

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5250301号  
(P5250301)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>B 2 2 C</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 C	1/10	E
<b>B 2 2 C</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 C	1/00	B
<b>B 2 2 C</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 C	1/22	C
<b>B 2 2 C</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 C	9/02	1 0 3 D

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-118942 (P2008-118942)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成20年4月30日(2008.4.30)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2009-269039 (P2009-269039A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成21年11月19日(2009.11.19)		〇号
審査請求日	平成23年3月4日(2011.3.4)	(74) 代理人	100087642
			弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845
			弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408
			弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	松尾 俊樹
			愛知県豊橋市明海町4-51 花王株式会社 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】

再生鋳物砂を用いて鋳型を製造する工程を含む鋳型の製造方法であって、再生鋳物砂が、(1)造粒焼成法により得られた鋳物砂と、(2)酸硬化性樹脂を含有する結合剤と、(3)メタンスルホン酸を含有し硫酸含有量が5重量%以下である硬化剤とを用いて製造された鋳型から得られるものである、鋳型の製造方法。

【請求項2】

前記硬化剤が、更に他の有機スルホン酸を含有する請求項1記載の鋳型の製造方法。

【請求項3】

他の有機スルホン酸が、キシレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、及びエチルベンゼンスルホン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の鋳型の製造方法。

【請求項4】

前記硬化剤が、メタンスルホン酸を5~100重量%含有する請求項1~3の何れか1項記載の鋳型の製造方法。

【請求項5】

前記結合剤が、酸硬化性樹脂として酸硬化性フラン樹脂を含有し、更に、ポリフェノール化合物を含有する、請求項1~4の何れか1項記載の鋳型の製造方法。

【請求項6】

造粒焼成法により得られた鋳物砂を、鋳型の製造及び該鋳型からの再生鋳物砂の製造に

10

20

繰り返して用いる方法であって、前記鑄型を(1)造粒焼成法により得られた鑄物砂と、(2)酸硬化性樹脂を含有する結合剤と、(3)メタンスルホン酸を含有し硫酸含有量が5重量%以下である硬化剤とを用いて製造する、鑄物砂の繰り返し使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、再生鑄物砂を用いた鑄型の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鑄型の成型に用いられる鑄物砂(耐火性粒状材料)に多く用いられてきた珪砂、ジルコ  
ン砂、クロマイト砂、オリピン砂等の欠点を補う目的で、近年、人工的に製造された鑄物  
砂の使用が検討されている。

10

【0003】

特許文献1においては、大物や複雑な鑄型を成型する際に、混練砂が硬化し始めるま  
での時間が長くなるよう調整し成型した場合、即ちいわゆる可使時間が長い場合において、  
鑄型強度が低下する課題に対して、硬化剤にリン酸及び有機スルホン酸を必須成分とし、  
リン酸の含有量が10~85重量%及び有機スルホン酸の含有量が5~70重量%である  
鑄型成型用組成物が開示されている。

【0004】

また、特許文献2には、フラン系樹脂と、酸硬化剤としてメタンスルホン酸とを用いた  
鑄型用結合剤被覆砂粒が記載されている。

20

【特許文献1】特開平9-47840号公報

【特許文献2】特開平9-234540号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般に鑄物砂は繰り返し再生利用されるが、鑄物砂のなかでも造粒焼成法により得られた  
鑄物砂は、酸硬化性樹脂と硬化剤を用いて鑄型を製造する場合、鑄型の硬化速度が低下す  
る課題があった。特に再生鑄物砂の残存樹脂分を少なく管理するために強い再生処理を行  
う場合や、鑄型と鑄物の重量比〔鑄型/熔湯(重量比)〕であるサンドメタル比が低い場  
合などには、この課題が顕著に現れる。この課題は、再生鑄物砂を得る鑄型に用いた硬化  
剤と同じものを、再生鑄物砂から鑄型を得る際に用いても解消しない。また、特許文献1  
、2は、造粒焼成法により得られた鑄物砂から得た再生鑄物砂についての問題に言及して  
いない。

30

【0006】

本発明は、造粒焼成法により得られた鑄物砂の再生鑄物砂を用いて鑄型を製造するにあ  
たり、硬化速度の低下を抑制できる製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、再生鑄物砂を用いて鑄型を製造する工程を含む鑄型の製造方法であって、再  
生鑄物砂が、(1)造粒焼成法により得られた鑄物砂と、(2)酸硬化性樹脂を含有する  
結合剤と、(3)メタンスルホン酸を含有し硫酸含有量が5重量%以下である硬化剤とを  
用いて製造された鑄型から得られるものである、鑄型の製造方法に関する。

40

【0008】

また、本発明は、造粒焼成法により得られた鑄物砂を、鑄型の製造及び該鑄型からの再  
生鑄物砂の製造に繰り返して用いる方法であって、前記鑄型を(1)造粒焼成法により得  
られた鑄物砂と、(2)酸硬化性樹脂を含有する結合剤と、(3)メタンスルホン酸を含  
有し硫酸含有量が5重量%以下である硬化剤とを用いて製造する、鑄物砂の繰り返し使用  
方法に関する。

【発明の効果】

50

## 【0009】

本発明によれば、造粒焼成法により得られた鋳物砂を用いた鋳型から得た再生鋳物砂を使用して鋳型を製造する際の硬化速度の低下を抑制でき、良好な鋳型強度、なかでも初期の鋳型強度を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明は、再生鋳物砂、酸硬化性樹脂を含有する結合剤（Ⅰ）、及び硬化剤（Ⅰ）を用いた鋳型の製造方法であって、

前記再生鋳物砂が、造粒焼成法により得られた鋳物砂（A）と酸硬化性樹脂を含有する結合剤（Ⅱ）と硬化剤（Ⅱ）とを用いて製造した鋳型から得られた再生鋳物砂であり、

前記硬化剤（Ⅱ）が、メタンスルホン酸を含有し、且つ該硬化剤中の硫酸含有量が5重量%以下である、

鋳型の製造方法として実施できる。従って、以下、この態様に基づいて説明する。

## 【0011】

本発明に用いられる前記再生鋳物砂は、造粒焼成法により得られた鋳物砂（A）と酸硬化性樹脂からなる結合剤（Ⅱ）と硬化剤（Ⅱ）とを用いて製造した鋳型から得られた再生鋳物砂である。ここで、硬化剤（Ⅱ）は、メタンスルホン酸を含有し、且つ該硬化剤中の硫酸含有量が5重量%以下のものである。硬化剤（Ⅱ）はリン酸含有量が5重量%以下のものが好ましい。硬化剤（Ⅱ）について、硫酸とは $H_2SO_4$ なる化学式で表される物質をいい、リン酸とは五酸化二燐が水和してできる酸の総称であり、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、リン酸、二リン酸、三リン酸、四リン酸等が挙げられる。

## 【0012】

硬化剤（Ⅱ）は、メタンスルホン酸を含有する。硬化剤（Ⅱ）中、メタンスルホン酸の含有量は5～100重量%、更に10～90重量%、より更に20～70重量%が好ましい。

## 【0013】

また、硬化剤（Ⅱ）は、メタンスルホン酸のほかに、他の有機スルホン酸を含有することができる。他の有機スルホン酸としては、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸等のアルカン若しくはアリールスルホン酸、フェノールスルホン酸などが挙げられるが、鋳型強度、コストなどの観点から、キシレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、及びエチルベンゼンスルホン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、キシレンスルホン酸及びトルエンスルホン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

## 【0014】

他の有機スルホン酸は、製造時に生成する異性体を含んでいても差し支えない。例えば、キシレンスルホン酸を例に挙げると、m-キシレン-4-スルホン酸、m-キシレン-2-スルホン酸、o-キシレン-4-スルホン酸、o-キシレン-2-スルホン酸、p-キシレン-2-スルホン酸や、不純物としてm-キシレン-2,4-ジスルホン酸やm-キシレン-2,6-ジスルホン酸などのジスルホン酸などが含まれていても良い。

## 【0015】

硬化剤（Ⅱ）中のその他の有機スルホン酸の含有量は0～95重量%、更に0～80重量%、より更に0～75重量%が好ましい。

## 【0016】

硬化剤（Ⅰ）及び硬化剤（Ⅱ）中の硫酸、スルホン酸及びリン酸の含有量は、電位差滴定、元素分析及び/又はNMRにより同定することができる。

## 【0017】

また、硬化剤（Ⅱ）は、メタンスルホン酸、更に他の有機スルホン酸以外の硫酸やリン酸などの硬化剤を併用することができるが、再生鋳物砂使用における鋳型の硬化速度維持及び強度向上の観点から、硬化剤（Ⅱ）中の硫酸の含有量が5重量%以下であり、1重量%以下が好ましく、実質的に0重量%が更に好ましい。また、同様な観点から、硬化剤（

II) 中のリン酸の含有量は、5重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましく、実質的に0重量%が更に好ましい。「実質的に」とは、不純物程度の量は含有してもよいことを意味する。

【0018】

硬化剤(II)には、メタンスルホン酸、更に他の有機スルホン酸及び硫酸以外に由来する硫黄(S)元素を含有する場合があるが、再生鋳物砂使用における鋳型の硬化速度維持及び強度向上の観点から、硬化剤(II)中に含まれる全S元素量に占める有機スルホン酸由来のS元素量の割合は80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、実質的に100重量%がより好ましい。且つ、同様な観点から、硬化剤(II)中の全S元素量に占める硫酸由来のS元素量の割合は10重量%以下が好ましく、6重量%以下がより好ましく、実質的に0重量%が更に好ましい。また、硬化剤(II)中に含まれるリン(P)元素量は、1重量%以下が好ましく、実質的に0重量%がより好ましい。「実質的に」とは、不純物程度の量は含有してもよいことを意味する。

10

【0019】

硬化剤(II)には、メタンスルホン酸及び他の有機スルホン酸以外の、公知の酸性物質を加えて使用してもよい。酸性物質としては、例えば、カルボン酸等の有機酸、硝酸等の無機酸などの1種又は2種以上の混合物を含有しても良いが、硫酸、更に好ましくはリン酸の量は制限される。

【0020】

硬化剤(II)は、その他に水若しくはアルコール等の希釈溶媒を含有していてもよい。希釈溶媒に使用される溶媒としては、コスト等の観点から、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが好ましい。

20

【0021】

本発明では、メタンスルホン酸を含有し、且つ硫酸量を低減した特定の硬化剤(II)を用いて製造した鋳型からの再生鋳物砂を用いることで、造粒焼成法により得られた鋳物砂(A)の再生鋳物砂において、再生時の硬化速度の低下を抑制できる。その理由については、詳細は不明であるが、硫酸の場合、鋳造時の熱により造粒焼成法により得られた鋳物砂中の $Al_2O_3$ 成分等と反応し、何らかの硬化阻害物質が生成し、これが次の再生鋳物砂による造型に影響を及ぼしているものと推察している。一方、メタンスルホン酸の場合、このような硬化阻害物質はほとんど生成されないため、再生時の硬化速度の低下が防止されるものと推察している。

30

【0022】

また、硬化剤(II)は、酸硬化性樹脂を含有する結合剤(II)と共に用いられる。酸硬化性樹脂としては、酸硬化性フラン樹脂、酸硬化性フェノール樹脂が挙げられる。酸硬化性フラン樹脂としては、従来公知の樹脂が用いられ、これを単独で又は混合して結合剤として使用する。酸硬化性フラン樹脂の具体例としては、フルフリルアルコール、フルフリルアルコールポリマーやフルフリルアルコール・アルデヒド類重縮合物が使用される。更に、フェノール類・アルデヒド類重縮合物、メラミン・アルデヒド類重縮合物、尿素・アルデヒド類重縮合物等のフルフリルアルコールとの混合物又は共縮合物が使用される。また、これらの重縮合物のうち、2種以上を更に共縮合させたものも、酸硬化性フラン樹脂として使用することができる。フルフリルアルコール等と重縮合されるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、グリオキザール、フルフラール等の従来公知のアルデヒド化合物を使用することができる。また、フェノール類・アルデヒド類重縮合物を使用する場合、フェノール類としては、フェノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の公知のフェノール化合物を単独で又は混合して用いることができる。また、公知の変性剤とともに使用してもよい。

40

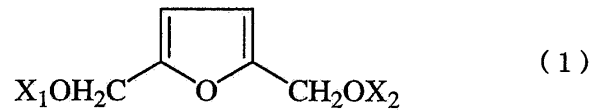
【0023】

結合剤(II)が、酸硬化性樹脂として酸硬化性フラン樹脂を含有する場合、鋳型強度を更に向上させる点から、下記の一般式(1)で示される化合物の1種又は2種以上を含有することが好ましい。

50

【 0 0 2 4 】

【 化 1 】



(式中、 $X_1$  及び  $X_2$  は、水素原子、 $CH_3$  又は  $C_2H_5$  のいずれかを表す。)

10

【 0 0 2 5 】

一般式(1)の化合物としては、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、これらは単独で又は混合して使用される。特に、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。

【 0 0 2 6 】

一般式(1)で示される化合物の結合剤(II)中の含有量は、例えば0.5~63.0重量%、好ましくは1.8~50.0重量%、より好ましくは2.5~50.0重量%、更に好ましくは5.0~40.0重量%、より更に好ましくは7.0~40.0重量%である。一般式(1)で示される化合物の量が0.5重量%以上であると、一般式(1)で示された化合物を含有させたことによる鑄型強度の向上効果が得られやすく、また、63.0重量%以下であると、一般式(1)で示される化合物が酸硬化性樹脂中に速やかに溶解し、結合剤中に沈澱が発生することを防止しやすい。

20

【 0 0 2 7 】

また、結合剤(II)が、酸硬化性樹脂として酸硬化性フラン樹脂を含有する場合、硬化速度向上の点から、ポリフェノール化合物を含有することが好ましい。ポリフェノール化合物としては、合成又は天然のポリフェノール化合物を使用することができる。例えば、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール及びフロログルシノール等の合成品並びにこれらから誘導される骨格を有する合成ポリフェノール化合物や、タンニン、リグニン及びカテキン等の天然ポリフェノール化合物並びにこれらから誘導される骨格を有する合成ポリフェノール化合物等が挙げられる。また、ポリフェノール化合物の結合剤(II)中の含有量は、好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは0.1~20重量%、更に好ましくは3~10重量%である。ポリフェノール化合物の含有量がこの範囲であると、酸硬化性樹脂中にポリフェノール化合物が沈殿を生じることなく良好に溶解するため好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

更に、結合剤(II)を用いて鑄型を製造する際には、鑄型強度をより向上させる目的でシランカップリング剤を加えてもよい。シランカップリング剤としては、例えば - (2-アミノ)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを使用することができる。なお、シランカップリング剤を、混練砂中に添加するには、結合剤(II)中や、硬化剤(II)中にシランカップリング剤を添加して、結合剤(II)や硬化剤(II)を鑄物砂(A)に添加混練してもよく、鑄物砂(A)にシランカップリング剤を直接添加混練してもよい。

40

【 0 0 2 9 】

本発明に用いられる鑄物砂(A)の平均粒径(mm)は、成型時のバインダーの使用量の低減(再生効率の向上)や鑄型強度の観点から、0.05~1.5mmが好適である。鑄物砂の再生効率を高める観点から、0.75~1.5mmが好ましく、一方、鑄型強度を高める観点から、0.05~1.0mmが好ましい。再生効率と鑄型強度の両者を高め

50

る観点から、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mm}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 0.35 \text{ mm}$ が更に好ましい。

#### 【0030】

前記平均粒径は以下のようにして求めることができる。すなわち、鋳物砂粒子の粒子投影断面からの球形度 = 1 の場合は直径 (mm) を測定し、一方、球形度 < 1 の場合はランダムに配向させた鋳物砂粒子の長軸径 (mm) と短軸径 (mm) を測定して (長軸径 + 短軸径) / 2 を求め、任意の 100 個の鋳物砂粒子につき、それぞれ得られた値を平均して平均粒径 (mm) とする。長軸径と短軸径は、以下のように定義される。粒子を平面上に安定させ、その粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最小となる粒子の幅を短軸径といい、一方、この平行線に直角な方向の 2 本の平行線で粒子をはさむときの距離を長軸径という。

10

#### 【0031】

なお、鋳物砂粒子の長軸径と短軸径は、光学顕微鏡又はデジタルスコープ (例えば、キーエンス社製、VH-8000 型) により該粒子の像 (写真) を得、得られた像を画像解析することにより求めることができる。

#### 【0032】

造粒焼成法により得られた鋳物砂 (A) は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする鋳物砂であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 20 ~ 100 重量%、更に 40 ~ 100 重量% 含有することが好ましく、本発明の効果が大きくなる観点から 60 重量% ~ 100 重量%、特に好ましくは 80 ~ 100 重量% 含有することが好ましい。また、砂の製造の容易さと得られた鋳型の熱膨張を低減させる観点から、 $\text{SiO}_2$  を含有することが好ましく、 $\text{SiO}_2$  を 40 ~ 5 重量%、更に 40 ~ 15 重量% 含有することが好ましい。

20

#### 【0033】

造粒焼成法により得られた鋳物砂 (A) としては、例えば特開昭 61-63333 号に示されるようなものが挙げられる。更に、市販品としては、例えば商品名「ナイガイセラピース 60 # 650」〔伊藤忠セラテック (株) 製〕などが挙げられる。

#### 【0034】

造粒焼成法による鋳物砂の製造方法の具体例として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 20 ~ 70 重量%、 $\text{SiO}_2$  が 80 ~ 30 重量% になるように泥漿を配合し、該泥漿をスプレードライヤーにより 350 ~ 450 で乾燥造粒し、その後これをロータリーキルンにて 1550 で焼結すること、などが挙げられる。

30

#### 【0035】

以上のような鋳物砂 (A) と、酸硬化性樹脂を含有する結合剤 (II) と、硬化剤 (II) とを用いて、鋳型を成型するには、常法に従って、例えば、まず鋳物砂 (A) 100 部 (重量基準、以下に同じ) に対し、硬化剤 (II) を 0.2 ~ 3 部混合し、次いで酸硬化性フラン樹脂 0.5 ~ 5 部相当量を含有する結合剤 (II) を混合して成型する。

#### 【0036】

鋳型から再生鋳物砂を得る方法は公知の方法に準じることができ、通常の機械的磨耗式あるいは焙焼式の再生方法が使用されるが、磨耗式で再生されたものは収率も高く、経済的に優れ好ましい。

40

#### 【0037】

再生鋳物砂は、鋳型の硬化速度維持及び強度向上の観点から、砂 1 g あたりの下記測定法によるアルミニウム元素の溶出量が、 $50 \mu\text{g}$  以下、更に  $40 \mu\text{g}$  以下であることが好ましい。

#### 【0038】

(アルミニウム元素の溶出量の測定方法)

再生鋳物砂 25.0 g をピーカーに秤取し、 $0.1 \text{ N} - \text{HCl}$  水溶液 50.0 ml を添加した後、マグネチックスターラーにて 15 分間攪拌する。5 分間静置後、上澄み液をろ紙を用いてろ過し、ろ液中のアルミニウム元素量を ICP 分析法 (誘導結合プラズマ発光分光分析法) により定量し、再生鋳物砂 1 g 当りの溶出量を算出する。

50

## 【0039】

また、このアルミニウム溶出量は、球状鋳物砂（A）の再生において、機械再生の強さ（処理段数、処理時間、再生機の回転数等）を調整すること、焙焼再生条件（温度、時間）や造型条件（サンドメタル比、硬化剤添加量）を変えることで調整できる。

## 【0040】

また、再生鋳物砂は、強熱減量分が3重量%以下、より2重量%以下、更に1重量%以下、より更に0.5重量%以下であることが好ましい。強熱減量分は、鋳物砂に残存する、吸着水分、層間水分のほかに熱分解する物質の質量変化割合を重量百分率で表したものであり、本発明では、日本鋳造技術協会規格：「JACT試験法 S-2」に規定される「鋳物砂の強熱減量試験法」に従って測定したものをいう。

10

## 【0041】

本発明では、上記のような特定の履歴をもつ再生鋳物砂と、酸硬化性樹脂を含有する結合剤（I）と、硬化剤（I）とを用いて鋳型を製造する。

## 【0042】

結合剤（I）は前記結合剤（II）と同じものでも異なるものでも使用でき、好ましい態様も結合剤（II）と同様である。結合剤（I）が酸硬化性樹脂として酸硬化性フラン樹脂を含有するものが好ましく、その場合、前記一般式（1）で示される化合物の1種又は2種以上、及びノ又はポリフェノール化合物を含有することが好ましい。また、硬化剤（I）は前記硬化剤（II）と同じものでも異なるものでも使用できるが、メタンスルホン酸を含有する硬化剤（II）を用いた再生鋳物砂を繰り返し使用する観点から、前記硬化剤（II）の好ましい態様を満たす硬化剤を使用するのが好ましい。

20

## 【0043】

再生鋳物砂と結合剤（I）と硬化剤（I）とを用いて、鋳型を製造するには、例えば、まず再生鋳物砂100部（重量基準、以下に同じ）に対し、硬化剤（I）を0.2～3部混合し、次いで酸硬化性フラン樹脂0.5～5部相当量を含有する結合剤（I）を混合して成型できる。また、以上により得られた混合砂を鋳型すべてに用いても良いし、必要とする部分だけに用いるのも良い。例えば、肌砂として使用し、裏砂には一般に使用されている珪砂からなるものを用いても良い。また、混合砂（鋳型成型用組成物）を鋳型の造型に際しては、例えば硬化を促進するための添加剤等の公知の添加剤を使用してもよい。

30

## 【0044】

以上のようにして混練砂を得た後、これを型枠に充填し、常温で所定時間放置しておけば、酸硬化性フラン樹脂が硬化して鋳型本体を得ることができる。

## 【0045】

本発明は、造粒焼成法により得られた鋳物砂から、造型、再生を繰り返して使用する際に、再生条件が同等である場合には、その由来となる鋳型が特定条件で製造されているものが、次回の新たな鋳型の製造における硬化速度の低下抑制に良い影響を及ぼすことを見いだしたものである。本発明は、造粒焼成法により得られた鋳物砂を、鋳型の製造及び該鋳型からの再生鋳物砂の製造に繰り返して用いる方法であって、前記鋳型を（1）造粒焼成法により得られた鋳物砂と、（2）酸硬化性樹脂を含有する結合剤と、（3）メタンスルホン酸を含有し硫酸含有量が5重量%以下である硬化剤とを用いて製造する、鋳物砂の繰り返し使用方法として実施できる。

40

## 【0046】

以上の説明は、本発明の好適な鋳型の製造方法に関するものであるが、その他の方法も適宜採用し得るものである。例えば、以上の説明においては、混練砂の作成、混練砂の充填及び結合剤の硬化は、常温（雰囲気温度）で行なうとしたが、加熱しながら行っても良い。本発明の鋳型の製造方法は、各種鋳型の製造において、汎用的に使用することのできるものである。

## 【実施例】

## 【0047】

実施例1

50

造粒焼成法により得られた鋳物砂（ナイガイセラビーズ60 #650、伊藤忠セラテック（株）製）100重量部に対し、硬化剤としてメタンスルホン酸33.9重量%の水溶液〔硬化剤（II）〕を0.6重量部加え、次いでフラン樹脂（カオーライトナーEF-5401、花王クエーカー（株）製）〔結合剤（II）〕を1.5重量部添加、混練して試験鋳型を作製し、サンドメタル比が2の鋳物を鋳造した。回収した砂をクラッシャーにて解砕して、回収砂とした。この回収砂を日本鋳造（株）製ハイブリッドサンドマスターHS M1115を用いて、回転数2600rpm、処理時間30分、処理量80kgにて、砂の機械再生を行い、再生鋳物砂を得た。得られた再生鋳物砂を用い、アルミニウム元素溶出量を測定し、また、25、55%RHの条件にて砂100重量部に対し、硬化剤としてp-トルエンスルホン酸61重量%の水溶液〔硬化剤（I）〕0.6重量部加え、次いでフラン樹脂（カオーライトナーEF-5401、花王クエーカー（株）製）〔結合剤（I）〕を1.5重量部添加、混練して直ちに直径50mm、高さ50mmの円筒形のテストピースを作製し、0.5時間後及び2.4時間後の圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

10

【0048】

## 実施例2

実施例1の回収砂を500にて1時間焙焼して、再生鋳物砂を得、実施例1記載と同じ方法にてアルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

【0049】

## 比較例1

硬化剤（II）として、硫酸32.7重量%の水溶液を用いた以外は、実施例1記載と同じ方法にて再生鋳物砂を得、アルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

20

【0050】

## 比較例2

比較例1の回収砂を500にて1時間焙焼して、再生鋳物砂を得た。得られた再生鋳物砂を用い、実施例1記載と同じ方法にてアルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

【0051】

## 実施例3

硬化剤（II）として、メタンスルホン酸9.5重量%及びキシレンスルホン酸47.8重量%の水溶液を用いた以外は、実施例1記載と同じ方法にて再生鋳物砂を得、アルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

30

【0052】

## 比較例3

硬化剤（II）として、硫酸9.4重量%及びキシレンスルホン酸47.8重量%の水溶液を用いた以外は、実施例1記載と同じ方法にて再生鋳物砂を得、アルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

【0053】

## 実施例4

造粒焼成法により得られた鋳物砂（ナイガイセラビーズ60 #650、伊藤忠セラテック（株）製）100重量部に対し、硬化剤（II）としてメタンスルホン酸33.9重量%の水溶液を0.75重量部加え、次いでフラン樹脂（カオーライトナーEF-5401、花王クエーカー（株）製）〔結合剤（II）〕を1.5重量部添加混練して試験鋳型を作製し、サンドメタル比が2の鋳物を鋳造した。回収した砂をクラッシャーにて解砕して、回収砂とした。この回収砂を実施例1と同様に日本鋳造（株）製ハイブリッドサンドマスターを用いて砂の機械再生を行い再生鋳物砂とした。更にその再生鋳物砂を用い、上記操作を5回繰り返し、5回目の再生鋳物砂を用い、実施例1記載と同じ方法にてアルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

40

【0054】

50



## 比較例 4

硬化剤 (II) として、硫酸 32.7 重量% の水溶液を用いた以外は、実施例 4 記載と同じ方法にて再生鋳物砂を得、アルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

## 実施例 5

結合剤 (II) として、ポリフェノール化合物 (株) コシウッドソリューションズ製、アカシアマンガウム GKA-100 のメタノール抽出物) 10 重量部及びフラン樹脂 (花王クエーカー (株) 製、カオライトナー EF-5401) 90 重量部からなる溶液を用いた以外は、実施例 1 記載の方法と同じ方法にて鋳物砂の機械再生を行い再生鋳物砂を得、アルミニウム元素溶出量及び硬化挙動を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 6 】

## 比較例 5

硬化剤 (II) として硫酸 32.7 重量% の水溶液を用いた以外は、実施例 5 記載と同じ方法にて再生鋳物砂を得、アルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

## 実施例 6

実施例 5 にて得られた再生鋳物砂を用い 25%、55% RH の条件にて砂 100 重量部に対し、p-トルエンスルホン酸 6.1 重量% の水溶液からなる硬化剤〔硬化剤 (I)〕0.6 重量部加え、次いでポリフェノール化合物 (株) コシウッドソリューションズ製、アカシアマンガウム GKA-100 のメタノール抽出物) 10 重量部及びフラン樹脂 (花王クエーカー (株) 製、カオライトナー EF-5401) 90 重量部からなる溶液〔結合剤 (I)〕を 1.5 重量部添加混練して直ちに直径 50 mm、高さ 50 mm の円筒形のテストピースを作製し、実施例 1 と同様に、0.5 時間後及び 24 時間後の圧縮強度を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 8 】

## 比較例 6

比較例 5 にて得られた再生鋳物砂を用いた以外は、実施例 6 記載と同じ方法でアルミニウム元素溶出量と圧縮強度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

## 参考例 1

25%、55% RH の条件にて、造粒焼成法により得られた鋳物砂 (ナイガイセラピーズ 60 # 650、伊藤忠セラテック (株) 製) 100 重量部に対し、硬化剤として p-トルエンスルホン酸 6.1 重量% の水溶液 0.6 重量部を加え、次いでフラン樹脂 (花王クエーカー (株) 製、カオライトナー EF-5401) を 1.5 重量部添加、混練して直ちに直径 50 mm、高さ 50 mm の円筒形のテストピースを作製し、0.5 時間後及び 24 時間後の圧縮強度を測定した。なお、本例で用いた鋳物砂のアルミニウム元素溶出量も実施例 1 と同様に測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

## 参考例 2

25%、55% RH の条件にて、新砂フリーマントルシリカサンド (フリーマントル、山川産業 (株) 製) 100 重量部に対し、硬化剤として p-トルエンスルホン酸 6.1 重量% 水溶液 0.28 重量部加え、次いでフラン樹脂 (花王クエーカー (株) 製、カオライトナー EF-5401) を 0.7 重量部添加、混練して直ちに直径 50 mm、高さ 50 mm の円筒形のテストピースを作製し、0.5 時間後及び 24 時間後の圧縮強度を測定した。なお、本例で用いた新砂フリーマントルシリカサンドの鉄元素及びアルミニウム元素溶出量も実施例 1 と同様に測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

## 参考例 3

10

20

30

40

50

新砂フリーマントルシリカサンド（フリーマントル、山川産業（株）製）100重量部に対し、硬化剤として硫酸9.4重量%及びキシレンスルホン酸47.8重量%の水溶液〔硬化剤（II）〕を0.28重量部加え、次いでフラン樹脂（カオーライトナーEF-5401、花王クエーカー（株）製）〔結合剤（II）〕を0.7重量部添加、混練して試験鑄型を作製し、サンドメタル比が2の鑄物を鑄造した。回収した砂をクラッシャーにて解砕して、回収砂とした。この回収砂を実施例1と同様に日本鑄造（株）製ハイブリッドサンドマスターを用いて砂の機械再生を行い、再生鑄物砂を得た。得られた再生鑄物砂を用い、アルミニウム元素溶出量を測定し、また、25、55%RHの条件にて砂100重量部に対し、硬化剤としてp-トルエンスルホン酸6.1重量%の水溶液〔硬化剤（I）〕0.28重量部加え、次いでフラン樹脂（カオーライトナーEF-5401、花王クエーカー（株）製）〔結合剤（I）〕を0.7重量部添加、混練して直ちに直径50mm、高さ50mmの円筒形のテストピースを作製し、0.5時間後及び24時間後の圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

		硬化剤(II)中の含有量(重量%)			再生鑄物砂	圧縮強度(MPa)	
		有機スルホン酸		硫酸		アルミニウム 元素 溶出量 ( $\mu\text{g/g}$ 砂)	0.5時間後
		メタン スルホン酸	キシレン スルホン酸				
実施例	1	33.9	0	0	39	0.25	3.13
	2	33.9	0	0	34	0.28	3.30
	3	9.5	47.8	0	41	0.20	3.46
	4	33.9	0	0	32	0.30	3.44
	5	33.9	0	0	38	0.31	3.20
	6	33.9	0	0	38	0.37	3.32
比較例	1	0	0	32.7	102	0.02	2.50
	2	0	0	32.7	97	0.02	2.65
	3	0	47.8	9.4	80	0.05	2.81
	4	0	0	32.7	98	0.04	2.50
	5	0	0	32.7	101	0.02	2.60
	6	0	0	32.7	101	0.03	2.72
参考例1	—	—	—	16	0.31	3.45	
参考例2	—	—	—	N.D.	0.34	3.18	
参考例3	—	47.8	9.4	N.D.	0.40	3.23	

【0063】

参考例2～3より、フリーマントルシリカサンドを用いた場合、再生鑄物砂の硬化速度は低下しない。従って、再生鑄物砂における硬化速度の低下は、鑄物砂（A）に特有の課題であることがわかる。

【0064】

新砂を用いた参考例1と比較して、実施例1～6では、初期強度（0.5時間後）の低下が抑制されているが、比較例1～6では大幅に低下している。すなわち、実施例1～6のように、メタンスルホン酸を含有し、且つ硫酸含有量の少ない硬化剤（II）を用いた、鑄物砂（A）の再生鑄物砂を用いることにより、硬化速度の低下が抑えられた鑄型の製造方法が提供される。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 伊奈 由光  
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 仲井 茂夫  
愛知県豊橋市明海町4 - 5 1 花王株式会社研究所内

審査官 和瀬田 芳正

- (56)参考文献 特開平9 - 4 7 8 4 0 ( J P , A )  
特開平9 - 2 3 4 5 4 0 ( J P , A )  
特開平8 - 5 7 5 7 4 ( J P , A )  
特開昭5 7 - 7 2 7 5 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B 2 2 C	1 / 0 0
B 2 2 C	1 / 1 0
B 2 2 C	1 / 2 2
B 2 2 C	9 / 0 2