(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3563973号
(P3563973)
(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]　F I
B22C　9/12　B22C　9/12　A

請求項の数 2　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平10-242147
(22)出願日　平成10年8月27日(1998.8.27)
(65)公開番号　特開2000-107835(P2000-107835A)
(43)公開日　平成12年4月18日(2000.4.18)
審査請求日　平成15年2月27日(2003.2.27)
(31)優先権主張番号　特願平10-223775
(32)優先日　平成10年8月7日(1998.8.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000115658
リグナイト株式会社
大阪府堺市築港新町２丁５番地
(74)代理人　100087767
弁理士　西川　惠清
(74)代理人　100085604
弁理士　森　厚夫
(72)発明者　井出　勇
大阪府堺市築港新町２丁５番
リグナイト株式会社研究所内
(72)発明者　関　徹
大阪府堺市築港新町２丁５番
リグナイト株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鋳型の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱硬化性樹脂粘結剤を耐火骨材に混合して調製されるレジンコーテッドサンドを型内に充填し、この型内に蒸気圧が１．５～１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の水蒸気を吹き込んで粘結剤を硬化させることを特徴とする鋳型の製造方法。
【請求項２】
水蒸気として過熱蒸気を用いることを特徴とする請求項１に記載の鋳型の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、鋳造に用いられる鋳型に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
現在使用されている鋳型は、生砂型や高圧造型、高速造型など粘土類等を粘結剤として用いる普通鋳型と、熱硬化性鋳型、自硬性鋳型、ガス硬化鋳型、精密鋳造用鋳型など硬化性粘結剤を用いる特殊鋳型と、その他の鋳型とに分類される。
【０００３】
普通鋳型は最も一般的な鋳型であり、鋳型砂を繰り返し使用することができて安価であるために、今なお鋳型の中心になっている。しかし、普通鋳型は粘土類や亜麻仁油などを粘結剤として用いるために、鋳型を加熱セットするにあたって１７０～１８０℃の温度で数

十分から数時間程度の長時間を必要とし、生産性が低いと共に、長時間を要する加熱セットの間に鋳型に垂れ変形や崩壊などの型くずれが生じるおそれがある。さらに、鋳込み時にガスの発生が多いため、ガス圧で鋳型が破損されたり鋳物に欠陥が発生したりし易いなどの問題がある。

【０００４】

一方、特殊鋳型は硬化性粘結剤を用い、加熱硬化あるいは、硬化剤や硬化触媒などの併用による常温硬化で粘結剤を迅速に硬化させることができ、生産性が高く、また安定した品質をもった造型を行なうことができるものであり、そしてこの特殊鋳型は手込めや注型、ブロー等で造型して硬化性粘結剤を硬化させ、次いで水平割りや垂直割り、ダンプボックス法などで模型を抜き取ることによって製造される。

【０００５】

この特殊鋳型の一つである熱硬化性鋳型には、シェルモールド法、小松ＫＹ法などがある。これらの粘結剤にはフェノール樹脂が使用され、耐火骨材の表面を熱硬化性樹脂粘結剤で被覆して調製される常温で自由流動性を持ったレジンコーテッドサンドが用いられている。そして、ガスバーナーや電気ヒーターなどで２５０℃以上に加熱した型の表面にレジンコーテッドサンドを熱融着させて鋳型を作るダンプボックス方式や、あるいは加熱した金型のキャビティにレジンコーテッドサンドを吹き込んで粘結剤を熱硬化させて鋳型を作る方式がある。しかしこの場合、生産性を向上させるために、型の温度をより高くする必要があるという問題があり、またこのように高温で加熱をすると、フェノール樹脂が硬化する際にその急激な反応に伴ってアンモニアガスやホルムアルデヒド、フェノールなどが発生し、作業環境の悪化を招くという問題がある。

【０００６】

また自硬性鋳型には、エステル硬化鋳型、Ｎプロセス、フェノールウレタン鋳型、ポリオールウレタン自硬性鋳型、フランノーベーク鋳型、フェノールノーベーク鋳型、エステル硬化フェノールノーベーク鋳型、減圧造型法、ＳＶプロセス造型法、ボールサンドプロセスなどがある。これらのうち、熱硬化性樹脂などの有機物を粘結剤として用いる自硬性鋳型は、耐火骨材と、熱硬化性樹脂と、熱硬化性樹脂を室温で硬化させるための硬化剤と、また硬化触媒として有機酸や無機酸などの強酸とをミキサーで混練して調製したレジンコーテッドサンドを型に充填し、室温で養生して粘結剤を硬化させた後に、抜型して得られる鋳型である。この場合、レジンコーテッドサンドの調製とともに粘結剤の硬化が進行しているために、短時間に作業を終わらないと型への充填不良を起こしたり、鋳型の強度低下を招くおそれがあるなど、安定した造型が難しいという問題がある。

【０００７】

また、ガス硬化鋳型には、CO_2プロセス、有機CO_2プロセス、ＶＲＨプロセス、アミンコールドボックス鋳型、エステルコールドボックス鋳型などがある。これらのうち有機物を粘結剤として用いるガス硬化鋳型は、耐火骨材と粘結剤とをミキサーで混練して調製したレジンコーテッドサンドを型に吹き込んだり、手込めなどして充填し、次ぎに室温で硬化させるために粘結剤と反応するガスや、反応触媒のガスを型に吹き込み、粘結剤を硬化させた後、抜型して得られる鋳型である。このガス硬化鋳型の場合、レジンコーテッドサンドの可使時間は自硬性鋳型に比較して長く、硬化時間は極めて短いという長所を有する。

【０００８】

しかし、熱硬化性樹脂など有機系の粘結剤を用いたレジンコーテッドサンドの場合、室温で硬化させるために第三級アミン、SO_2、蟻酸メチルなどのガスを吹き込んで硬化させることになるが、これらの化学物質は殆どが有害であり、しかも低沸点で取り扱いが難しく、防毒ガスを着用するなど極めて慎重に取り扱う必要があり、また鋳型中に残ったガスは大気中に放出することができないため、薬品で中和したり液体に吸収させてから処理をするなど、煩雑な操作が必要になるという問題があった。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、型をさほど高温に加熱する必要がなく、短時間で安定して鋳型を製造することができ、また有害化学物質を用いる必要なくしかも有毒ガスが発生することなく鋳型を製造することができる鋳型の製造方法を提供することを目的とするものである。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項１に係る鋳型の製造方法は、熱硬化性樹脂粘結剤を耐火骨材に混合して調製されるレジンコーテッドサンドを型内に充填し、この型内に蒸気圧が１．５～１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の水蒸気を吹き込んで粘結剤を硬化させることを特徴とするものである。

また請求項２の発明は、請求項１において、水蒸気として過熱蒸気を用いることを特徴とするものである。

尚、本出願人はこの方法をスチームブロー造型法（Steam blow molding process）と呼んでいる。

【００１１】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【００１２】

本発明において粘結剤としては、レゾール型、ノボラック型、ベンジリックエーテル型などのフェノール樹脂、フラン樹脂、イソシアネート化合物、アミンポリオール樹脂、ポリエーテルポリオール樹脂などの熱硬化性樹脂を用いるものであり、これらに硬化剤としてイソシアネート化合物、有機エステル類、ヘキサメチレンテトラミンなどを、硬化触媒として第三級アミン、ピリジン誘導体、有機スルホン酸などをそれぞれ配合し、加熱硬化型の自硬化性にして使用することができるものである。

【００１３】

粘結剤としてフェノール樹脂を用いる場合、フェノール樹脂はフェノール類とホルムアルデヒド類を反応触媒の存在下で反応させることによって調製することができる。

【００１４】

ここでフェノール類は、フェノール及びフェノールの誘導体を意味するものであり、例えばフェノールの他に、ｍ－クレゾール、レゾルシノール、３，５－キシレノールなどの３官能性のもの、ビスフェノールＡ、ジヒドロキシジフェニルメタンなどの４官能性のもの、ｏ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｐ－ｔｅｒ－ブチルフェノール、ｐ－フェニルフェノール、ｐ－クミルフェノール、ｐ－ノニルフェノール、２，４又は２，６－キシレノールなどの２官能性のｏ－又はｐ－置換のフェノール類を挙げることができ、さらに塩素又は臭素で置換されたハロゲン化フェノールなども用いることができる。勿論、これらから１種を選択して用いる他、複数種のものを混合して用いることもできる。

【００１５】

またホルムアルデヒド類としては、水溶液の形態であるホルマリンが最適であるが、パラホルムアルデヒドやアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサンのような形態のものを用いることもでき、その他、ホルムアルデヒドの一部をフルフラールやフルフリルアルコールに置き換えて使用することも可能である。

【００１６】

上記のフェノール類とホルムアルデヒド類との配合比率は、フェノール類とホルムアルデヒドのモル比が１：０．６～１：３．５の範囲になるように設定するのが好ましい。

【００１７】

また反応触媒は、ノボラック型フェノール樹脂を調製する場合は、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、あるいはシュウ酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸などの有機酸、さらに酢酸亜鉛などを用いることができる。またレゾール型フェノール樹脂を調製する場合は、アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物を用いることができ、さらにジメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジエチレントリアミン、ジシアンジアミドなどの脂肪族の第一級、第二級

、第三級アミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミンなどの芳香環を有する脂肪族アミン、アニリン、１，５－ナフタレンジアミンなどの芳香族アミン、アンモニア、ヘキサメチレンテトラミンなどや、その他二価金属のナフテン酸や二価金属の水酸化物等を用いることもできる。

【００１８】

また粘結剤を希釈して使用する場合、希釈用の溶剤としてはアルコール類、ケトン類、エステル類、多価アルコールなどを用いることができる。

【００１９】

そして上記の熱硬化性樹脂粘結剤を、けい砂などの耐火骨材と混合することによって、耐火骨材の表面を熱硬化性樹脂粘結剤で被覆したレジンコーテッドサンドを調製することができるものである。

【００２０】

ここで、アミン・コールドボックス鋳型を例にとってレジンコーテッドサンドを具体的に説明すると、フェノール類とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で反応させ、反応生成物を脱水することによって得たベンジリックエーテル型フェノール樹脂をそのままあるいはエーテル系、エステル系、石油系等の溶剤で希釈して液状にし、これをＡ液とする。またイソシアネート化合物をそのままあるいは溶剤で希釈してＢ液とする。このイソシアネート化合物としては、－ＮＣＯ基を２個以上持つものであれば特に制限されないが、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ｍ－キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、さらにはｐ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ブロック型ポリイソシアネート、イソシアネートの二量体、イソシアネートの三量体などの液状又は固形状のものなどを使用することができる。このＡ液やＢ液の希釈用の溶剤としては、水酸基を含有しないものが好ましく、脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素系の溶剤、ハロゲン化炭化水素溶剤、エーテル類、ケトン類、エステル類、多価アルコールの誘導体や、これらの混合物を使用することができ、その代表的なものとして、灯油、シクロヘキサン、キシレン、クメン、塩化メチレン、１，１，１－トリクロロエタンシクロヘキサン、イソホロン、フタル酸ジブチル、エチルセロソルブアセテートプロピレンカーボネートなどを挙げることができる。そして耐火骨材にＡ液を加えて混練し、さらにこれにＢ液を加えて混練することによって、耐火骨材に熱硬化性樹脂粘結剤を被覆したレジンコーテッドサンドを得ることができるものである。

【００２１】

次に、上記のように調製されるレジンコーテッドサンドを用いて鋳型を製造する方法の一例を図１を参照して説明する。図１（ａ）に示すように、内部に成形用空所３を設けて形成した型１の上面に注入孔４が設けてあり、型１の下面には金網等の網５で塞いだベントホール６が設けてある。この型は縦割りあるいは横割に割ることができるようになっている。またレジンコーテッドサンド２はホッパー７内に貯蔵してあり、ホッパー７にはコック８付きの空気供給管９が接続してある。そしてホッパー７の下端のノズル口９ａを型１の注入孔４に合致させた後、コック８を閉から開に切り代えることによって、ホッパー７内に１ｋｇｆ／ｃｍ^2 程度の圧力で空気を吹き込んで加圧し、ホッパー７内のレジンコーテッドサンド２を図１（ｂ）のように型１内に吹き込んで、型１の成形用空所３内にレジンコーテッドサンド２を充填する。ベントホール６は網５で塞いであるので、レジンコーテッドサンド２がベントホール６から洩れ出すことはない。

【００２２】

上記のように型１内にレジンコーテッドサンド２を充填した後、型１の注入孔４からホッパー７を外すと共に図１（ｃ）のように水蒸気パイプ１０を接続し、コック１１を開いて型１の成形用空所３内に水蒸気を吹き込む。水蒸気は型１内に充填されたレジンコーテッドサンド２の粒子間を通過してレジンコーテッドサンド２を加熱した後、網５を通してベ

ントホール６から排出される。このように水蒸気を吹き込むことによって、型１内のレジンコーテッドサンド２の全体を瞬時に加熱し、熱硬化性樹脂粘結剤の硬化を促進させると共に硬化に至らせることができる。従って、型１を高温に加熱しておく必要なく、水蒸気による加熱で熱硬化性樹脂粘結剤を硬化させることができるものであり、また型１内のレジンコーテッドサンド２の全体を水蒸気によって均一に短時間で加熱することができ、安定して短時間に熱硬化性樹脂粘結剤を硬化させることができるものである。しかも、硬化剤や硬化触媒のような有害化学物質の蒸気を型１内に吹き込む場合のような、作業環境を悪化させるようなこともなくなるものである。型１内のレジンコーテッドサンド２の熱硬化性樹脂粘結剤を硬化させるこの水蒸気としては、温度が１１０～１８０℃程度、蒸気圧が１．５～１０ｋｇｆ／ｃｍ^2 程度のものが好ましく、このように比較的低温の水蒸気によって熱硬化性樹脂粘結剤を硬化させることができ、高温で加熱して熱硬化性樹脂粘結剤を硬化させる場合のような、急激な硬化反応に伴ってアンモニアやホルムアルデヒド、フェノールなどのガスが発生することを抑制することができるものであり、またこれらのガスが多少発生しても、水蒸気の水分に吸収されて洗い流され、作業環境を悪化させる臭気の発生を防ぐことができるものである。本発明において水蒸気としては、飽和水蒸気をさらに加熱してその飽和温度以上に上げた過熱蒸気を用いることもできる。

【００２３】

上記のように型１内に充填したレジンコーテッドサンド２の粘結剤を硬化させることによって、型１内で鋳型を成形することができるものであり、鋳型は型１を割ることによって取り出すことができる。ここで、型１内に吹き込んだ水蒸気が凝縮することを防止するために、型１を予め加熱しておいてもよい。また水蒸気によって鋳型内に含有されることになる水分を除去するために、鋳型を乾燥機などに入れて乾燥するようにしてもよい。

【００２４】

【実施例】

以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

【００２５】

（実施例１）

反応容器にフェノール７５２重量部、３７％ホルマリン８７５重量部、ナフテン酸鉛１．５重量部を仕込み、約６０分を要して還流させ、そのまま3時間反応させた。このものを常圧で１１０℃まで脱水した後、５０トールの減圧下、１２０℃まで脱液を行ない、半固体状のベンジリックエーテル型フェノール樹脂を得た。得られたこの樹脂５００重量部に芳香族炭化水素系溶剤（エクソン化学株式会社製「ソルベッソ１５０」）を５００重量部加えて溶解させ、２５℃における粘度が５０センチポアズのＡ液を得た。

【００２６】

一方、ポリメリックＭＤＩ（三井化学株式会社製「コスモネート２００」）７００重量部に芳香族炭化水素系溶剤（エクソン化学株式会社製「ソルベッソ１００」）を３００重量部加えて溶解させ、２５℃における粘度が８０センチポアズのＢ液を得た。

【００２７】

次ぎに、フラッタリーけい砂１０ｋｇをワールミキサーに入れ、Ａ液１００ｇを加えて３０秒間混練し、さらにこれにＢ液１００ｇを加えて６０秒間混練した後、ワールミキサーから払い出すことによって、液量が重量比率で２％の湿態状のレジンコーテッドサンドを得た。

【００２８】

次ぎに、図１（ａ）のような直径５０ｍｍ、高さ５０ｍｍの円筒状の成形用空所３を設けた型１を用い、レジンコーテッドサンド２をホッパー７から１ｋｇｆ／ｃｍ^2 の空気圧で１０秒間吹き込むことによって、図１（ｂ）のように型１に吹き込み充填した。次いでこの型１に図１（ｃ）のように水蒸気パイプ１０を接続し、温度１５１℃、蒸気圧５ｋｇｆ／ｃｍ^2 の水蒸気を１５秒間吹き込んだ後、直ちに型１から脱型することによって、直径５０ｍｍ、高さ５０ｍｍの円筒状の評価用鋳型を得た。

【００２９】

（実施例２）
型１を予め１００℃に加熱して用いるようにした他は、実施例１と同様にして評価用鋳型を得た。
【００３０】
（実施例３）
反応容器にフェノール９４０重量部、３７％ホルマリン６４９重量部、シュウ酸４．７重量部を仕込み、約６０分を要して還流させ、そのまま１２０分間反応させた。このものを常圧で内温１６０℃まで脱水を行なった後、１００トールで減圧脱水を行なうことによって、軟化点が９５℃のノボラック型フェノール樹脂を得た。
【００３１】
次ぎに、１４５℃に加熱したフラッタリーけい砂３０ｋｇをワールミキサーに入れ、ノボラック型フェノール樹脂を４５０ｇ加えて３０秒間混練した後、ヘキサメチレンテトラミン６７．５ｇを４５０ｇの水に溶解させたものを添加し、砂粒が崩壊するまで混練した。次いでさらにステアリン酸カルシウム３０ｇを添加し、３０秒間混練した後にこれを払い出してエアーレーションを行ない、樹脂量が重量比で１．５％のレジンコーテッドサンドを得た。
【００３２】
このレジンコーテッドサンドを用いる他は、実施例１と同様にして評価用鋳型を得た。
【００３３】
（比較例１）
実施例１で得たレジンコーテッドサンド２を図１（ｂ）のように型１内に充填した後、図２に示すように、型１の注入孔４に硬化触媒吹き込み筒１３をセットした。硬化触媒吹き込み筒１３内には金網１４を張ると共に金網１４の上にトリエチルアミンを染み込ませた脱脂綿１５が配置してあり、硬化触媒吹き込み筒１３の後端に接続したコック１６付きの空気供給管１７から１ｋｇｆ／ｃｍ^2 の圧力で空気を吹き込むことによって、空気とトリエチルアミンとの混合気体を１０秒間、型１内に送り込んだ後、直ちに型１から脱型することによって評価用鋳型を得た。
【００３４】
（比較例２）
実施例３で得たレジンコーテッドサンド２を用い、予め２５０℃に加熱した型１内に図１（ｂ）のように１ｋｇｆ／ｃｍ^2 の空気圧で吹き込んでレジンコーテッドサンド２を充填した後、型１を２５０℃の乾燥機に３分間入れて焼成し、この後に型１から脱型して評価用鋳型を得た。
【００３５】
上記の実施例１～３及び比較例１，２において、鋳型の造型時の臭いと、脱型時の臭いを、作業者の臭覚によって評価した。また、鋳型の脱型直後の圧縮強さと、鋳型を１０５℃の乾燥機中で６０分養生して冷却した後の圧縮強さを測定した。これらの結果を表１に示す。
【００３６】
【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
造型時の臭い		少	少	少	大 アミン臭	大 アンモニア臭
脱型時の臭い		少	少	少	大 アミン臭	大 アンモニア臭
圧縮強さ (kgf/cm^2)	造型直後	23	28	38	30	47
	養生後	33	32	46	32	49

表１にみられるように、各実施例のものは、臭気が少ないのに対し、各比較例のものは臭気が強く、作業環境が悪いものであった。また実施例１，２と比較例１との比較、実施例３と比較例２の比較にみられるように、実施例のものは比較例のものと同等の物性を有することが確認される。

【００３７】

【発明の効果】

上記のように本発明は、熱硬化性樹脂粘結剤を耐火骨材に混合して調製されるレジンコーテッドサンドを型内に充填し、この型内に蒸気圧が１．５～１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の水蒸気を吹き込んで粘結剤を硬化させるようにしたので、水蒸気によって型内のレジンコーテッドサンドの全体を瞬時に加熱して粘結剤を硬化させることができ、型を高温に加熱しておく必要なく、安定して短時間に鋳型を造型することができるものであり、しかも硬化剤や硬化触媒のような有害化学物質の蒸気を型内に吹き込む場合や、型を高温に加熱して熱硬化性樹脂粘結剤を硬化させる場合のような、有害物質によって作業環境を悪化させるようなことがなくなるものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施の形態の一例を示すものであり、（ａ），（ｂ），（ｃ）はそれぞれ断面図である。

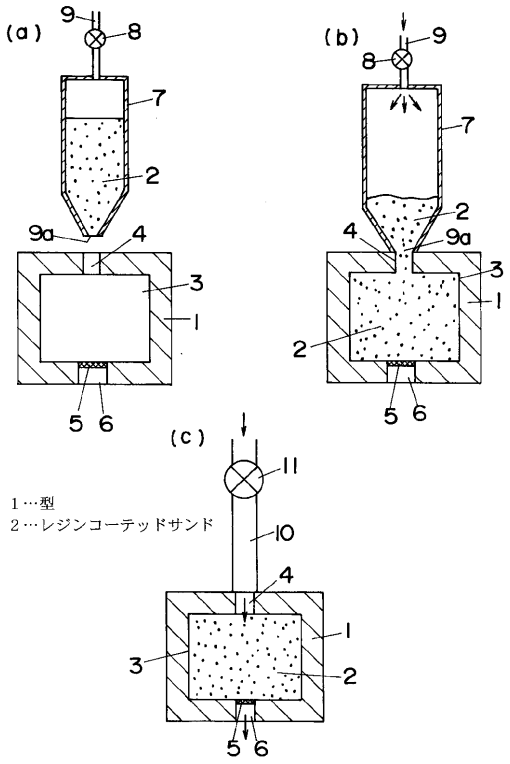
【図２】比較の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

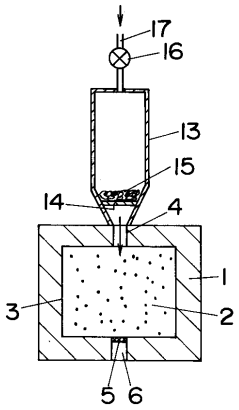
１　型

２　レジンコーテッドサンド

【図１】


(a)
9
8
7
2
9a
4
3
1
5
6
(b)
9
8
7
2
4
9a
3
1
2
5
6
(c)
11
10
4
1
3
2
5
6
1…型
2…レジンコーテッドサンド

【図２】


17
16
13
15
14
4
1
3
2
5
6

フロントページの続き

(72)発明者　呉　稔
大阪府堺市築港新町２丁５番　リグナイト株式会社研究所内

審査官　小柳　健悟

(56)参考文献　特開昭５９－０８７９５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１４１９４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１７８５０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２０１３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B22C　9/12