

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5486293号  
(P5486293)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>B 2 2 C</b>	<b>1/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 C	1/08	E
<b>B 2 2 C</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 C	1/22	C
			B 2 2 C	1/22	B

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-292862 (P2009-292862)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成21年12月24日(2009.12.24)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2011-131236 (P2011-131236A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成23年7月7日(2011.7.7)		〇号
審査請求日	平成24年10月22日(2012.10.22)	(74) 代理人	110000729
			特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
		(72) 発明者	松尾 俊樹
			愛知県豊橋市明海町4-5-1 花王株式会
			社研究所内
		(72) 発明者	吉田 昭
			愛知県豊橋市明海町4-5-1 花王株式会
			社研究所内
		(72) 発明者	情家 崇志
			愛知県豊橋市明海町4-5-1 花王株式会
			社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳型造型用粘結剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フラン樹脂及びフェノール樹脂を含有する鋳型造型用粘結剤組成物であって、  
前記フェノール樹脂が、ベンゼン環に結合したヒドロキシメチル基を有し、ベンゼン環  
1個当りのヒドロキシメチル基の数が0.05~0.20個であり、重量平均分子量が6  
000~50000であるフェノール樹脂であり、  
前記鋳型造型用粘結剤組成物中における前記フェノール樹脂の含有量が、3~10重量  
%であり、

前記粘結剤組成物中の窒素含有量が、2.2~3.5重量%である、鋳型造型用粘結剤  
組成物。

【請求項2】

前記フラン樹脂と前記フェノール樹脂との重量比が、フラン樹脂/フェノール樹脂 = 8  
~ 33である請求項1記載の鋳型造型用粘結剤組成物。

【請求項3】

前記フェノール樹脂が、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物からなる微粒子状  
のフェノール樹脂であり、 $^1\text{H-NMR}$ による測定に基づく、フェノール核当量が110  
~ 130であり、ベンゼン環1個当たりのメチレン結合の数が0.9~1.2個である、  
請求項1又は2記載の鋳型造型用粘結剤組成物。

【請求項4】

請求項1~3の何れか1項記載の鋳型造型用粘結剤組成物、耐火性粒子及び硬化剤を含

む混合物を硬化させる工程を有する鋳型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フラン樹脂及びフェノール樹脂を含有する鋳造型用粘結剤組成物と、これを用いた鋳型の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸硬化性自硬性鋳型は、ケイ砂等の耐火性粒子に、フラン樹脂等の酸硬化性樹脂を含有する鋳造型用粘結剤と、リン酸、有機スルホン酸、硫酸等を含有する硬化剤とを添加し、これらを混練した後、得られた混練砂を木型等の原型に充填し、酸硬化性樹脂を硬化させて製造される。上記フラン樹脂としては、フルフリルアルコール、フルフリルアルコール・尿素ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール・ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール・フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、その他公知の変性フラン樹脂等が用いられている。

10

【0003】

鋳型を製造する上で、重要な条件の一つとして、鋳型の生産性が挙げられる。自硬性鋳型においては、鋳型の生産性を上げるためには、原型に混練砂を充填した後、鋳型の硬化速度を上げて、原型から鋳型を抜型するまでに要する時間（抜型時間）を短くする必要がある。

20

【0004】

鋳型の生産性を向上させるために、例えば、特許文献1には、フェノールで共縮合したフラン樹脂により、鋳型の初期硬化速度を上げた粘結剤組成物が開示されている。

【0005】

また、鋳型の生産性を向上させるためには、鋳型の柔軟性を向上させることも有効である。鋳型の柔軟性は、原型から鋳型を抜型する際に必要である。特に、複雑な形状の鋳型を造型した際に、鋳型の柔軟性が高ければ、抜型時に鋳型の肉厚が薄い部分に応力が集中することに起因する鋳型割れを防ぐことができる。鋳型割れは、手直しすることで補えない場合、再度鋳型を製造する必要があるため、生産性を大きく悪化させる要因の一つである。

30

【0006】

熔融金属注入時の鋳型の柔軟性を向上させるために、例えば、特許文献2には、ケトンとアルデヒドの縮合物を添加した粘結剤組成物が開示されている。

【0007】

また、特許文献3には、重量平均分子量4000以下のレゾール型フェノール樹脂と、重量平均分子量5000以上の熱硬化性フェノール樹脂とを配合することで、熔融時の流動性を確保し、且つ高い残炭率を持つフェノール樹脂組成物が開示されている。しかし、特許文献3は、フラン樹脂における硬化速度や得られる鋳型の柔軟性、あるいは最終的な鋳型強度等を開示するものではない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭62-104649号公報

【特許文献2】特開昭62-179847号公報

【特許文献3】特開2007-2222号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

鋳型の生産性を向上させるには、鋳型の硬化速度を上げ、且つ、鋳型の柔軟性を高める必要がある。しかしながら、特許文献1のフェノールで共縮合したフラン樹脂を含む粘結

50

剤組成物を用いて鑄型を製造する場合は、鑄型の柔軟性が不十分であり、条件によっては、鑄型の割れが発生する。

【0010】

また、特許文献2のケトンとアルデヒドの縮合物を添加した粘結剤組成物によれば、熔融金属注入時の鑄型の柔軟性を向上させることはできるが、抜型時の鑄型の柔軟性については未だ不十分であり、条件によっては、鑄型の割れが発生する。

【0011】

本発明は、鑄型の硬化速度を速めることができる上、抜型時の鑄型の柔軟性を向上させることで鑄型の割れを防ぐことができ、かつ最終的な鑄型強度（圧縮強度）を向上させることができる鑄型造型用粘結剤組成物、及びこれを用いた鑄型の製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の鑄型造型用粘結剤組成物は、フラン樹脂及びフェノール樹脂を含有する鑄型造型用粘結剤組成物であって、前記フェノール樹脂の重量平均分子量が6000～50000である、鑄型造型用粘結剤組成物である。

【0013】

本発明の鑄型の製造方法は、耐火性粒子、鑄型造型用粘結剤組成物及び硬化剤を含む混合物を硬化させる工程を有する鑄型の製造方法であって、前記鑄型造型用粘結剤組成物として前記本発明の鑄型造型用粘結剤組成物を使用する鑄型の製造方法である。

【発明の効果】

20

【0014】

本発明の鑄型造型用粘結剤組成物によれば、鑄型の硬化速度を速めることができる上、抜型時の鑄型の柔軟性を向上させることで鑄型の割れを防ぐことができ、かつ最終的な鑄型強度を向上させることができる鑄型造型用粘結剤組成物を提供できる。また、本発明の鑄型の製造方法によれば、鑄型の硬化速度を速めることができる上、抜型時の鑄型の柔軟性を向上させることで鑄型の割れを防ぐことができ、かつ最終的な鑄型強度を向上させることができるため、鑄型の生産性が良好となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】(a)は実施例及び比較例の評価に使用した造型用木型の上面図であり、(b)は(a)のA-A'断面図であり、(c)は(a)のB-B'断面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の鑄型造型用粘結剤組成物（以下、単に「粘結剤組成物」ともいう）は、フラン樹脂及びフェノール樹脂を含有する鑄型造型用粘結剤組成物であって、前記フェノール樹脂の重量平均分子量が6000～50000である、鑄型造型用粘結剤組成物である。以下、本発明の粘結剤組成物に含有される成分について説明する。

【0017】

<フラン樹脂>

本発明では、耐熱性や鑄型強度の観点から、酸硬化性樹脂としてフラン樹脂を使用する。フラン樹脂としては、従来公知のものが使用でき、例えば、フルフリルアルコール、フルフリルアルコールとアルデヒド類の縮合物、フルフリルアルコールとメラミンとアルデヒド類の縮合物、及びフルフリルアルコールと尿素とアルデヒド類の縮合物よりなる群から選ばれる1種からなるものや、これらの群から選ばれる2種以上の混合物からなるものが使用できる。また、これらの群から選ばれる2種以上の共縮合物からなるものも使用できる。フルフリルアルコールは、非石油資源である植物から製造できるため、地球環境の観点からも、上記列挙したフラン樹脂を使用することが好ましい。コストの観点、及び抜型時の鑄型の柔軟性を向上させることで鑄型の割れを防ぐ観点から、フルフリルアルコールと尿素とアルデヒド類の縮合物を使用するのが好ましく、該アルデヒド類としてはホルムアルデヒドを使用するのがより好ましい。鑄型の硬化速度の観点、及び抜型時の鑄型の

40

50

柔軟性を向上させることで鋳型の割れを防ぐ観点から、フルフリルアルコールとメラミンとアルデヒド類の縮合物を使用するのが好ましく、該アルデヒド類としてはホルムアルデヒドを使用するのがより好ましい。

【0018】

前記アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール、フルフラール、テレフタルアルデヒド等が挙げられ、これらのうち1種以上を適宜使用できる。鋳型強度の観点からは、ホルムアルデヒドを用いるのが好ましく、造型時のホルムアルデヒド発生量低減の観点からは、フルフラールやテレフタルアルデヒドを用いるのが好ましい。

【0019】

フルフリルアルコールとアルデヒド類の縮合物を製造する場合には、フルフリルアルコール1モルに対して、アルデヒド類を0.01~1モル使用することが好ましい。また、フルフリルアルコールとメラミンとアルデヒド類の縮合物を製造する場合には、フルフリルアルコール1モルに対して、メラミンを0.01~1.0モル、及びアルデヒド類を0.01~1.0モル使用することが好ましい。また、フルフリルアルコールと尿素とアルデヒド類の縮合物を製造する場合には、フルフリルアルコール1モルに対して、尿素を0.01~1.0モル、及びアルデヒド類を0.01~1.0モル使用することが好ましい。

【0020】

粘結剤組成物中のフラン樹脂の含有量は、鋳型強度を十分発現する観点から、好ましくは55~98重量%であり、より好ましくは60~90重量%であり、更に好ましくは65~85重量%である。

【0021】

本発明の粘結剤組成物では、尿素などのアミノ基が樹脂成分と架橋結合を形成すると考えられ、得られる鋳型の柔軟性に好ましい影響を与えることが推測される。アミノ基の含有量は窒素含有量(重量%)で見積もることが出来る。なお、鋳型の柔軟性は、原型から鋳型を抜型する際に必要である。特に、複雑な形状の鋳型を造型した際に、鋳型の柔軟性が高いと、抜型時に鋳型の肉厚が薄い部分に応力が集中することに起因する鋳型割れを防ぐことができる。本発明の粘結剤組成物は、得られる鋳型の割れを防ぐ観点から、粘結剤組成物中の窒素含有量が2.2重量%以上であることが好ましく、2.3重量%以上であることがより好ましく、2.5重量%以上であることが更に好ましい。また、可使時間を長くし且つ抜型時間を短くする観点から、粘結剤組成物中の窒素含有量は、3.5重量%以下であることが好ましく、3.4重量%以下であることがより好ましく、3.3重量%以下であることが更に好ましい。上記観点を総合すると、粘結剤組成物中の窒素含有量は、2.2~3.5重量%であることが好ましく、2.3~3.4重量%であることがより好ましく、2.5~3.3重量%であることが更に好ましい。粘結剤組成物中の窒素含有量を上記範囲内に調整するには、粘結剤組成物中の窒素含有化合物の含有量を調整すればよい。窒素含有化合物としては、尿素、メラミン等の窒素含有成分とフルフリルアルコールとの縮合物を含むフラン樹脂が好ましい。粘結剤組成物中の窒素含有量は、ケルダール法により定量することが出来る。更には、尿素、尿素樹脂、フルフリルアルコール・尿素樹脂(尿素変性樹脂)、及びフルフリルアルコール・尿素ホルムアルデヒド樹脂由来の窒素含有量は、尿素由来のカルボニル基(C=O基)を<sup>13</sup>C-NMRで定量することで求めることも出来る。

【0022】

<フェノール樹脂>

本発明の粘結剤組成物は、鋳型の硬化速度を速める観点、抜型時の鋳型の柔軟性を向上させることで鋳型の割れを防ぐ観点、及び最終的な鋳型強度を向上させることができる観点から、重量平均分子量6000~50000のフェノール樹脂を含有する。フェノール樹脂の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算で得られる。重量平均分子量の具体的な測定方法の一

10

20

30

40

50

例は、後述する実施例において説明する。なお、本発明の粘結剤組成物に含有されるフェノール樹脂には、フラン環を含むフェノール樹脂は含まれない。

【0023】

フェノール樹脂の重量平均分子量は、鑄型の柔軟性や鑄型強度の観点から、7000以上であることが好ましく、8000以上であることがより好ましい。また、フラン樹脂への溶解性の観点から、フェノール樹脂の重量平均分子量は、40000以下であることが好ましく、35000以下であることがより好ましく、20000以下であることが更に好ましい。上記観点を総合すると、フェノール樹脂の重量平均分子量は、6000~40000であることが好ましく、7000~35000であることがより好ましく、8000~20000であることが更に好ましい。

10

【0024】

上記フェノール樹脂としては、重量平均分子量が6000~50000である限り特に限定されないが、鑄型の柔軟性や鑄型強度の観点から、ベンゼン環に結合したヒドロキシメチル基を有するフェノール樹脂が好ましい。同様の観点から、ベンゼン環1個当りの上記ヒドロキシメチル基の数が、0.05~0.20個であるフェノール樹脂が好ましく、0.06~0.17個であるフェノール樹脂がより好ましく、0.07~0.15個であるフェノール樹脂が更に好ましい。

【0025】

ベンゼン環1個当りの上記ヒドロキシメチル基の数が0.05~0.20個であるフェノール樹脂としては、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物からなる微粒子状のフェノール樹脂であって、特開平6-298888号公報に記載の<sup>1</sup>H-NMRによる測定に基づく、1)フェノール核当量が110~130、2)ベンゼン環1個当たりのメチレン結合の数が0.9~1.2個、という特徴を有するフェノール樹脂が挙げられる。

20

【0026】

上述したヒドロキシメチル基の数、フェノール核当量、及びメチレン結合の数は、以下に示す方法により測定できる。まず、フェノール樹脂をピリジン/無水酢酸にてアセチル化して得られた試料の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから、下記式に従ってM<sub>1</sub>~M<sub>5</sub>を求める。

【0027】

$$M_1 = S_1 / 3 - S_4 / 2$$

$$M_2 = S_2 / 2$$

$$M_3 = S_3 / 4$$

$$M_4 = S_4 / 2 - S_5 / 2$$

$$M_5 = S_5 / 2$$

[式中、S<sub>1</sub>は 値が1.80~2.50ppmのピーク面積(COCH<sub>3</sub>に帰属)、S<sub>2</sub>は 値が3.00~4.10ppmのピーク面積(PhCH<sub>2</sub>Phに帰属)、S<sub>3</sub>は 値が4.10~4.65ppmのピーク面積(PhCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Phに帰属)、S<sub>4</sub>は 値が4.65~5.07ppmのピーク面積(PhCH<sub>2</sub>OAc、PhCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OAcに帰属)、S<sub>5</sub>は 値が5.07~5.40ppmのピーク面積(PhCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OAcに帰属)]

40

【0028】

上記の値から下記式を用いてヒドロキシメチル基の数、フェノール核当量及びメチレン結合の数を求める。

$$\text{ヒドロキシメチル基の数} = M_4 / M_1$$

$$\text{フェノール核当量} = (M_1 \times 94 + M_2 \times 12 + M_3 \times 42 + M_4 \times 30 + M_5 \times 60) / M_1$$

$$\text{メチレン結合の数} = M_2 / M_1$$

【0029】

上記のような構造的特徴を有する特殊フェノール樹脂としては、例えば、特公昭62-30210号公報、特公昭62-30211号公報、及び特開平6-298888号公報

50

にて開示されているように、反応系内の温度を所定温度以下に保った状態において、フェノール類を、塩酸と過剰のホルムアルデヒドを含む塩酸 - ホルムアルデヒド浴に接触させることにより得られる微粒子状フェノール樹脂が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

上記の特殊フェノール樹脂を製造するための具体的な方法としては、以下に示す方法が挙げられる。すなわち、塩酸濃度が 5 ~ 28 重量%、ホルムアルデヒド濃度が 3 ~ 25 重量%で、且つ塩酸とホルムアルデヒドの合計濃度が 15 ~ 40 重量%である塩酸 - ホルムアルデヒド浴に、フェノール類を接触させ、且つこの接触の間、反応系内の温度を 45 以下に維持する方法により、上記のような構造的特徴を有する特殊フェノール樹脂を得ることができる。上記接触の際、塩酸 - ホルムアルデヒド浴の重量 (WH) / フェノール類の重量 (WP) が、少なくとも 8 以上になるように維持することが好ましい。特に、重量平均分子量 6000 ~ 50000 のフェノール樹脂を得るには、上記 WH / WP が 8 ~ 50 であることが好ましく、10 ~ 30 であることがより好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

粘結剤組成物中のフェノール樹脂の含有量は、鑄型の硬化速度を速める観点、抜型時の鑄型の柔軟性を向上させることで鑄型の割れを防ぐ観点、及び最終的な鑄型強度を向上させることができる観点から、3 重量%以上であることが好ましく、4 重量%以上であることがより好ましい。また、最終的な鑄型強度を向上させることができる観点から、粘結剤組成物中のフェノール樹脂の含有量は、10 重量%以下であることが好ましく、8 重量%以下であることがより好ましく、6 重量%以下であることが更に好ましい。上記観点を総合すると、粘結剤組成物中のフェノール樹脂の含有量は、3 ~ 10 重量%であることが好ましく、4 ~ 8 重量%であることがより好ましく、4 ~ 6 重量%であることが更に好ましい。

20

【 0 0 3 2 】

前記フラン樹脂と前記フェノール樹脂との重量比は、鑄型強度と経済性の観点から、フラン樹脂 / フェノール樹脂 = 8 ~ 33 が好ましく、11 ~ 24 がより好ましく、15 ~ 24 が更に好ましい。

【 0 0 3 3 】

粘結剤組成物中の前記フラン樹脂と前記フェノール樹脂の合計含有量は、鑄型の硬化速度を速め、最終的な鑄型強度を向上させる観点から、60 ~ 99.9 重量%が好ましく、70 ~ 99.9 重量%がより好ましく、85 ~ 99.9 重量%が更に好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

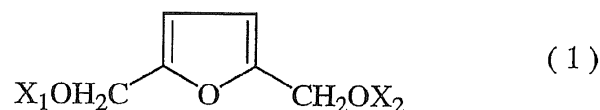
< 硬化促進剤 >

本発明の粘結剤組成物中には、可使時間を長くし且つ抜型時間を短くする観点、鑄型の割れを防ぐ観点、及び最終的な鑄型強度を向上させる観点から、硬化促進剤が含まれていてもよい。硬化促進剤としては、最終的な鑄型強度を向上させる観点から、下記一般式 (1) で表される化合物 (以下、硬化促進剤 (1) という)、フェノール誘導体、及び芳香族ジアルデヒドからなる群より選ばれる 1 種以上が好ましい。

【 0 0 3 5 】

【 化 1 】

40



〔 式中、 $X_1$  及び  $X_2$  は、それぞれ水素原子、 $CH_3$  又は  $C_2H_5$  の何れかを表す。 〕

【 0 0 3 6 】

硬化促進剤 (1) としては、2, 5 - ビスヒドロキシメチルフラン、2, 5 - ビスメトキシメチルフラン、2, 5 - ビスエトキシメチルフラン、2 - ヒドロキシメチル - 5 - メトキシメチルフラン、2 - ヒドロキシメチル - 5 - エトキシメチルフラン、2 - メトキシメチル - 5 - エトキシメチルフランが挙げられる。中でも、最終的な鑄型強度を向上させ

50

る観点から、2,5-ビスヒドロキシメチルフランを使用するのが好ましい。粘結剤組成物中の硬化促進剤(1)の含有量は、硬化促進剤(1)のフラン樹脂への溶解性の観点、及び最終的な鑄型強度を向上させる観点から、0.5~63重量%であることが好ましく、1.8~50重量%であることがより好ましく、2.5~50重量%であることが更に好ましく、3.0~40重量%であることが更に好ましい。

#### 【0037】

フェノール誘導体としては、例えばレゾルシン、クレゾール、ヒドロキノン、フロログルシノール、メチレンビスフェノール等が挙げられる。なかでも、最終的な鑄型強度を向上させる観点から、レゾルシン、フロログルシノールが好ましい。粘結剤組成物中の上記フェノール誘導体の含有量は、フェノール誘導体のフラン樹脂への溶解性の観点及び、最終的な鑄型強度を向上させる観点から、1.5~25重量%であることが好ましく、2.0~15重量%であることがより好ましく、3.0~10重量%であることが更に好ましい。

10

#### 【0038】

芳香族ジアルデヒドとしては、テレフタルアルデヒド、フタルアルデヒド及びイソフタルアルデヒド等、並びにそれらの誘導体等が挙げられる。それらの誘導体とは、基本骨格としての2つのホルミル基を有する芳香族化合物の芳香環にアルキル基等の置換基を有する化合物等を意味する。可使時間を長くし且つ抜型時間を短くする観点、及び鑄型の割れを防ぐ観点から、テレフタルアルデヒド及びテレフタルアルデヒドの誘導体が好ましく、テレフタルアルデヒドがより好ましい。粘結剤組成物中の芳香族ジアルデヒドの含有量は、可使時間を長くし且つ抜型時間を短くする観点、芳香族ジアルデヒドをフラン樹脂に十分に溶解させる観点、及び芳香族ジアルデヒド自体の臭気を抑制する観点から、好ましくは0.1~15重量%であり、より好ましくは0.5~10重量%であり、更に好ましくは1~5重量%である。

20

#### 【0039】

##### <水分>

本発明の粘結剤組成物中には、さらに水分が含まれてもよい。例えば、フルフリルアルコールとアルデヒド類の縮合物などの各種縮合物を合成する場合、水溶液状の原料を使用したり縮合水が生成したりするため、縮合物は、通常、水分との混合物の形態で得られるが、このような縮合物を粘結剤組成物に使用するにあたり、合成過程に由来するこれらの水分をあえて除去する必要はない。また、粘結剤組成物を取扱いやすい粘度に調整する目的などで、水分をさらに添加してもよい。ただし、水分が過剰になると、フラン樹脂の硬化反応が阻害されるおそれがあるため、粘結剤組成物中の水分含有量は0.5~30重量%の範囲とすることが好ましく、粘結剤組成物を扱いやすくする観点と硬化反応速度を維持する観点から1~10重量%の範囲がより好ましく、3~7重量%の範囲が更に好ましい。また、可使時間を長くし且つ抜型時間を短くする観点、及び最終的な鑄型強度を向上させる観点から、10重量%以下とすることが好ましく、7重量%以下とすることがより好ましく、4重量%以下とすることが更に好ましい。

30

#### 【0040】

##### <その他の添加剤>

また、粘結剤組成物中には、さらにシランカップリング剤等の添加剤が含まれていてもよい。例えばシランカップリング剤が含まれていると、最終的な鑄型強度を向上させることができるため好ましい。シランカップリング剤としては、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランや、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、ウレイドシラン、メルカプトシラン、スルフィドシラン、メタクリロキシシラン、アクリロキシシランなどが用いられる。好ましくは、アミノシラン、エポキシシラン、ウ

40

50

レイドシランである。シランカップリング剤の粘結剤組成物中の含有量は、最終的な鋳型強度の観点から、0.01~0.5重量%であることが好ましく、0.05~0.3重量%であることがより好ましい。

#### 【0041】

本発明の粘結剤組成物は、耐火性粒子、鋳造型用粘結剤組成物及び硬化剤を含む混合物を硬化させる工程を有する鋳型の製造方法に好適である。即ち、本発明の鋳型の製造方法は、鋳造型用粘結剤組成物として上記本発明の粘結剤組成物を使用する鋳型の製造方法である。

#### 【0042】

本発明の鋳型の製造方法では、従来の鋳型の製造方法のプロセスをそのまま利用して鋳型を製造することができる。例えば、上記本発明の粘結剤組成物と、この粘結剤組成物を硬化させる硬化剤とを耐火性粒子に加え、これらをバッチミキサーや連続ミキサーなどで混練することによって、上記混合物（混練砂）を得ることができる。本発明の鋳型の製造方法では、可使時間を確保する観点から、耐火性粒子に硬化剤を添加した後に本発明の粘結剤組成物を添加することが好ましい。

#### 【0043】

耐火性粒子としては、ケイ砂、クロマイト砂、ジルコン砂、オリビン砂、アルミナ砂、ムライト砂、合成ムライト砂等の従来公知のものを使用でき、また、使用済みの耐火性粒子を回収したものや再生処理したものなども使用できる。

#### 【0044】

硬化剤としては、キシレンスルホン酸（特に、m-キシレンスルホン酸）やトルエンスルホン酸（特に、p-トルエンスルホン酸）等のスルホン酸系化合物、リン酸系化合物、硫酸等を含む酸性水溶液など、従来公知のものを1種以上使用できる。更に、硬化剤中にアルコール類、エーテルアルコール類及びエステル類よりなる群から選ばれる1種以上の溶剤や、カルボン酸類を含有させることができる。これらの中でも、最終的な鋳型強度の向上を図る観点から、アルコール類、エーテルアルコール類が好ましく、エーテルアルコール類がより好ましい。また、上記溶剤やカルボン酸類を含有させると、硬化剤中の水分量が低減されるため、最終的な鋳型強度が更に向上する。前記溶剤や前記カルボン酸類の硬化剤中の含有量は、最終的な鋳型強度向上の観点から、5~50重量%であることが好ましく、10~40重量%であることがより好ましい。また、硬化剤の粘度を低減させる観点からは、メタノールやエタノールを含有させることが好ましい。

#### 【0045】

最終的な鋳型強度の向上を図る観点から、前記アルコール類としては、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ベンジルアルコールが好ましく、エーテルアルコール類としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルが好ましく、エステル類としては、酢酸ブチル、安息香酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートが好ましい。カルボン酸類としては、最終的な鋳型強度向上及び臭気低減の観点から、水酸基を持つカルボン酸が好ましく、乳酸、クエン酸、リンゴ酸がより好ましい。

#### 【0046】

混練砂における耐火性粒子と粘結剤組成物と硬化剤との比率は適宜設定できるが、耐火性粒子100重量部に対して、粘結剤組成物が0.5~1.5重量部で、硬化剤が0.07~1重量部の範囲が好ましい。このような比率であると、十分な強度の鋳型が得られやすい。更に、硬化剤の含有量は、鋳型に含まれる水分量を極力少なくする観点と、ミキサーでの混合効率の観点から、粘結剤組成物中のフラン樹脂100重量部に対して10~40重量部であることが好ましく、15~35重量部であることがより好ましく、18~2

10

20

30

40

50

5 重量部であることが更に好ましい。

【実施例】

【0047】

以下、本発明を具体的に示す実施例等について説明する。なお、実施例等における評価項目は下記のようにして測定を行った。

【0048】

<フェノール樹脂の重量平均分子量>

東ソー株式会社製ゲル濾過クロマトグラフSC-8020シリーズ・ビルドアップシステム(カラム:G2000HXL+G4000HXL、検出器:UV254nm、キャリア:テトラヒドロフラン1mL/分、カラム温度:38 )を用い、標準ポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。

10

【0049】

<粘結剤組成物の窒素含有量>

JIS M 8813に示されるケルダール法にて測定を行った。

【0050】

<圧縮強度>

混練直後の混練砂を直径50mm、高さ50mmの円柱形状のテストピース枠に充填した。充填後5時間経過した時に抜型を行い、25%RHの条件下で30分間及び24時間放置した後、JIS Z 2604-1976に記載された方法で、圧縮強度(MPa)を測定し、得られた測定値をそれぞれ30分後の圧縮強度及び24時間後の圧縮強度とした。

20

【0051】

<抜型時間>

混練直後の混練砂を直径50mm、高さ50mmの円柱形状のテストピース枠に充填し、25%RHの条件下で所定時間放置した後、抜型し、JIS Z 2604-1976に記載された方法で、圧縮強度(MPa)を測定し、得られた測定値が放置後はじめて0.8MPaに到達したときの充填直後からの放置時間を抜型時間とした。

【0052】

<抜型時の鑄型の柔軟性(抜型時の最大点変位)>

混練直後の混練砂を長さ150mm、幅22mm、高さ22mmの直方体状のテストピース枠に充填し、25%RHの条件下で放置し、上述した抜型時間経過後に抜型した後、JIS K 6910に基づいて、3点曲げ抗折強度(ヘッドスピード:2mm/分、支点間距離120mm)を測定し、その最大点強度に達するまでの直方体状テストピースの撓みを表す最大点変位(mm)を測定した。最大点変位が大きい程、鑄型の柔軟性が高いことを示す。

30

【0053】

<鑄型割れ>

図1(a)~(c)に示す木型に混練直後の混練砂を充填し、25%RHの条件下で放置し、上述した抜型時間経過時に抜型し、25%RHの条件下で24時間放置した後、鑄型のネック部の割れの程度を目視にて確認し、以下の基準で評価した。

40

a:ネック部に全くひび割れが入っていない。

b:ネック部の一部にひび割れが見られるが、全周までは入っていない。

c:ネック部の全周にひび割れが見られ、鑄型が破断している。

【0054】

(実施例1~3及び比較例1~2)

25%RHの条件下で、フラン再生砂100重量部に対し、硬化剤〔花王クエーカー社製カオライトナー硬化剤TK-3と、花王クエーカー社製カオライトナー硬化剤F-9との混合物(重量比はTK-3/F-9=23/17)〕0.36重量部を添加し、次いで表1に示す粘結剤組成物0.90重量部を添加し、これらを混合して混練砂を得た。上記フラン再生砂としては、空气中、1000で1時間加熱したとき

50

の重量減少率（LOI）が1.4重量%のものを用いた。

【0055】

上記実施例及び比較例で得られた混練砂について、圧縮強度及び最大点変位を測定し、また、鑄型割れの有無を評価した。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	粘結剤組成物							24時間後の 圧縮強度 (MPa)	抜型時間 (分)	抜型時の最 大点変位 (mm)	鑄型割れ
	フラン樹脂 (重量%)	シランカップ リング剤 (重量%)	フェノール樹脂			窒素 含有量 (重量%)					
			種類	重量平均 分子量	含有量 (重量%)						
実施例1	96.9	0.1	フェノール樹脂1	10000	3	2.7	0.6	34	1.8	a	
実施例2	94.9	0.1	フェノール樹脂1	10000	5	2.7	0.7	32	2.0	a	
実施例3	89.9	0.1	フェノール樹脂1	10000	10	2.7	1.1	25	2.5	a	
比較例1	99.9	0.1	なし	-	-	2.7	0.2	45	1.5	a	
比較例2	94.9	0.1	フェノール樹脂2	2700	5	2.7	0.6	34	1.1	c	

フラン樹脂：フルフリルアルコール・尿素ホルムアルデヒド樹脂[フルフリルアルコール／ホルムアルデヒド／尿素＝5.40/1.75/1.00(モル比)]  
シランカップリング剤：KBM-602(信越化学工業社製)  
フェノール樹脂1：ペルパールS890(エア・ウオーター社製球状フェノール樹脂、ベンゼン環1個当たりのヒドロキシメチル基の数は0.10個)  
フェノール樹脂2：AVライトレジンSP610(旭有機材工業社製フェノール樹脂)

10

20

30

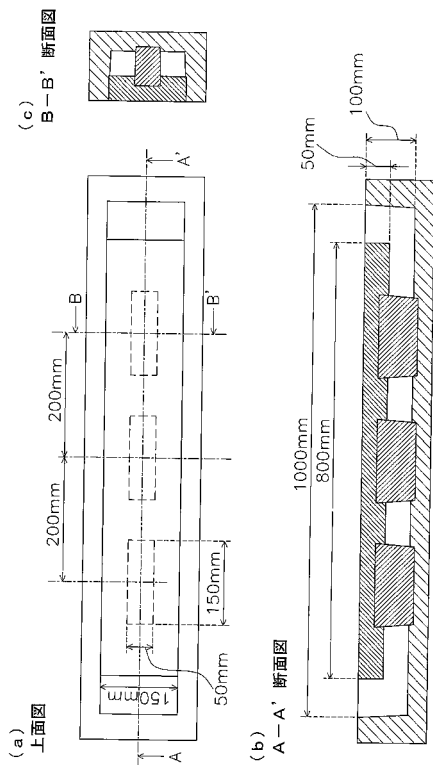
40

50

【 0 0 5 7 】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 3 は、何れの評価項目についても良好な結果が得られた。一方、比較例 1 ~ 2 は、少なくとも 1 つの評価項目について、実施例 1 ~ 3 に比べて明らかに劣る結果であった。この結果から、本発明によれば、鑄型の硬化速度を速めることができる上、抜型時の鑄型の柔軟性を向上させることで鑄型の割れを防ぐことができ、かつ最終的な鑄型強度を向上させることができる鑄造型用粘結剤組成物を提供できることが確認された。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

審査官 長谷部 智寿

(56)参考文献 国際公開第2009/141158(WO, A1)  
特開2007-002222(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B22C 1/00 - 1/26