

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7554939号
(P7554939)

(45)発行日 令和6年9月20日(2024.9.20)

(24)登録日 令和6年9月11日(2024.9.11)

(51)国際特許分類 F I
B 2 2 C 1/02 (2006.01) B 2 2 C 1/02 Z

請求項の数 2 (全12頁)

(21)出願番号	特願2023-538743(P2023-538743)	(73)特許権者	000004341 日油株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目2番3号
(86)(22)出願日	令和4年12月5日(2022.12.5)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/044656	(74)代理人	100097490 弁理士 細田 益稔
(87)国際公開番号	WO2023/112733	(74)代理人	100097504 弁理士 青木 純雄
(87)国際公開日	令和5年6月22日(2023.6.22)	(72)発明者	渡邊 浩庸 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	令和5年7月14日(2023.7.14)	(72)発明者	堀 祥子 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2021-204750(P2021-204750)		
(32)優先日	令和3年12月17日(2021.12.17)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

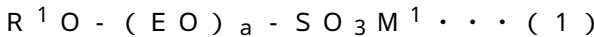
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発泡砂用界面活性剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示される化合物(A)および下記式(2)で示される化合物(B)を含有する発泡砂用界面活性剤組成物であって、前記化合物(A)および前記化合物(B)の合計質量を100質量%としたとき、前記化合物(A)の含有量が25~85質量%であり、前記化合物(B)の含有量が15~75質量%であることを特徴とする、発泡砂用界面活性剤組成物。



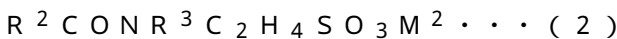
(式(1)中、

R¹は炭素数6~22の炭化水素基を示し、

EOはオキシエチレン基であり、

aは前記オキシエチレン基の平均付加モル数であって、aは1~10であり、

M¹は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムである。)



(式(2)中、

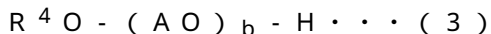
R²COは炭素数6~22の脂肪族アシル基を示し、

R³は水素原子または炭素数1~3のアルキル基であり、

M²は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムである。)

【請求項 2】

下記式(3)で示される化合物(C)を更に含有し、前記化合物(A)および前記化合物(B)の合計質量を100質量部としたとき、前記化合物(C)の含有量が1~20質量部であることを特徴とする、請求項1記載の発泡砂用界面活性剤組成物。



(式(3)中、

R⁴は水素原子または炭素数1~5の炭化水素基を示し、

AOは炭素数が2以上、3以下であるオキシアルキレン基であり、

bは前記オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、bは2~100である。)

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡砂を用いる砂中子等の鋳型製造時において、発泡砂の速泡性に優れ、さらには鋳型の強度を向上させる発泡砂用界面活性剤組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鋳型造型装置に関する従来技術として、特許文献1が知られている。特許文献1には、粒子状骨材、水溶性バインダおよび水を攪拌して得た発泡状混合物を、加熱された金型のキャビティに圧入充填して鋳型を造型する鋳型造型装置およびそれに使用する金型装置が開示されている。これによって、発泡状混合物を有効に利用でき、金型キャビティへの流動砂の充填が十分に確保できる鋳型造型装置を提供すると共に、発泡状混合物の硬化時間を大幅に短縮できる装置を提供するものである。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】WO 2005/089984 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1記載のような工法では、発泡状混合物の発泡と流動状態を良好にするため、水溶性バインダに本来の粘結性能だけでなく、発泡性が求められ、界面活性剤組成物を添加している。この界面活性剤には、発泡砂の速泡性に優れ、さらには鋳型の強度を向上させる発泡砂用界面活性剤組成物が求められる。

30

【0005】

本発明の課題は、発泡砂を用いる砂中子等の鋳型製造時において、発泡砂の速泡性に優れ、さらには鋳型の強度を向上させる発泡砂用界面活性剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、特定のアシルタウリン塩、および特定のポリアルキレングリコール誘導体をそれぞれ特定の割合で含有する発泡砂用界面活性剤組成物が、発泡砂の速泡性に優れ、さらには鋳型の強度を向上させる効果を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

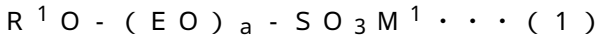
40

【0007】

すなわち、本発明は、以下のものである。

(1) 下記式(1)で示される化合物(A)および下記式(2)で示される化合物(B)を含有する発泡砂用界面活性剤組成物であって、前記化合物(A)および前記化合物(B)の合計質量を100質量%としたとき、前記化合物(A)の含有量が25~85質量%であり、前記化合物(B)の含有量が15~75質量%であることを特徴とする、発泡砂用界面活性剤組成物。

50



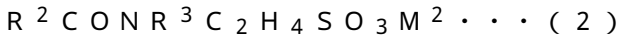
(式(1)中、

R^1 は炭素数6～22の炭化水素基を示し、

EOはオキシエチレン基であり、

aは前記オキシエチレン基の平均付加モル数であって、aは1～10であり、

M^1 は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムである。)



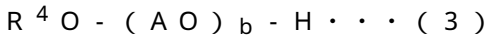
(式(2)中、

R^2CO は炭素数6～22の脂肪族アシル基を示し、

R^3 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基であり、

M^2 は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムである。)

(2) 下記式(3)で示される化合物(C)を更に含有し、前記化合物(A)および前記化合物(B)の合計質量を100質量部としたとき、前記化合物(C)の含有量が1～20質量部であることを特徴とする、(1)の発泡砂用界面活性剤組成物。



(式(3)中、

R^4 は水素原子または炭素数1～5の炭化水素基を示し、

AOは炭素数が2以上、3以下であるオキシアルキレン基であり、

bは前記オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、bは2～100である。)

【発明の効果】

【0008】

本発明の発泡砂用界面活性剤組成物を用いれば、バインダ、砂、界面活性剤組成物、水などを短時間の混練だけで充分発泡させ、さらには強度の高い鑄型が製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】動粘度測定方法を示す模式図である。

【図2】鑄型用抗折強度試験機に試験片をセットして、試験片の抗折強度を測定している状態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

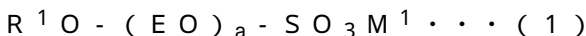
本発明の発泡砂用界面活性剤組成物は、(A)成分、(B)成分及び必要により(C)成分を含有する。なお、前記化合物(A)および前記化合物(B)の合計質量を100質量%とする。以下、各成分について説明する。

なお、「1～10」等で示した数値範囲は上限および下限の数値を含んでおり、1以上、10以下を意味する。

【0011】

〔(A)成分〕

本発明で用いられる(A)成分は、下記の式(1)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩である。



【0012】

式(1)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩において、 R^1 は炭素数6～22の炭化水素基であり、好ましくは炭素数6～20の炭化水素基である。この炭化水素基は、飽和炭化水素基であってよく、または炭素-炭素二重結合を有する炭化水素基(特に好ましくはアルケニル基)であってよい。炭化水素基が炭素-炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基である場合には、二重結合数は3個以下が好ましく、2個以下がより好ましい。こうした炭化水素基としては、例えば、カプリル基、カプリン基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、オレイル基、ベヘニル基など

10

20

30

40

50

が挙げられる。また、二種以上の炭化水素基を含む混合脂肪酸由来の炭化水素基も用いられ、例えば、ヤシ油炭化水素基やパーム核油炭化水素基なども用いることができる。これらの中で、好ましくはラウリル基、ミリスチル基、ヤシ油炭化水素基、パーム核油炭化水素基であり、ラウリル基とミリスチル基を混合しているものがさらに好ましい。

【0013】

式(1)中で、aはオキシエチレン基の平均付加モル数を示し、aは1~10であり、好ましくは2~6であり、より好ましくは3~4である。

【0014】

式(1)中で、M¹はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、好ましくはナトリウムである。アルカリ土類金属としては、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくは、カルシウムである。アンモニウムはNH₄⁺である。

10

【0015】

有機アンモニウムとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンに由来するアルカノールアンモニウム、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンに由来するアルキルアンモニウムが挙げられる。

【0016】

本発明において、(A)成分は1種または2種以上を適宜選択して用いることができる。

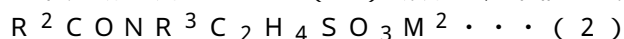
20

また、化合物(A)および化合物(B)の合計質量を100質量%としたとき、(A)成分の含有量は25~85質量%である。(A)成分の含有量が25質量%未満である場合は速泡性が低下する可能性があるため、25質量%以上とするが、30質量%以上が更に好ましく、35質量%以上が一層好ましい。また、成分(A)の含有量が85質量%を超える場合は鑄型の強度が低下する可能性があるため、85質量%以下とするが、75重量%以下が更に好ましく、70質量%以下が一層好ましい。

【0017】

〔(B)成分〕

本発明で用いられる(B)成分は、下記の式(2)で示されるアシルタウリン塩である。



30

【0018】

式(2)で示されるアシルタウリン塩において、R²COは炭素数6~22の脂肪族アシル基であり、好ましくは炭素数10~18の脂肪族アシル基である。こうした脂肪族アシル基としては、例えば、カプリロイル基、カプリノイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、ベヘノイル基、これらの混合物であるヤシ油脂肪酸残基、パーム油脂肪酸残基、パーム核油脂肪酸残基、牛脂脂肪酸残基、硬化牛脂脂肪酸残基等が挙げられる。

【0019】

式(2)中で、R³は水素原子または炭素数1~3のアルキル基である。炭素数1~3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。好ましくは水素原子、メチル基、エチル基である。

40

これらは、例えば次のような方法により得ることができる。水酸化ナトリウムの存在下、メチルタウリンナトリウムを脂肪酸クロライドによりアシル化することで、アシルメチルタウリンナトリウム塩が得られる。

【0020】

式(2)中で、M²は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、好ましくは、ナトリウムである。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくは、マグネシウムである。有機アンモニウムとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールア

50

ミン等のアルカノールアミン由来のアルカノールアンモニウム、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン由来のアルキルアンモニウムが挙げられる。

【0021】

本発明において、(B)成分は1種または2種以上を適宜選択して用いることができる。

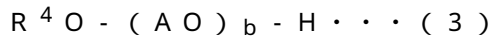
また、化合物(A)および化合物(B)の合計質量を100質量%としたとき、(B)成分の含有量は15~75質量%である。(B)成分の含有量が15質量%未満である場合は速泡性が低下するので、15質量%以上とするが、20質量%以上が一層好ましい。また、成分(B)の含有量が75質量%を超える場合は鑄型の強度が低下する可能性があるため、75質量%以下とするが、65質量%以下が好ましく、60質量%以下が更に好ましい。

10

【0022】

〔(C)成分〕

本発明で用いられる(C)成分は、下記の式(3)で示されるポリアルキレングリコール誘導体である。



【0023】

式(3)中で、 R^4 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基である。炭素数1~5のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。好ましくは水素原子、メチル基、ブチル基である。

20

【0024】

式(3)中で、AOは炭素数2~3のオキシアルキレン基である。炭素数2~3のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基等が挙げられ、なお、AOは、オキシエチレン基のみであってもよいし、オキシプロピレン基のみであってもよいし、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基の双方を含んでもよい。双方を含む場合はオキシエチレン基とオキシプロピレン基の比率のうち40モル%以上がオキシエチレン基である場合がより好ましく、付加形態はブロック状でもランダム状でも良い。

【0025】

式(3)において、bは炭素数2~3のオキシアルキレンの付加モル数であり、2~100であり、好ましくは10~80であり、より好ましくは30~60である。

30

【0026】

本発明において、(C)成分は1種または2種以上を適宜選択して用いることができる。

また、化合物(A)および化合物(B)の合計質量を100質量部としたとき、(C)成分の含有量は1~20質量部であることが好ましい。(C)成分の含有量が1質量部未満である場合は鑄型の強度が低下するので、1質量部以上とするが、3質量部以上が更に好ましく、5質量部以上が一層好ましい。また、(C)成分の含有量が20質量部を超える場合は速泡性が低下する可能性があるため、20質量部以下とするが、18質量部以下が好ましく、15質量部以下が更に好ましい。

【0027】

(C)成分の重量平均分子量は、100~5000であることが好ましく、分子量500~4500であることがより好ましく、1000~4000であることが更に好ましい。この分子量が100未満である場合は鑄型の強度が低下する恐れがある。また、分子量が5000を超える場合は速泡性が低下する可能性がある。

40

【0028】

本発明の発泡砂用界面活性剤組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、上記成分の他に添加剤を含有することができる。例えば、成分(A)、成分(B)、成分(C)以外の界面活性剤、有機または無機塩類、pH調整剤、殺菌剤、増粘剤、キレート剤、色素、香料などが挙げられる。

【実施例】

【0029】

50

〔実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 6 〕

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

表 4 および表 5 に示した実施例 1 ~ 11 および比較例 1 ~ 6 の各原料をビーカーに全て投入し、マグネチックスターラーを使って 50 で 1 時間攪拌して発泡砂用界面活性剤組成物を調製した。表中の「 - 」は不使用であることを意味する。

【 0 0 3 0 】

また、表 4 および表 5 に示す A 1、A 2 の各成分の式 (1) における記号等の説明を表 1 に記載し、表 4 および表 5 に示す B 1、B 2 の各成分の式 (2) における記号等の説明を表 2 に記載し、表 4 および表 5 に示す C 1、C 2 の各成分の物性等を表 3 に記載した。

【 0 0 3 1 】

得られた各発泡砂用界面活性剤組成物について下記の試験を実施した。いずれの試験においても、「 」および「 」の評価のものを、それぞれ「合格」とした。

【 0 0 3 2 】

(1) 速泡性

手順 1

粒子状骨材として人工砂、水溶性バインダとして、水ガラスと評価用界面活性剤、および水を用意する。これら材料を重量比で、人工砂 100、水ガラスの固形分 0.5 ~ 2.5、界面活性剤の有効成分 0.01 ~ 0.05、水を 2 ~ 4 として混練装置に投入する。

手順 2

混練装置を用いて上記材料を 90 秒間混練して発泡状混合物を作る。

手順 3

発泡混練物を、図 1 に図示したような動粘度測定器に投入する。

手順 4

図 1 に示すように、1 kg の重りを発泡混練物の上に乗せ、発泡混練物が下の 6 mm 孔から排出されながら重りが下降する間に、重りの 50 mm 間隔の基準線が通過する時間を、動粘度として測定する。

【 0 0 3 3 】

速泡性の評価は、下記の評価基準に従った。

： 測定時間が 1.80 秒未満

： 測定時間が 2.20 秒以下、1.80 秒以上

×： 測定時間が 2.20 秒超

【 0 0 3 4 】

(2) 鑄型強度

発泡砂を用いた鑄型の抗折強度を測定する。

手順 1

粒子状骨材として人工砂、水溶性バインダとして、水ガラスと評価用界面活性剤、および水を用意する。これら材料を重量比で、人工砂 100、水ガラスの固形分 0.5 ~ 2.5、界面活性剤の有効成分 0.01 ~ 0.05、水を 2 ~ 4 として混練装置に投入する。

手順 2

これら材料に混練装置を用いて 120 秒間混練して発泡状混合物を作る。

手順 3

上記で作成した発泡状混合物を強度測定用試験片造型装置を使い造型用金型に投入する。

鑄型試験片 (10 mm × 30 mm × 85 mm) は、造型用金型で 200 ~ 300、30 ~ 120 秒間焼成されて造型される。

手順 4

造型され取り出された鑄型試験片を室温まで冷却する。

手順 5

図 2 に示すように、鑄型用抗折強度試験機に試験片をセットして、試験片の抗折強度を測定して鑄型強度とした。鑄型強度の単位は kg / cm^2 である。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

鑄型強度の評価は、下記の評価基準に従った。

- ： 鑄型強度が 25 kg/cm^2 以上
- ： 鑄型強度が 20 kg/cm^2 以上、 25 kg/cm^2 未満
- x : 鑄型強度が 20 kg/cm^2 未満

【0036】

【表1】

表1

	R^1	R^1 の炭素数	a	M^1
A1	ラウリル基およびミリスチル基 (68:32)※1	12、14	3	ナトリウム
A2	ラウリル基	12	4	ナトリウム

A1: 「パーソフトEF」(日油(株)製)

A2: 「トラックスK-40」(日油(株)製)

※1: 括弧内の数値は各アルキル基を有する成分の質量比率

【0037】

【表2】

表2

	脂肪族アシル基	R^2 の炭素数	R^3	M^2
B1	カプリロイル基	9	メチル基	ナトリウム
B2	ヤシ油脂肪酸残基※1	5~19	メチル基	ナトリウム

B1: 「ダイヤポンHF-SF」(日油(株)製)

B2: 「ダイヤポンK」(日油(株)製)

※1: 組成情報は「日本食品標準成分表2015年版(七訂) 脂肪酸成分表編 第2章第2表 脂肪酸総量100g当たり脂肪酸成分表(脂肪酸組成表) 14油脂類」を参照

【0038】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

	R ⁴	分子量	AO	b
C1	水素原子	4000	EO	89
C2	ブチル基	2000	EO/PO	44

C1: 水溶性ポリアルキレングリコール誘導体
(重量平均分子量:約4000)

C2: 水溶性ポリアルキレングリコール誘導体
(重量平均分子量:約2000)

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

【表 4】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A)成分 (質量%)	A1	31	44	44	34	75	-	40	41	44	61	68
	A2	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-
(B)成分 (質量%)	B1	69	56	56	66	25	60	-	59	56	39	32
	B2	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-
(A)成分と(B)成分の合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(C)成分 (質量部)	C1	-	-	19	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	10	25	-	-	-	-	-	-
その他成分(質量部)	D1	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
	D4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6
評価結果	(1)速泡性 90秒間混練	◎ (1.68)	◎ (1.50)	○ (1.90)	◎ (1.62)	◎ (1.55)	◎ (1.74)	○ (2.20)	◎ (1.72)	○ (2.06)	○ (2.10)	○ (2.13)
	(2)鑄型強度 120秒間混練	○ (22.9)	○ (20.2)	◎ (25.4)	◎ (27.6)	◎ (27.0)	○ (20.1)	◎ (26.0)	◎ (26.2)	◎ (26.1)	○ (24.8)	◎ (26.2)

表4

- D 1 : 「 パーツフトSK 」 (日油 (株) 製)
- D 2 : 「 ニッサンアノンBDL - SF 」 (日油 (株) 製)
- D 3 : 「 NAA - 43 」 (日油 (株) 製)
- D 4 : 「 ノンサールLK - 2 」 (日油 (株) 製)

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表5

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
(A)成分(質量%)	A1	100	—	10	90	100	11
(B)成分(質量%)	B1	—	100	90	10	—	89
(A)成分と(B)成分の合計(質量%)		100	100	100	100	100	100
(C)成分(質量部)	C1	—	—	—	—	25	11
評価結果	(1)速泡性 90秒間混練	x (2.28)	○ (1.96)	○ (1.94)	x (2.22)	x (2.33)	○ (1.94)
	(2)鑄型強度 120秒間混練	○ (24.5)	x (17.8)	x (18.2)	○ (21.6)	x (19.4)	x (19.8)

10

20

30

40

【0041】

本発明に関わる実施例1～11の発泡砂用界面活性剤組成物は、成分(A)、成分(B)および成分(C)を特定の割合で含有しているので、発泡砂の速泡性に優れ、さらには鑄型強度も良好な結果であった。

【0042】

比較例1では、(B)成分および(C)成分が含有されていないので、速泡性が低かった。

比較例2では、(A)成分および(C)成分が含有されていないので、鑄型強度が低かった。

50

比較例 3 では、(A) 成分の含有量が低く、(B) 成分の含有量が高いので、鑄型強度が低かった。

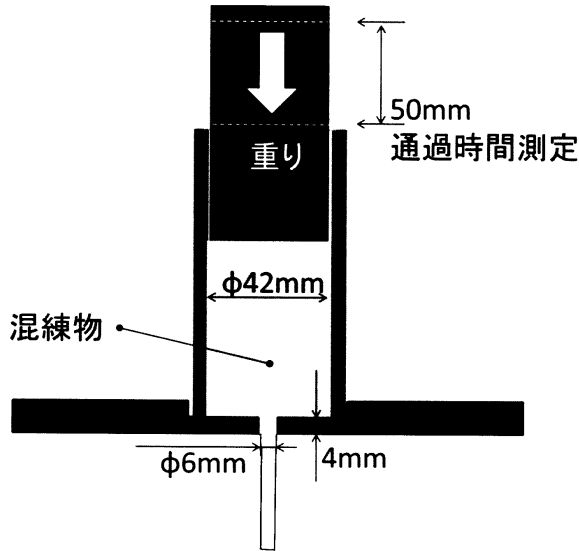
比較例 4 では、(A) 成分の含有量が高く、(B) 成分の含有量が低いので、速泡性が低かった。

比較例 5 では、(B) 成分が含有されていないので、速泡性および鑄型強度が低かった。

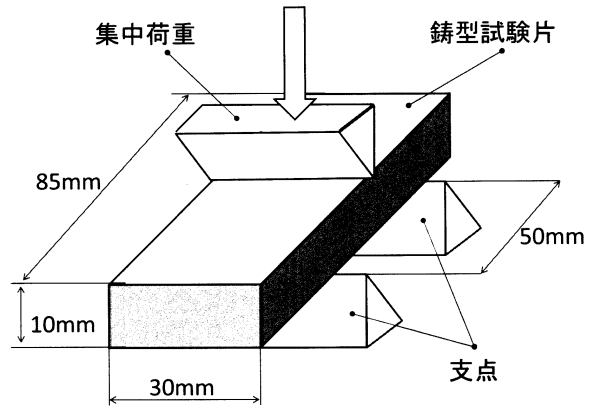
比較例 6 では、(A) 成分の含有量が低く、(B) 成分の含有量が高いので、鑄型強度が低かった。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 動車株式会社内
(72)発明者 江塚 博紀
兵庫県尼崎市大浜町1丁目5番地 日油株式会社内
- (72)発明者 羽原 奈々江
兵庫県尼崎市大浜町1丁目5番地 日油株式会社内
- (72)発明者 藤田 博也
兵庫県尼崎市大浜町1丁目5番地 日油株式会社内
- 審査官 池ノ谷 秀行
- (56)参考文献 特開2020-89909(JP,A)
国際公開第2020/246538(WO,A1)
特公昭51-16364(JP,B1)
特開平4-295075(JP,A)
特開2001-314939(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B22C 1/00-3/02