明の1つの目的は粒状物質と混合したとき、満足すべき取扱い及び加工性を有する有用な造形品を作るために用いることができる結合剤系を製造することにある。

本発明の他の目的は「ノーベーク」法によって硬化可能なケイ酸塩、リン酸塩および触媒を含有する結合剤組成物を製造することにある。

40

本発明の他の目的は粒状物質との混合時に、使用可能な造形品を調製するために用いることができる触媒、ケイ酸塩およびリン酸塩を含有するいろいろな結合剤組成物を製造することにある。

本発明の他の目的は金属、たとえば鉄金属鋳造用のリン酸塩及び触媒を含有するケイ酸塩結合剤系を製造することにある。

本発明の他の目的は非鉄及び非金属成形用のリン酸塩及び触媒を含有するケイ酸塩結合剤系を製造することにある。

本発明の他の目的は溶融金属の鋳造温度に曝露した後成形造形品が容易に取り出せるように良好な型ばらし性または水崩壊性を示す成形凝集体造形品用のリン酸塩、ケイ酸塩およ

50

び触媒を含有するいろいろな結合剤組成物を製造することにある。

本発明の他の目的は先行技術に付随する問題を克服するため、ならびに注型および射出成型用金型、鋳物用鋳型、中子およびマンドレルを含む表面に接触する溶融ポリマーおよび金属として適切な有用な硬化造形品を成形するために、本発明の新規結合剤系を製造する方法および使用する方法を提供することにある。本発明の前記および他の諸目的は以下の説明および実施例を考察した後に明らかになる。

#### 発明の詳細な説明

本発明者らは、ケイ酸塩およびリン酸塩からなる無機結合剤系が、たとえば中子、鋳型、マンドレル、パーティクルボード、プラスチック組成物、ブリケットを製造する際の粒状物質の結合ならびにすぐれた崩壊性および水溶解性とともにより良好な強度を有する造形品を製造する他の造形品の結合に対して極めて万能であることを発見した。本発明者らは、配合者が顧客の要望に製品を適応させ得るように無機結合剤系中の多くの変数を調節できることを見出した。たとえば、配合者は、成形する粒状造形品の性質を変えるために、ケイ酸塩とリン酸塩との相対量を容易に調節することができる。さらに、配合者は所望の結果を得るために特定リン酸塩またはケイ酸塩の使用を選択することができる。さらに、本発明者らは適切な触媒を選択することによって無機結合剤系の作業時間を変えることができる。

100%のケイ酸塩を含有する結合剤ではなく本発明の結合剤を使用することによって、溶融金属温度に曝露した成形造形品の機械的および湿潤形ばらし性を改善することができる。さらに、すべてのリン酸塩物質がノーベークシステムにおいて結合剤としての役割を果たすことさえなかったのに反して、本発明はリン酸塩の使用を可能にする。結合剤系中に存在するリン酸塩の量が米国特許第2,895,838号またはK u k u jらのいずれかに開示されている量よりも多い場合でさえも、これらの結果を得ることができる。

#### ケイ酸塩

本発明の結合剤中に用いられるケイ酸塩はカリウム、ナトリウムおよびリチウムを含む種々のアルカリ金属ケイ酸塩を包含することができる。アンモニウムケイ酸塩のような他のケイ酸塩を用いることもできる。通常ケイ酸塩は固体または水溶液として市販されている。本出願を通じ、とくに指示のない限り、本発明の結合剤の成分としてのケイ酸塩は、好ましくは約43重量%の固形分を特徴とするアルカリ水溶液である。場合により固体のケイ酸塩を使用することもできる。

本発明の結合剤中に用いられる好ましいアルカリ金属ケイ酸塩である水ガラス、すなわち水中に溶解されたケイ酸ナトリウムは一般式  $x \text{SiO}_2 \cdot y \text{Na}_2\text{O}$  を特徴とすることができる。ノーベーク法による硬化を意図する本発明の組成物中で使用するときには、本発明中で使用される  $x$  と  $y$ 、すなわちシリカ/ナトリウムの重量比は1.1:1ないし3.85:1、好ましくは1.6:1ないし3.3:1、さらに好ましくは2.0:1ないし2.7:1である。少量の他の元素たとえばアルカリ土金属、アルミニウム等を種々の比率で存在させることができる。ケイ酸ナトリウム液の含水量は性質、たとえば最終使用者が希望する粘度によって変えることができる。

#### リン酸塩

本発明の結合剤中に用いられるリン酸塩には、正リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、およびメタリン酸のようなリン酸類の塩を含むリンの酸素酸塩が包含される。使用されるリン酸塩はアルカリ金属リン酸塩及びアンモニウムリン酸塩から選ばれる。

明細書およびクレームの中で用いる場合には、「リン酸塩」という用語は一般的な意味において結晶性および無定形無機リン酸塩の両者、たとえばリン酸ナトリウムガラスをも含むつもりである。さらに、リン酸塩は正リン酸塩及び縮合リン酸塩をも含むつもりであるが、これらに限定されない。正リン酸塩は単量体の正四面体形イオン単位  $(\text{PO}_4)^{3-}$  を有する化合物である。典型的な正リン酸塩にはナトリウム正リン酸塩、たとえば酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウムまたはリン酸三ナトリウム、カリウム正リン酸塩及びアンモニウム正リン酸塩が含まれる。

縮合リン酸塩は2個以上のリン原子を有する化合物であるが、ただしリン原子は相互に結



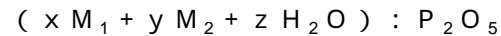
合していない。しかし、対をなす各リン原子は少なくとも1つの同じ酸素原子に直接結合しており、たとえばP-O-Pである。本出願における縮合リン酸塩の一般的種類には線状ポリリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩およびウルトラリン酸塩が含まれる。

メタリン酸塩はイオン部分 $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ (式中nは少なくとも3)を含む環状構造物、たとえば $(\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3)$ である。ウルトラリン酸塩は少なくとも一部の $\text{PO}_4$ 正四面体が3隅の酸素原子を共有する縮合リン酸塩である。ピロリン酸塩は $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ イオンを有し、たとえば $\text{Na}_n\text{H}_{4-n}(\text{P}_2\text{O}_7)$ (式中nは0から4)である。

線状ポリリン酸塩は線状P-O-P鎖を有し、また一般式 $(\text{PO}_3)_n\text{O}$ のイオン部分を含む。式中nは連鎖切断剤、たとえば存在する $\text{H}_2\text{O}$ の数によって3から最大数百、たとえば500に及ぶ鎖長である。通常市販のポリリン酸塩は線状ポリリン酸塩の混合物を含有し、またしばしばメタリン酸塩も含有し、少なくとも3以上、典型的には3から約45にわたり、市場の要求によってのみ45に限定され、好ましくは3から32、もっとも好ましくは4から21に及ぶ平均鎖長 $n_{\text{avg}}$ を特徴とする。好ましい部類のポリリン酸塩は無定形縮合リン酸塩の部類、たとえば水溶性リン酸塩ガラスである。

上記の教示にかんがみて、当業者は上記のポリリン酸塩混合物を作り、さらに可溶リン酸塩中に少量(最大10%)のカルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄またはホウ素のような変性剤イオンをを包含させて、本発明の範囲によって保護されるリン酸塩を製造することができよう。

一般にリン酸塩は酸化物のモル比に対して次式によって包含される：



式中、 $\text{M}_1$ は $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、および $(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ならびにそれらの混合物からなる群から選ばれる。 $\text{M}_2$ は任意で、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれる。総酸化物比Rは $(\text{x} + \text{y} + \text{z})$ のモル数/ $\text{P}_2\text{O}_5$ のモル数に等しく、約0.5から3.0またはそれ以上にわたり、たとえば5である。典型的には以下の表Aに示すようにRの値に従ってリン酸塩を分類する。

| 表 1              |            |
|------------------|------------|
| R                | リン酸塩       |
| $0.5 \leq R < 1$ | ウルトラリン酸塩   |
| $R = 1$          | メタリン酸塩     |
| $1 < R < 2$      | ポリリン酸塩     |
| $R = 2$          | ピロリン酸塩     |
| $2 < R < 3$      | リン酸塩混合物    |
| $R = 3$          | 正リン酸塩      |
| $3 > R$          | リン酸塩+金属酸化物 |

リン酸塩は他の成分、たとえば凝集体またはケイ酸塩に直接添加できるか、または他の成分を用いて現場で作り出し得ることに留意する必要がある。現場での生成は酸、たとえばいずれかのリン酸、または塩基、たとえばアルカリ水酸化物もしくは酸化物を用いることによって達成させることができる。たとえば、リン酸と水酸化ナトリウムを同時にまたは連続的に加えて、他の結合剤成分と共に現場でリン酸塩を作ることができよう。本開示を読むことにより当業者には明らかなように、添加水酸化ナトリウムによって与えられるか、またはケイ酸塩によって与えられる塩基性水酸イオンを加えることができる。リン酸塩は、塩基または酸の添加によって現場で他のリン酸塩に変えることさえできる。たとえば、リン酸二ナトリウムは、水酸化ナトリウムの添加によってリン酸三ナトリウムに変えるか、またはリン酸の添加によってリン酸一ナトリウムに変えることができる。

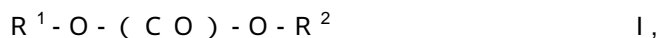
リン酸塩は固体状または水溶液として使用することができる。水溶液のpHは酸性であってもアルカリ性であってもよい。縮合リン酸塩の場合にはpHはリン酸塩の鎖長のよう

な因子に関係する。

#### 触媒

二成分ケイ酸塩／リン酸塩結合剤と混合した粒状試料を硬化させるために多くの触媒が見出された。触媒には脂肪族カーボネート、環状アルキレンカーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、リン酸エステルおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる触媒が含まれる。

脂肪族カーボネートには次式 I を有する化合物が含まれる：



式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一でも異なってもよく、 $C_1$ ないし $C_6$ アルキルから選ばれる。脂肪族カーボネートは好ましくはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートまたはそれらの混合物のように3ないし7個の炭素原子を有する。

10

環状アルキレンカーボネートには次式 II を有する化合物が含まれる：



式中、 $R^3$ および $R^4$ は独立して水素及び $C_1$ ないし $C_{10}$ アルキルからなる群から選ばれる。好ましい環状カーボネートにはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートまたはそれらの混合物のようなアルキレンカーボネートが含まれる。さらに、典型的にはアルキレンカーボネートを使用する場合には脂肪族アルコールは存在しなくてもよい。

20

脂肪族カルボン酸エステルは脂肪族カルボン酸部分と脂肪族アルコール部分からなる。脂肪族カルボン酸部分には炭素原子が1ないし20個、典型的には1ないし6個のモノカルボン酸および炭素原子が2ないし20個、典型的には2ないし6個のジカルボン酸が含まれる。(本明細書において、アルキル基およびアルキレン基は分枝鎖または非分枝鎖であることができ、同時に飽和または不飽和であることもできる。)

脂肪族アルコール部分には脂肪族アルコール、脂肪族ポリオール、エーテルアルコールおよびエーテルポリオールが含まれる。脂肪族アルコールは炭素原子が1ないし20個、典型的には1ないし6個の飽和または不飽和アルキルアルコールである。脂肪族エーテルアルコールは次式 III (a) を有する飽和アルコールまたは不飽和アルコールである：

30



式中、 $R^5$ は炭素原子が1ないし20個、典型的には1ないし6個の飽和または不飽和アルキル部分であり、各 $R^6$ は独立して2ないし4個の直鎖状または分枝鎖状炭素原子を有するアルキレン部分であり、また $m$ は1から8の整数である。

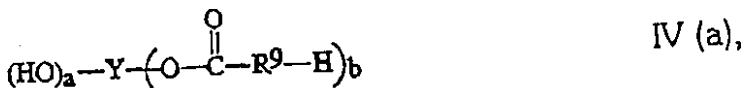
脂肪族ポリオールは炭素原子が2ないし20個、典型的には2ないし6個の飽和または不飽和アルキルポリオールである。脂肪族エーテルポリオールは次式 III (b) を有する飽和または不飽和ポリオールである：



式中、 $R^7$ は炭素原子が1ないし20個、典型的には1ないし6個の飽和または不飽和アルキル部分であり、各 $R^8$ は独立して2ないし4個の直鎖状または分枝鎖状炭素原子を有するアルキレン部分であり、また $m$ は1ないし8の整数である。ただし $R^7$ または $R^8$ の少なくとも1つは式 III (b) に示すヒドロキシ基に加えてヒドロキシ置換されているものとする。

40

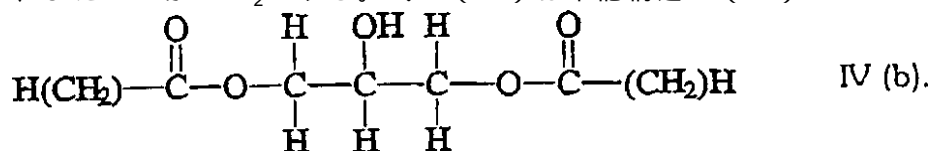
典型的な脂肪族カルボン酸エステルには式 IV (a) の化合物が含まれる



式中、 $a$ は0から5の整数、 $b$ は1から6の整数、また $R^9$ は $C_1$ ないし $C_{20}$ アルキレンである。 $Y$ は飽和しており、式 $C_cH_{2c-a-b+2}$ (式中、 $c$ は2から20、典型的には2から

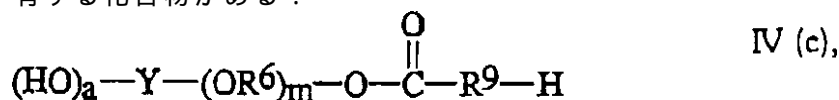
50

6の整数)を有する。aとbの合計は1からせいぜい6またはcのうちの小さい方までの整数である。たとえば、aが1に等しく、bが2に等しく、cが3に等しく、Yが飽和し、またR<sup>9</sup>がCH<sub>2</sub>とする。式IV(a)は下記構造IV(b)：



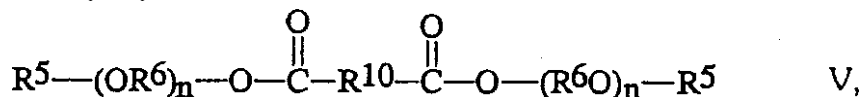
およびその異性体を表す。

場合により、式IV(a)の化合物は、Yと-OH基または-O(CO)R<sup>9</sup>H基との間に式(OR<sup>6</sup>)<sub>m</sub>のエーテル基を1つ以上含むことができる。各R<sup>6</sup>は独立して2から4個の直鎖状または分枝鎖状炭素原子を有するアルキレン部分であり、また各mは独立して1から8の整数である。エーテル基をも含有する式IV(a)のエステルの例には式IV(c)を有する化合物がある：



式中、a、Y、R<sup>6</sup>、mおよびR<sup>9</sup>は前記と同様である。

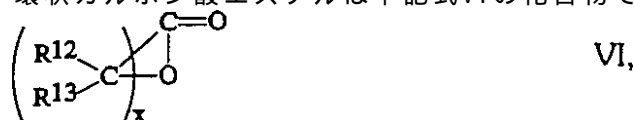
式IV(a)の中に入らない適当なエステルには式Vを有する化合物がある：



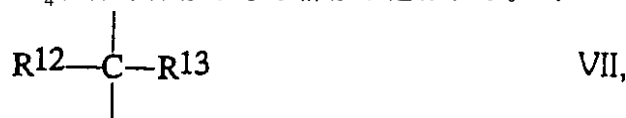
式中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はそれぞれ独立して前記と同様であり、n=0から8、またR<sup>10</sup>は結合またはC<sub>1</sub>ないしC<sub>18</sub>アルキレン、典型的にはCからCである。

本発明に用いられる特定カルボン酸エステルにはジメチルスクシネート、ジメチルグルタレート、ジメチルアジペート、モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン、エチレングリコールジアセテートおよびジエチレングリコールジアセテートがある。

環状カルボン酸エステルは下記式VIの化合物である：



式中、xは2ないし10に等しく、またR<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は独立して水素およびC<sub>1</sub>ないしC<sub>4</sub>アルキルからなる群から選ばれる。式VIIの結合反復単位：



は同一である必要はない。典型的な環状カルボン酸エステルにはプロピオラクトン、ブチロラクトン、またはカプロラクトンがある。

リン酸エステルは下式VIIIの化合物である：



式中各R<sup>14</sup>は独立してH、C<sub>1</sub>ないしC<sub>16</sub>直鎖状または分枝鎖状アルキル、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>15</sup>(式中R<sup>15</sup>は直鎖状または分枝鎖状C<sub>1</sub>ないしC<sub>12</sub>アルキル)、およびR<sup>16</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(式中R<sup>16</sup>は直鎖状または分枝鎖状C<sub>1</sub>ないしC<sub>6</sub>アルキレン)からなる群から選ばれ、せいぜい2つのR<sup>14</sup>基がHである。好ましくは各R<sub>14</sub>がメチルまたはエチルである。一般に結合剤の約5ないし約25重量%が触媒である。たとえば、典型的な結合剤は、結合剤の約8ないし約20重量%の触媒を含むことができる。好ましくは結合剤の約10ないし約18重量%が触媒である。

#### 粒状物質

ケイ酸塩/リン酸塩結合剤成分は、たとえばプラスチック、土、木材および典型的にはシリカ、ジルコン、アルミナ、クロマイト、シャモット、オリビン、炭化ケイ素、マグネサイト、ドロマイト、ケイ酸アルミニウム、ムル石、カーボンフォルステライト、クロムマ

10

20

30

40

50

グネシアおよびそれらの混合物のような耐火物からなる水に不溶の粒状物質の造形品を成形するのに用いることができる。鋳物用または他の金属成形用製品を成形するため、例えば鋳鉄、黄銅、青銅、アルミニウムや他の合金および金属製品鋳造用の鋳型、中子、またはマンドレルは上記の任意の砂から製造される。本発明の鋳型、中子、またはマンドレルは非金属、たとえばプラスチックまたはセラミックを成形する場合にも使用することができる。

#### 結合剤

鋳型、中子、またはマンドレルのような造形品を作り出すのに用いられる粒状結合剤成分（ケイ酸塩またはリン酸塩成分）の量及び結合剤総量は強度要件のみならず造形品の型ばらしおよび／または水崩壊要件にもよる。

造形品を作るのに用いる粒状物質の重量を基準とする結合剤の総重量％は、とくに指示しなければ、全結合剤成分中に存在する固形物の量によって規定される。本発明では、粒状物質の重量を基準とする結合剤の重量％は0.4 - 5.0％、好ましくは0.4 - 2.5％、さらに好ましくは0.5 - 2.0％である。

本発明のケイ酸塩成分及びリン酸塩成分からなる結合剤中のケイ酸塩／リン酸塩の比率は約97.5：2.5ないし約40：60、好ましくは約95.5：5ないし60：40である。

#### 添加剤

特殊の要件に添加剤が用いられる。本発明の結合剤系は種々の補助的物質を含むことができる。そのような物質にはアルカリ性水酸化物、たとえばNaOH、水ならびに種々の有機および無機添加剤が含まれる。本発明の結合剤中にNaOH（たとえば45 - 50％溶液）が最大10 - 40重量％（溶液）の量で存在することができる。好ましくは、本発明の水性結合剤は総水性結合剤の約40ないし約70重量％の量の水を含有する。少量の他の添加剤（たとえば界面活性剤）が存在することができる。界面活性剤はアニオン性、非イオン性、カチオン性、両性またはそれらの混合物であることができる。水溶性界面活性剤の例は有機硫酸塩、有機スルホン酸塩および有機リン酸エステル、たとえば2 - エチルヘキシルリン酸カリウムから選ばれるアニオン界面活性剤である。ある界面活性剤は流量調整剤としても作用する。典型的な流量調整剤にはLAKE LAND LABORATORIES Ltd., Manchester, Englandから市販されている商品名PA800Kと呼ばれ、さらに完全には2 - エチルヘキシルリン酸カリウムと規定される薬剤がある。他の流量調整剤にはDaniel Products, Jersey City, NJ, USAから市販されているアニオン／非イオン界面活性剤のDISPERS E - AYD W28（2 - エチルヘキシル酸性リン燐塩）およびAllied Colloids, Suffolk, VA, USAから市販されているDISPEX N40V（ポリアクリル酸ナトリウム塩）がある。他の添加剤には耐湿性添加剤、崩壊促進剤、防腐剤、染料、増量剤、熱間強度用添加剤、または流動促進剤がある。耐湿性添加剤には四ホウ酸カリウム、炭酸亜鉛、酸化亜鉛がある。崩壊促進剤には砂糖（たとえばスクロース）、デキストリンおよび、のこ屑がある。さらに他の添加剤には離型剤、付着促進剤、（たとえばシラン）、金属鋳造改良添加剤（たとえば赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、またはクレ）等がある。鋳物の仕上がりをよくするためにレフラクトリーコーティング（refractory coating）を使用することができる。いうまでもなく添加剤は単独または混合して加えることができる。

#### 結合剤と粒状物質の混合

一般に、結合剤を硬化させるのに十分な量の触媒を鋳物用凝集体と混合する。ついでケイ酸塩およびリン酸塩結合剤成分を同時かまたは別々に凝集体／触媒混合物に加える。このように1つの方法はリン酸塩水溶液を鋳物用凝集体／触媒混合物と混合した後、シリカ対ナトリウムの適当な比を有するケイ酸ナトリウムのアルカリ性水溶液を該鋳物用凝集体／触媒／リン酸塩混合物と混合することである。場合によっては混合中の任意の段階で流れ剤を添加する。得られた混合物を成形した後自己硬化させて造形品、たとえば砂中子または鋳型を作る。

10

20

30

40

50

もしくは固体のリン酸塩成分を粒状物質中に包含させ、それを最初に水と混合した後、それにケイ酸ナトリウムのアルカリ性水溶液を加えることもできる。この組成物を十分に混合する。触媒はこの混合物を作る任意の段階で混合することができる。しかし、ケイ酸塩溶液よりも前に加えるのが好ましい。

さらに別の手段では、ケイ酸塩とリン酸塩成分と一緒に混合して、水溶液を作り、砂に添加するまえにこの状態で貯蔵することさえもできる。少なくとも一部の態様では、少なくとも凝集体と混合する前はプレミックス溶液は透明な混合物である。硬化触媒は、プレミックス溶液を凝集体と混合すると同時か、直前か、またはその後で水溶液に添加されるであろう。

さらに別の手段では、ケイ酸塩、リン酸塩および凝集体成分をドライブレンドして、その状態で貯蔵することもできる。準備ができたときに、水と触媒をこの乾燥混合物に加えることができる。

さらに別の手段では、ケイ酸塩、リン酸塩および乾燥触媒、たとえばエチレンカーボネートをドライブレンドして、その状態で貯蔵することもできる。準備ができたときに、水と凝集体とをこの乾燥混合物と混合することができる。

リン酸塩を単独成分として供給することに代わる手段として、凝集体またはケイ酸塩と混合する前か後に結合剤成分としてリン酸および塩基を加えることによってリン酸塩を現場で生成させることができる。さらに、現場で酸または塩基を添加することによって結合剤中のリン酸塩を異なるリン酸塩に変えることができる。

結合剤を水に不溶の粒状物質と混合する方法は、ケイ酸ナトリウムをアルカリと処理することによって、ケイ酸ナトリウムのシリカ/ナトリウム比を必要に応じて変えることを包含させることができる。

結合剤と粒状物質との混合後、混合物を型の中に入れて造形品を作りその造形品を硬化させる。通常、硬化は外界温度における触媒の作用によって行われる。しかし、必要ならば硬化を助けるために成形混合物を加熱することができる。

混合物を「ノーベーク」法によって硬化させようとする場合には、触媒、凝集体および結合剤の混合物を成形して、単に硬化させるだけである。この方法は鋳物用中子または鋳型のような成形品を作る。

鋳物用の被覆粒状物質は砂粒子及び樹脂被覆を含む。樹脂を被覆する粒子は米国標準試験規格の約16から約270、好ましくは約30から約110の範囲のプレコートサイズ ( `precoated size` ) を有する。

本発明の結合剤組成物は種々の粒状物質と混合することができる。砂粒子を被覆して砂と結合剤の均一混合物を生成するためには少なくとも結合量の結合剤組成物が存在しなければならない。従って、所望のように混合物を成形して硬化させるときに、全体にわたり実質的に均一に硬化する強くて均一な造形品が得られ、従ってたとえばそのようにして作った砂鋳型または中子のような造形品の取扱い中の破損や反りを出来るだけ少なくするために十分な量の結合剤を存在させる。

明細書及びクレームを通じて使用する「鋳型」という用語は一般的な意味で鋳型と中子の両者を含む注形品を意味するつもりであり、本発明では決して前者に限定されない。さらに、「鋳型」は注型および射出成形を含む成形技術で用いられる種々の型のみならず2つ以上の補足的薄肉シェルモールドエレメントを集成することにより調製される完全シェルモールド構造物に加えてシェルモールド成形エレメントを含むシェルモールドをも含むつもりである。従って、「鋳型」という用語は広く成形または注型によって輪郭を定められる表面を含むために用いられ、具体的には鋳型、中子およびマンドレルを包含することが理解されよう。

下記の非限定実施例を参照することによって本発明をさらに深く説明することができる。本発明者らは二成分ケイ酸塩/リン酸塩結合剤系によって調製されるドックボーン ( `dog bones` ) を、結合剤の重量を基準として最大約25重量%の量で砂/結合剤混合物に加えられる触媒を用いるノーベーク法によってみごとに硬化させ得ることも見出した。下記にその方法を示す。

10

20

30

40

50

比較例 1 および実施例 1 - 2

これらの実験に使用した結合剤系はケイ酸ナトリウム液 ( $\text{SiO}_2$  対  $\text{Na}_2\text{O}$  比 2.58、固形分 44.5%) とポリリン酸ナトリウム (BUDIT 4、平均鎖長 32) の 45 重量% 溶液からなった。これら液体成分は使用前に 83.3 : 16.7 の重量比にプレミックスした。この結合剤を表 2 と 3 に示す本発明の実施例に使用した。

3000 g の WEDRON 530 けい砂を Hobart 混合ボウルに入れた。10.5 g の触媒 (結合剤の重量を基準として 10 重量%) を該砂に加えて 1 分間混合した。該触媒はジアセチン (グリセリルジアセテート)、トリアセチン (グリセリルトリアセテート) および DuPont から DBE-9 という名称で市販されている二塩基酸エステル (ジメチルスクシネート、グルタレートおよびアジペートの混合物) を包含した。次いで 105 g の調製した結合剤を加えてさらに 2 分間混合した。混合後、さらに樹脂被覆砂を 2 つの 12 キャピティの箱型 (core box) に手で詰めてドッグボーンを作った。プラスチックシートを用いて箱型を覆い、砂混合物の表面乾燥を防いだ。

ドッグボーンの表面硬度をモニターして可使時間 (bench life) 及び抜取り時間 (strip time) を調べた。可使時間は触媒および結合剤を砂と混合した後、作業者が造形品を作るのに利用できる時間の長さである。この時間が過ぎた後は、触媒と結合剤との反応が早く進行しすぎて砂の有効な結合が行われない。

抜取り時間は造形品が、破損または変形の恐れなく鋳型 (型) から取り出せるだけの強度に到達している時間である。

実施例 1-2 および比較例 1 において、ドッグボーンが 5 psi の表面硬度に到達するのに要した時間を樹脂被覆砂の可使時間と定め、またドッグボーンが 25 psi の表面硬度に達するのに要した時間を抜取り時間と定めた。

抜取り時間を測定した後ドッグボーンを取出した。次いでとくに指定がなければ被覆砂の調製 4 時間後および 24 時間後にドッグボーンの引張強度を測定した。引張強度測定はすべて Electronic Tensile Tester Model ZGII-XS (Thwing-Albert Instrument Company, Philadelphia, PA) を用いて行った。引張強度特性は工業用結合剤系を開発する場合に極めて重要である。該結合剤を用いて作った中子および鋳型は、中子及び鋳型の製造及び取り扱い中に処理できるだけの強度を有することが不可欠である。ドッグボーンを 15 分間 925 の温度に曝露してから 1 時間冷却した後圧縮強度を測定した。表 2 に記載した結果を、これも該エステルで硬化させた 100% ケイ酸塩結合剤系を用いて調製したドッグボーンと比較した。

表 2 の可使時間及び抜取り時間のパラメータは触媒を変化させると硬化速度に影響することを示す。

表 2 は実施例 1 および 2 のリン酸塩変性系の引張強度が比較例 1 の無変性ケイ酸ナトリウム系よりも低いことを示す。また表 2 はリン酸塩変性系がはるかに小さい圧縮強度で分るように無変性ケイ酸ナトリウム系よりも型ばらし (崩壊) 性がすぐれていることを示す。

| 表 2  |                    |       |            |
|--|--------------------|-------|------------|
| 触媒としてのジアセチン、トリアセチンおよび二塩基酸エステル                          |                    |       |            |
|  | ジアセチンとトリアセチンの混合物-a |       | 二塩基酸エステル-b |
| 実施例番号  | 比較例 1              | 実施例 1 | 実施例 2      |
| ケイ酸ナトリウム 2.58<br>SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O 比 | 100                | 83.3  | 83.3       |
| ポリリン酸ナトリウム,<br>n=32                                    | 0                  | 16.7  | 16.7       |
| 可使時間 (分)   | 31.5               | >120  | >360       |
| 抜取り時間 (分)  | 59.5               | 169   | >360       |
| 引張強度(psi) 4 時間後  | 85                 | 51    | ND-c       |
| 引張強度(psi) 24 時間後                                       | 198                | 83    | 92-d       |
| 925℃に曝露後の<br>圧縮強度(psi)                                 | 375                | <50   | ND-c       |

- a 酸触媒は15重量%のジアセチンと85重量%のトリアセチンから成った。
- b 二塩基酸エステル資料はE. I. Dupont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, USAからDBE-9として得られた。
- c NDは試験しなかったことを示す。
- d ドッグボーンは3時間後箱型から取り出した。

#### 実施例 3 および比較例 2

3000gのWEDRON 530 けい砂をHobert 混合ボウルに入れた。10.5gのプロピレンカーボネート触媒(結合剤の重量を基準として10重量%)を該砂に加えて1分間混合した。ついで実施例1の方法に従って作った105gの配合結合剤を加えた後さらに2分間混合した。その後、混合物を2つの12キャピティーの箱型に手で詰めてドッグボーンを作った。プラスチックシートを用いて箱型を覆い、砂混合物の表面乾燥を防いだ。

ドッグボーンの表面硬度をモニターした。可使時間と抜取り時間は前記のように測定した。ドッグボーンの引張強度は結合剤を砂と混合した2時間後及び24時間後に測定した。ドッグボーンを15分間925℃の温度に曝露してから1時間冷却した後圧縮強度も測定した。表3に記載した結果を、これもカーボネートで硬化させた100%ケイ酸塩結合剤系を用いて調製したドッグボーンと比較した。

| 表 3<br>触媒としてのプロピレンカーボネート                               |         |          |
|--|---------|----------|
| 実施例番号  | 比較例 2   | 実施例 3    |
| ケイ酸ナトリウム 2.58<br>SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O 比 | 100 重量% | 83.3 重量% |
| ポリリン酸ナトリウム, n=32                                       | 0       | 16.7 重量% |
| 可使時間 (分)   | 5.5     | 8        |
| 抜き取り時間 (分)   | 12      | 18       |
| 引張強度(psi) 2 時間後  | 76      | 70       |
| 引張強度(psi) 24 時間後                                       | 156     | 112      |
| 925℃に曝露後の<br>圧縮強度(psi)                                 | 300     | <50      |

## 実施例 4 - 12

これらの実施例は、触媒として、樹脂を基準として 10 重量%を添加した 4 種のエステルと 1 種のカーボネートを評価した。使用した触媒はエチレングリコールジアセテート (EGDA)、ジアセチン (DA)、トリアセチン (TA)、プロピレンカーボネート (PC)、および二塩基酸エステル混合物 (DBE) (33%ジメチルスクシネート、66%ジメチルグルタレート、および 1%未満のジメチルアジペート、Rhône-Poulenc Basic Chemicals, Staveley, United Kingdom から市販) の配合物であった。使用した砂は CONGLETON 60 (Hepworth Limited, Birmingham, England 製) であった。結合剤は SB41 (ケイ酸ナトリウム、固形分 42%、シリカ/ナトリウム比 2.65、Crofield Chemicals, Warrington, England から市販)、脱イオン水、BUDIT 7 (ポリリン酸ナトリウム、平均鎖長 16、K&K Greeff, Manchester, England から市販)、および PA800K (2-エチルヘキシルリン酸カリウム、流量調整剤として使用、Lakeland Laboratories Ltd., Manchester, England から市販) を含んだ。液体樹脂は砂の重量を基準として 3%の量で存在した。

試験方法は下記の通りであった。

配合結合剤は、70 部 (重量) の SB41 (ケイ酸ナトリウム、シリカ/ナトリウム比 2.65、および固形分 42.3%) を 16.5 部 (重量) の脱イオン水と混合して調製した。この溶液に 13.5 部 (重量) の BUDIT 7 を溶解し、最後に 0.8 部 (重量) の PA800K を加えて混合し、均一溶液とした。この結合剤は表 4 および 5 の実施例で使用した。

2500 g の CONGLETON 60 砂を Kenwood Chef ミキサーの混合ボウルに秤取した。砂の温度をドライブレンドまたは冷砂添加によって 20℃に調節した。必要量の触媒 (樹脂の 10 重量%) をカップに秤取した後砂に移した。ついでカップを 3 回の砂で洗い落として触媒をすべて確実にボウルに移した。触媒を砂と 1 分間混合して均一な砂/触媒混合物を得た。

樹脂を 50 ml のプラスチック製使い捨てシュリンジに秤取した。ミキサーを稼働させながら、10 秒間にわたり樹脂を砂/触媒配合物中に注入した。ミキサーの速度を 30 秒間最高 (300 rpm) まで上げた。被覆砂を取出して可使時間および抜き取り時間測定に用い、また曲げ強度測定用試料を作った。これらの測定値は 20℃で測定した。

表 4、5、6 および 7 の実施例の場合には、表 2 及び 3 の実施例の場合とは少し異なる方法で可使時間および抜き取り時間を測定した。可使時間及び抜き取り時間の測定には、被覆砂

10

20

30

40

50



をプラスチックタブ ( tub ) ( 深さ 10 - 12 cm、直径 12 - 15 cm ) に入れた。プラスチックタブに入れた砂の表面硬度を Ridsdale Dietert Scratch Hardness Tester を用いて定期的にモニターした。充填砂の表面硬度が 3 スクラッチ硬度単位に達したとき、その時間 ( 樹脂を添加してからの時間 ) を可使時間として記録した。表面硬度の測定は 50 を超える一定の表面硬度値が得られるまで続けた。部分硬化充填配合物は直ちにタブから取出した。50 を超える一定の表面硬度値が得られるまで充填砂の底面の表面硬度を試験した。その時間 ( 樹脂を添加してからの時間 ) を抜取り時間として記録した。

曲げ強度測定については、可使時間及び抜取り時間を測定するためにプラスチックタブに充填したと同時に、被覆砂をゲージボックス ( gage box ) に手で詰めて、寸法が 18 cm、2.25 cm および 2.25 cm の試料をつくった。抜取り時間の測定後、曲げ強度測定用に調製したピースをゲージボックスから取出した。T. C. Howden, Leamington Spa, England が供給した Tensometer を用い、15 cm スパンを有する曲げジョーに取り付けた 2 つの試料について取出し 1 時間後、2 時間後および 24 時間後に曲げ強度を測定した。

表 4 は 12.5 ないし 32 分間の抜取り時間を呈する種々の触媒配合物を示す。とくに指示がなければ曲げ強度の結果はすべて 2 つの値の平均値である。表 4 には結合剤の触媒部分の重量 % 組成をも示してある。

| 表 4                               |      |      |      |                   |           |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|-------------------|-----------|------|------|------|------|
| 実施例番号                             | 4    | 5    | 6    | 7                 | 8         | 9    | 10   | 11   | 12   |
| ジアセチン(重量%)                        | 40   | —    | —    | —                 | —         | —    | —    | —    | —    |
| トリアセチン(重量%)                       | 60   | —    | —    | —                 | —         | —    | —    | 20   | 40   |
| プロピレンカーボネート(重量%)                  | —    | 80   | 60   | 40                | 85        | 70   | 55   | 80   | 60   |
| EGDA (重量%)                        | —    | 20   | 40   | 60                | —         | —    | —    | —    | —    |
| DBE (重量%)                         | —    | —    | —    | —                 | 15        | 30   | 45   | —    | —    |
| 可使時間(分)                           | 17   | 6    | 7.5  | 9                 | 6         | 7    | 10   | 6.5  | 8    |
| 抜取り時間(分)                          | 32   | 12.5 | 15.5 | 19                | 14        | 15   | 17   | 13   | 16   |
| 1 時間後の曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )  | 7.7  | 10.9 | 9.1  | 7.8 <sup>a</sup>  | 12.7(2hr) | 12.7 | 7.3  | 6.4  | 8.6  |
| 2 時間後の曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )  | 14.5 | 14.1 | 11.4 | 11.4 <sup>b</sup> | 13.6(3hr) | 11.4 | 10.4 | 10.0 | 15.4 |
| 24 時間後の曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 21.3 | 20.9 | 19.1 | 21.6 <sup>b</sup> | 19.1      | 23.2 | 23.6 | 20.4 | 19.5 |

a 4 個の測定値の平均

b 6 個の測定値の平均

#### 実施例 13 - 18

上記実施例 4 - 12 と同様に調製し、砂の重量を基準として 3 重量 % のレベルの結合剤であって、樹脂重量を基準として 10 % のレベルの表 5 のエステル組成物を有する結合剤を用いて、ジアセチンおよびトリアセチンのエステル配合物の変化が系の可使時間および抜取り時間に及ぼす影響を調べて表 5 に記載した。表 5 には結合剤の触媒部分の重量 % 組成をも記載してある。

| 表 5         |    |      |      |      |    |      |
|-------------|----|------|------|------|----|------|
| 実施例番号       | 13 | 14   | 15   | 16   | 17 | 18   |
| ジアセチン(重量%)  | 75 | 60   | 50   | 35   | 25 | 18   |
| トリアセチン(重量%) | 25 | 40   | 50   | 65   | 70 | 82   |
| 可使時間(分)     | 3  | 7.5  | 11.5 | 17.5 | 58 | 93   |
| 抜取り時間(分)    | 9  | 16.5 | 24.5 | 52   | 85 | 16.5 |

上記のすべてのデータから、特定用途に適応させることができる種々の可使時間及び抜取り時間特性を有する系が提供されていることは明らかである。表2および表3はさらに造形品を925に曝露した後にすぐれた型ばらし性があることも示す。

10

#### 実施例19 - 24および比較例3

実施例19 - 24および比較例3はケイ酸ナトリウム対リン酸ナトリウムの比率を変化させることによる影響を検討する。これらの実施例ではリン酸ナトリウムをまず脱イオン水に溶解して45重量%溶液とした。次いでこの溶液をケイ酸ナトリウム溶液と適当な比率で混合した(表6参照)。つぎに得られた結合剤を砂と触媒の混合物に加えた。さらに被覆砂について表6に記載したように可使時間、抜取り時間、曲げ強度及び水軟化性を試験した。

| 表 6                       |        |      |        |       |        |      |              |
|---------------------------|--------|------|--------|-------|--------|------|--------------|
| 実施例番号                     | 19     | 20   | 21     | 22    | 23     | 24   | 比較例3         |
| ケイ酸ナトリウム-a                | 75     | 70   | 65     | 60    | 55     | 50   | 100          |
| ポリリン酸<br>ナトリウム溶液-b        | 25     | 30   | 35     | 40    | 45     | 50   | 0            |
| 可使時間(分)                   | 5.0-c  | 5.0  | 5.5-c  | 5.5   | 7.3-c  | 7.5  | 3            |
| 抜き取り時間(分)                 | 12.3-c | 13.0 | 12.5-c | 12.5  | 18.0-c | 18.0 | 11           |
| 曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> ) |        |      |        |       |        |      |              |
| 1時間後                      | 8.8-d  | 7.3  | 4.1    | 5     | 3.6    | 2.7  | 9.1-g        |
| 2時間後                      | 9.5-e  | 9.1  | 6.4    | 6.4-f | 2.7    | 3.2  | 10.9         |
| 24時間後                     | 21.3   | 20   | 19.1   | 20.9  | 21.8   | 13.2 | 16.8         |
| 水軟化性(秒)-h                 | 91     | 46   | 41     | 34    | 16     | ND   | 600秒<br>を越える |

注：

- a ケイ酸ナトリウムはSB41であった。添加した総液体結合剤（ケイ酸塩およびリン酸塩）は砂の重量を基準として2.25%であり、また添加したプロピレンカーボネートは樹脂を基準として13.33%であった。
- b ポリリン酸ナトリウムはBUDIT7（平均鎖長16）であった。使用前にBUDIT7を脱イオン水に溶解して45重量%溶液とした。
- c 2回の実験の平均値。
- d 曲げ強度は試験片調整2時間後に測定した。
- e 曲げ強度は試験片調整3時間後に測定した。
- f 曲げ強度は試験片調整2.5時間後に測定した。
- g 曲げ強度は試験片調整1.5時間後に測定した。
- h 水軟化性は925℃で15分加熱した後外界温度に冷却した試験片について測定した。
- ND 無試験と同じである。

水軟化性を評価する場合には、曲げ強度測定から得られた破損試料を925℃に保持した炉内で15分間加熱した。冷却後各試料片をベトリ皿の20℃の水に入れて水位が試料よりも1/3 - 1/4上になるようにした。表面が2mm程度軟らかくなるまで絶えず金属スパチュラで表面を摩擦した。この時間を測定して、水軟化性の尺度として表6に記載した。

表6のデータに加えて、冷時、水軟化で用いられなかった熱処理試料の一部について、単に手で押すことによる物理的強度を評価した。該試料は機械的測定ができない程いずれも極めて軟弱であった。この主観的試験を用いると、比較例3以外の試料はすべて極めて類似し、ケイ酸塩基準品は他の試料よりもはるかに硬かった。

#### 実施例25 - 29

実施例25 - 29はケイ酸ナトリウムのSiO<sub>2</sub>対Na<sub>2</sub>Oの比を変化させることによる影響を試験する。これらの実施例の場合には前記実施例19 - 24の方法を繰り返した。しかし、砂試験は70重量%ケイ酸塩及び30重量%BUDIT7の結合剤系について行った。種々のSiO<sub>2</sub>対Na<sub>2</sub>O比を有するケイ酸ナトリウムはSB41に相当量の45重量%水酸化ナトリウム溶液を添加することによって調製した。結合剤の添加は砂の重量を基準として2.25%であり、プロピレンカーボネートの添加は樹脂重量を基準として1

3.33%であった。調製した試料について測定して得た可使時間、抜取り時間、曲げ強度および水軟化性を表7に記載する。

| 表 7  |        |       |        |      |        |
|--|--------|-------|--------|------|--------|
| 実施例番号  | 25     | 26    | 27     | 28   | 29     |
| ケイ酸ナトリウム<br>SiO <sub>2</sub> はNa <sub>2</sub> O比 | 2.65   | 2.3   | 2      | 1.7  | 1.4    |
| 可使時間(分)  | 6-a    | 10.5  | 10.8-b | 11   | 14.8-a |
| 抜取り時間(分)   | 14.5-a | 15    | 17.5-b | 17   | 31.0-a |
| 曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )                        |        |       |        |      |        |
| 1時間後   | 4.1    | 6.8-b | 10.4   | 6.4  | 2.7    |
| 2時間後   | 6.4    | 10.4  | 9.1    | 10   | 4.5    |
| 24時間後  | 19.1   | 20.4  | 18.2   | 20.9 | 20.9   |
| 水軟化性(秒)-c  | 44     | 111   | 112    | 81   | 90     |

a 2回の実験の平均値

b 曲げ強度は試料調整の15時間後に測定した。

c 水軟化性は92.5℃で15分加熱後、外界温度に冷却した試験片について測定した。

表7のデータから、ケイ酸塩のアルカリ度を高めると、24時間後の曲げ強度に著しい影響を及ぼさずに作業時間を増大させることが分かる。

本発明を特定態様に関連づけ、また本明細書に示す表を参照して説明したけれども、さきの説明を考え合わせれば当業者には多くの別法、修正及び変化が明らかであろう。たとえば、本発明の方法は水分を除きかつ/または硬化速度を速めるために加熱ランプによる加熱を包含させることができる。成形鑄型に移動空気を接触させて硬化中に成形鑄型の脱水を行うこともできる。真空脱水も採用できよう。しかし、本明細書のためには、空気は不活性ガスとみなされ、窒素、アルゴン等の他の不活性ガス、または不活性ガス混合物で置き換えることができよう。空気または他の不活性ガスの温度は脱水が行われるような温度であって、90以上の外界温度において適切な結果が得られている。真空補助装置は単独または、脱水を容易にするための他の態様と組み合わせて使用することもできる。従って本発明は、添付クレームの精神及び範囲内にあることが明らかであるようなすべての別法、修正および変化を包含するつもりである。

---

フロントページの続き

## (74)代理人

弁理士 小林 泰

## (74)代理人

弁理士 戸水 辰男

## (72)発明者 ジョンソン, カルヴィン・ケイ

アメリカ合衆国イリノイ州 60441, ロックポート, ウェスト・ワンハンドレッドアンドサード  
イナインス・ストリート 15054

## (72)発明者 ツェ, クォク チュエン

アメリカ合衆国イリノイ州 60402, バーウィン, サウス・リッジレイン・アベニュー 153  
1

## (72)発明者 ザレトスキー, レオニド・エス

アメリカ合衆国イリノイ州 60644, シカゴ, サウス・メイソン・アベニュー 1155, ナン  
バー 307

## (72)発明者 アルガー, ブライアン・イー

イギリス国サウサンプトン エスオー 16・8エルアール, ローンハムズ, ルフェス・クローズ  
33

審査官 福島 和幸

## (56)参考文献 英国特許出願公開第 01429803 (GB, A)

特開平 03 - 115150 (JP, A)

特開昭 53 - 144483 (JP, A)

国際公開第 95 / 015229 (WO, A1)

米国特許第 02682092 (US, A)

独国特許出願公開第 02856267 (DE, A1)

英国特許出願公開第 01283301 (GB, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22C 1/00 - 3/00