

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/04 (2006.01)
B22C 7/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910134742.2

[43] 公开日 2009年9月23日

[11] 公开号 CN 101538383A

[22] 申请日 2004.6.21

[21] 申请号 200910134742.2

分案原申请号 200480017722.2

[30] 优先权

[32] 2003.6.23 [33] JP [31] 2003-177923

[32] 2003.9.29 [33] JP [31] 2003-337536

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 依田真树 丰田英雄 菅广次郎

宇於崎浩隆

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 朱丹

权利要求书1页 说明书29页 附图2页

[54] 发明名称

含有聚乙烯系蜡的精密铸造用失蜡组合物及精密铸造用模型的制作方法

[57] 摘要

本发明的精密铸造用失蜡组合物，含有满足以下条件(i)~(iv)且利用齐格勒催化剂或金属茂系催化剂得到的聚乙烯系蜡和至少1种树脂，(i)乙烯均聚物、或是乙烯与从碳原子数为3~20的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物，(ii)用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量Mw与数均分子量Mn之比Mw/Mn为1.7~4.0，(iii)软化点为125℃以下，(iv)针入硬度为15dmm以下。由该精密铸造用失蜡组合物得到的失蜡模，其凝固收缩率和凹面均少且尺寸精度高，同时抗弯强度也高，所以能够毫无障碍地用于大型的失蜡模型中，而且因其表面上由流动线引起的皱纹和卷入的气泡极少而平滑，所以非常有助于产品品质的提高。

1. 一种精密铸造用失蜡组合物，其中含有满足以下条件 (i) ~ (iv) 且利用齐格勒催化剂或金属茂系催化剂得到的聚乙烯系蜡和

选自动物系、植物系、石油系、矿物系和合成系的蜡类，脂环族系氢化增粘剂、松香系树脂，改性松香树脂或其酯化物，脂肪族系石油树脂，脂环族系石油树脂，芳香族系石油树脂，脂肪族成分与芳香族成分的共聚石油树脂，低分子量苯乙烯系树脂，异戊二烯系树脂，烷基酚醛树脂，萜烯树脂，香豆酮·茛系树脂中的至少 1 种树脂，

(i) 乙烯均聚物、或是乙烯与从碳原子数为 3~20 的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物，

(ii) 用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为 1.7~4.0，

(iii) 软化点为 125℃ 以下，

(iv) 针入硬度为 15dmm 以下。

2. 按照权利要求 1 所述的精密铸造用失蜡组合物，其中所述聚乙烯系蜡是乙烯的均聚物、或者是乙烯与从碳原子数为 3~20 的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物，且用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 在 1.7~3.3 的范围内，软化点在 88~125℃ 范围内，针入硬度为 7dmm 以下，在 135℃ 的十氢萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 在 0.05~0.20dl/g 的范围内。

3. 按照权利要求 1 所述的精密铸造用失蜡组合物，其中所述聚乙烯系蜡的含量为 5~50 重量%。

4. 按照权利要求 1 所述的精密铸造用失蜡组合物，其中所述聚乙烯系蜡的酸值为 5.0KOH·mg/g 以下。

5. 一种精密铸造用模型的制作方法，其特征在于其中使用了权利要求 1 所述的精密铸造用失蜡组合物。

含有聚乙烯系蜡的精密铸造用失蜡组合物及 精密铸造用模型的制作方法

本申请为申请人于2004年6月21日提出的国际申请号为PCT/JP2004/009050(200480017722.2)、发明名称为“聚乙烯系蜡、含有它的精密铸造用失蜡组合物及精密铸造用模型的制作方法”的国际申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及具有低收缩率和高硬度而且发粘少的聚乙烯系蜡、在通过失蜡铸造法制作精密铸造用模型时使用的失蜡组合物、及采用该失蜡组合物的精密铸造用模型的制作方法。

背景技术

聚乙烯系蜡在各种分散剂、改质剂、油墨添加剂、静电复印用调色剂的脱模剂等用途中被广泛利用，但是最近在热熔和失蜡等用途中需要一种具有低收缩率和高硬度而且发粘少的聚乙烯系蜡。

作为聚乙烯系蜡的制造方法，一般可以举出高压游离基法、或者使用齐格勒催化剂、金属茂系催化剂、苯氧基酰亚胺系催化剂等过渡金属催化剂的中低压法、以及通过使高分子量烯烃系聚合物热降解而制造的方法等（例如参见特开平 1-132608 号公报、特开昭 62-129303 号公报、特开 2001-002731 号公报和特开平 3-287609 号公报）。这些公报中虽然公开了由乙烯和与 α -烯烃的共聚物组成的聚乙烯系蜡，但是关于蜡的收缩率和对其有很大影响的分子量分布没有任何公开。另外，在特开昭 62-129303 号公报中公开了用于减轻发粘性的分子量分布狭窄的聚乙烯系蜡，但是只具有分子量分布窄的特点的聚乙烯系蜡其收缩率极大，从这一点来看，就不适合用于上述的热熔和失蜡等用途之中。此外，就特开平 1-132608 号公报中公开的只具有低软化点、或低密度且组成特定的特点的聚乙烯系蜡而言，其收缩特性、硬度、发粘性等是否能够满足上述用途的要求，并不清楚。

就采用失蜡铸造法的精密铸造而言，近年来在喷气发动机零件、原子反应堆零件及一般机械零件的制造中变得日益重要。该方法一般采用如下

工序进行。即最初将蜡组合物注入金属模具中制成所需的蜡模型，将这种蜡模型浸渍在耐火材料的浆液中，在浆液尚未干燥之前向其中撒上耐火材料颗粒，用耐火材料颗粒覆盖蜡模型，反复进行这种浸渍和抛撒，使涂层加厚，最终用浆液覆盖并干燥，然后通过加热使蜡模型溶出制成铸模。使用这种铸模浇注金属熔体，经落砂、切断浇口、精加工，可制成成品。

作为在这种采用失蜡铸造法的精密铸造中的蜡模中使用的模型材料（以下将其叫作失蜡），由于其制造工艺的特殊性且制品是精密铸造品，所以要求它（1）尺寸精度好，即凝固收缩率和凹面（平面的凹坑）小，（2）由模具的脱模性好，（3）蜡模的表面好，即没有流送线（石蜡在模型内部流动的流线形状）和注射成形时卷入的气泡，（4）流动性好，成形温度范围宽，（5）使用后能回收，可以使用数次，（6）抗弯强度高，（7）制造铸模时外壳不会产生裂纹等。

失蜡（ロストワックス）通常是由数种材料组成的组合物，作为其材料主要可以举出动物系、植物系、石油系、矿物系和合成系的各种蜡类，天然松香，松香衍生物以及石油树脂等树脂。但是，过去使用的失蜡由于成形模型的收缩和凹面大，抗弯强度低，易碎，而且成形时与模型的脱模性也差，所以很难以良好的尺寸精度成形为具有复杂形状且表面状态良好的失蜡模型。

作为这些缺点的改进措施，有人提出通过向失蜡中添加各种添加剂，例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、安息香酸、萘、脂肪酰胺、季戊四醇等多元醇及其酯类、双酚等有机化合物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丁烯等合成树脂的粉末或球体或淀粉等，来提高成形模具的强度，以防止从模型中取出时受到损伤。这种添加剂（以下叫作填料）虽然在降低凝固收缩率、改善凹面情况方面有一定效果，但是在将蜡模溶出而制造模型时往往会在模型上产生裂纹（外壳裂纹），且其流动性低，所以很难以高效制造铸件。

发明内容

本发明的第一目的在于提供一种能够在热熔（hot melt）、失蜡等用途中使用的具有低收缩率和高硬度而且发粘少的聚乙烯系蜡。

另外，本发明的第二目的在于提供一种用于以良好精度和高效率制造

形状复杂的铸件的精密铸造用失蜡组合物，以及使用上述失蜡组合物的精密铸造用模具的制作方法。

本发明人等经过深入研究后发现，具有特定的组成、分子量分布、软化点和针入硬度的聚乙烯系蜡能够达成第一目的，而且通过使用上述的聚乙烯系蜡作为失蜡组合物的成分能够达成第二目的，因而完成了本发明。

也就是说，本发明涉及下述的精密铸造用失蜡组合物，其中含有满足以下条件 (i) ~ (iv) 且利用齐格勒催化剂或金属茂系催化剂得到的聚乙烯系蜡、和选自动物系、植物系、石油系、矿物系和合成系的蜡类，脂环族系氢化增粘剂、松香系树脂，改性松香树脂或其酯化物，脂肪族系石油树脂，脂环族系石油树脂，芳香族系石油树脂，脂肪族成分与芳香族成分的共聚石油树脂，低分子量苯乙烯系树脂，异戊二烯系树脂，烷基酚醛树脂，萜烯树脂，香豆酮·茛系树脂中的至少 1 种树脂，

(i) 乙烯均聚物、或是乙烯与从碳原子数为 3~20 的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物，

(ii) 用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为 1.7~4.0，

(iii) 软化点为 125℃ 以下，

(iv) 针入硬度为 15dmm 以下。

此外，本发明还涉及使用了该失蜡组合物的精密铸造用模具的制作方法。

附图说明

图 1 是尺寸测定用失蜡型模型的立体图。

图 2 是凹面测定用失蜡模型的立体图。

图 3 是精密铸造用叶轮失蜡模型的立体图。

图中: a...模型的表面

b...模型的背面

1...轴部

2...齿轮部

3...叶片部

4...底部

具体实施方式

以下就本发明作详细说明。

本发明的聚乙烯系蜡,是乙烯均聚物、或者是乙烯与从碳原子数为3~20的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物,优选乙烯与从碳原子数为3~20的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物。其中,作为 α -烯烃,优选碳原子数为3~10的 α -烯烃,更优选碳原子数为3~8的 α -烯烃,特别优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯。

本发明的聚乙烯系蜡,用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)处于1.7~4.0范围内,优选处于2.6~4.0范围内,更优选处于2.6~3.5范围内。

另外,用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的z均分子量(Mz)与重均分子量(Mw)之比(Mz/Mw),优选处于1.5~2.0范围内。聚乙烯系蜡的Mw/Mn、及Mz/Mw一旦处于此范围内,其收缩率和硬度的可以达到良好的平衡,而且发粘也少。

本发明的聚乙烯系蜡的软化点处于125℃以下,优选处于110℃以下,更优选处于105℃以下。软化点一旦处于此范围内,收缩率小而且在低温下具有低粘度,所以适合用于热熔、失蜡等用途。

本发明的聚乙烯系蜡的针入硬度处于15dmm以下,优选处于12dmm以下,更优选处于10dmm以下。针入硬度若处于15dmm以下,则由于具有适度的强度,所以能够很好地在热熔、失蜡等用途中使用。

而且本发明的聚乙烯系蜡,在135℃的十氢萘中测定的特性粘度 $[\eta]$,优选处于0.15~0.50dl/g范围内,更优选处于0.20~0.40dl/g范围内。 $[\eta]$ 若处于上述范围内,发粘少而且熔融时粘度低而容易处理。

本发明的聚乙烯系蜡,用密度梯度管法测定的密度,优选处于880~910 kg/m³范围内,更优选处于890~905 kg/m³范围内。本发明的聚乙烯系蜡的密度处于上述范围内,收缩率和硬度的综合性能优良。

本发明的聚乙烯系蜡粉末(2毫米左右的正方形)的丙酮萃取量,优选处于6重量%以下,更优选处于4重量%以下。丙酮的萃取量处于此范围内时发粘少。其中丙酮的萃取,是采用索克斯累特回流提取器在沸腾的

丙酮中进行5小时萃取而完成的。

此外,本发明的聚乙烯系蜡,其软化点($T_s/^\circ\text{C}$)和针入硬度(Y/dmm)优选能够满足下记关系式(I)。软化点($T_s/^\circ\text{C}$)和针入硬度(Y/dmm)满足下记关系式(I)时,聚乙烯系蜡的收缩率和强度之间能达到良好的平衡,所以能够很好地在热熔、失蜡等用途中使用。

$$-0.53T_s+62 > Y > -0.53T_s+53 \quad (\text{I})$$

另外,本发明的聚乙烯系蜡还优选为下述组合即,

是乙烯与从碳原子数为3~20的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物,经凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)为2.6~4.0,软化点处于 110°C 以下,针入硬度处于15dmm以下,在 135°C 十氢萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 处于0.15~0.50dl/g范围内,经凝胶渗透色谱法(GPC)测定的z均分子量(M_z)与重均分子量(M_w)之比(M_z/M_w)为1.5~2.0,密度为 $880\sim 910\text{ kg/m}^3$,丙酮萃取量处于6重量%以下,软化点($T_s/^\circ\text{C}$)和针入硬度(Y/dmm)满足下记关系式(I)的聚乙烯系蜡,

$$-0.53T_s+62 > Y > -0.53T_s+53 \quad (\text{I})$$

以及

是乙烯的均聚物、或者乙烯与从碳原子数为3~20的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物,经凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)为1.7~3.3,软化点为 $88\sim 125^\circ\text{C}$,针入硬度处于7dmm以下,在 135°C 十氢萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为0.05~0.20dl/g的聚乙烯系蜡。

以下就本发明的失蜡组合物作详细说明。

在本发明的失蜡组合物中,作为聚乙烯系蜡以外的成分只要是通常使用的树脂就无特别限制,都可以使用,例如动物系、植物系、石油系、矿物系和合成系的各种蜡类,脂环族系氢化增粘剂、松香系树脂、改性松香树脂或其酯化物、脂肪族系石油树脂、脂环族系石油树脂、芳香族系石油树脂、脂肪族成分和芳香族成分的共聚石油树脂、低分子量苯乙烯系树脂、

异戊二烯系树脂、烷基酚醛树脂、萘烯系树脂、香豆酮-茛树脂等。这些聚乙烯蜡以外的树脂，在本发明中可以单独使用一种或者两种以上组合使用。

作为可以在本发明的精密铸造用失蜡组合物中使用的聚乙烯系蜡，可以使用本发明的聚乙烯系蜡。也就是说，可以使用乙烯均聚物，或者乙烯与从碳原子数为3~20的 α -烯烃中选出的至少一种烯烃的共聚物，其中优选使用乙烯与 α -烯烃的共聚物。其中作为 α -烯烃，优选碳原子数为3~10的 α -烯烃，更优选碳原子数为3~8的 α -烯烃，特别优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯。

当聚乙烯系蜡是乙烯系共聚物的情况下，由乙烯衍生出来的结构单元通常为80~99摩尔%，优选含有90~99摩尔%。当聚乙烯系蜡是乙烯系共聚物，而且由乙烯衍生出来的结构单元处于上述范围内时，采用这种聚乙烯系蜡得到的失蜡将具有充分的硬度。

聚乙烯系蜡的通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)处于1.7~4.0范围内，优选处于1.7~3.3范围内。Mw/Mn一旦处于上述范围内，采用这种聚乙烯系蜡得到的失蜡的尺寸精度优良，而且蜡模的抗弯强度优良。

本发明的聚乙烯系蜡的软化点处于125℃以下，优选处于88~125℃范围内，更优选处于90~110℃范围内，特别优选处于95~105℃范围内。软化点一旦处于上述范围内，用这种聚乙烯系蜡得到的失蜡在广泛的温度范围内具有良好的成形性，而且成形的蜡模的抗弯强度和表面状况也优良。

本发明的聚乙烯系蜡的针入硬度处于15dmm以下，优选处于7dmm以下，更优选处于4dmm以下。针入硬度若处于15dmm以下，则用这种聚乙烯系蜡得到的失蜡模型具有充分的抗弯强度。

本发明的聚乙烯系蜡，在135℃的十氢萘中测定的特性粘度 $[\eta]$ ，通常为0.05~0.20dl/g，优选0.07~0.15dl/g范围内。特性粘度 $[\eta]$ 一旦处于上述范围内，因具有适度的熔融粘度而使采用这种聚乙烯系蜡得到的失蜡流动性增强，成形性良好。 $[\eta]$ 一旦大于0.20dl/g流动性就会降低，例如利用注塑成形法在模型中注入失蜡的情况下，失蜡很难充分充填在金

属模具的狭窄部分,从而容易使模型产生缺陷。而 $[\eta]$ 一旦小于 0.05dl/g ,就难于获得具有足够强度的失蜡模型。

此外,上述聚乙烯系蜡优选具有 $5\text{KOH}\cdot\text{mg/g}$ 以下的酸值。酸值处于上述范围内时制造模型时外壳上的裂纹较少。而酸值一旦比 $5\text{KOH}\cdot\text{mg/g}$ 高,使用这种聚乙烯系蜡得到的失蜡臭气重而操作性差。

具有上述那种酸值的聚乙烯系蜡,能够采用公知方法(例如特开平11-80252号公报)将用齐格勒催化剂或金属茂系催化剂得到的聚乙烯系蜡氧化而获得。

本发明的聚乙烯均聚物及乙烯系共聚物的制造实例说明如下,但是本发明并不限于这些实例。例如,可以用由周期表第4族选出的过渡金属的金属茂化合物、有机铝氧化合物和/或离子化离子性化合物组成的以下金属茂催化剂制造。

(金属茂化合物)

能形成金属茂系催化剂的金属茂化合物,是从周期表第4族选出的过渡金属的金属茂化合物,作为具体实例可以列举用下述通式(1)表示的化合物。



式中 M^1 表示从周期表第4族选出的过渡金属, x 表示过渡金属 M^1 的原子价, L 表示配位体。由 M^1 表示的过渡金属的实例有锆、钛、钪等。 L 是与过渡金属 M^1 配位的配位体,其中至少一个配位体 L 是具有环戊二烯基骨架的配位体,这种具有环戊二烯基骨架的配位体也可以有取代基。作为具有环戊二烯基骨架的配位体 L ,例如可以举出环戊二烯基、甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、正丙基或异丙基环戊二烯基、正-、异-、仲-或叔-丁基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基、甲基苄基环戊二烯基等烷基或环烷基取代的环戊二烯基,以及茛基、4,5,6,7-四氢茛基、苄基等。具有这种环戊二烯基骨架的配位体中的氢,也可以被卤原子或三烷基甲硅烷基等取代。

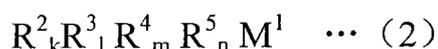
在上述的金属茂化合物具有两个以上环戊二烯基骨架作为配位体 L 的情况下,其中两个具有环戊二烯基骨架的配位体之间,也可以通过亚乙基、亚丙基等亚烷基,异丙叉、二苯基亚甲基等取代亚烷基,亚甲硅烷基

或二甲基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基、甲基苯基亚甲硅烷基等取代的亚甲硅烷基等结合。

作为具有环戊二烯基骨架的配位体以外的配位体（不具有环戊二烯基骨架的配位体）L，可以举出碳原子数为1~12的烃基、烷氧基、芳氧基、含磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{R}^1$ ）、卤原子或氢原子（其中 R^1 是烷基、被卤原子取代的烷基、芳基、被卤原子取代的芳基、或被烷基取代的芳基）等。

（金属茂化合物的实例1）

由上述通式（1）表示的金属茂化合物，例如当过渡金属的原子价为4的情况下，更具体讲可以由以下通式（2）表示。



式中 M^1 是从周期表第4族选出的过渡金属， R^2 是具有环戊二烯基骨架的基团（配位体）， R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立表示有或没有环戊二烯基骨架的基团（配位体）。K是1以上的整数， $k+l+m+n=4$ 。

M^1 是锆而且至少含有两个具有环戊二烯基骨架的配位体的金属茂化合物的实例列举如下。双（环戊二烯基）锆单氯单氢化物、双（环戊二烯基）锆二氯化物、双（1-甲基-3-丁基环戊二烯基）锆双（三氟甲烷磺酸盐）、双（1,3-二甲基环戊二烯基）锆二氯化物等。

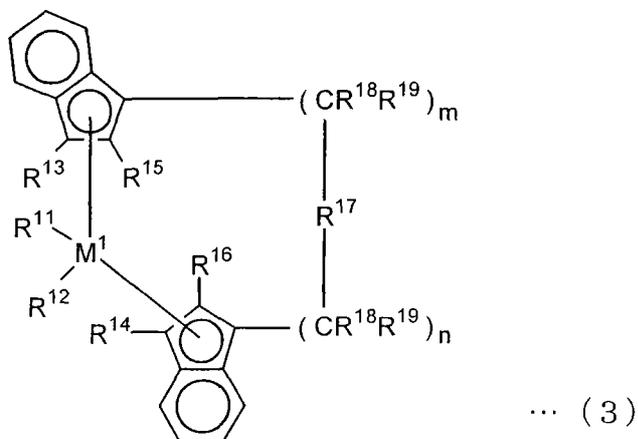
也可以使用将上述化合物中的1,3-位取代的环戊二烯基置换成1,2-位取代环戊二烯基的化合物。

而且作为金属茂化合物的其它实例，也可以使用上述通式中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的至少两个基团例如 R^2 、 R^3 为具有环戊二烯基骨架的基团（配位体）且这至少两个基团通过亚烷基、取代的亚烷基、亚甲硅烷基或取代的亚甲硅烷基结合的桥型的金属茂化合物。此时， R^4 和 R^5 各自互相独立，是与上述的具有环戊二烯基骨架的配位体以外的配位体相同。

作为这种桥型的金属茂化合物，可以举出乙撑双（茛基）二甲基锆、乙撑双（茛基）锆二氯化物、异丙叉（环戊二烯基-茛基）锆二氯化物、二苯基亚甲硅烷基双（茛基）锆二氯化物等。

（金属茂化合物的实例2）

作为金属茂化合物的实例，可以举出由下记通式（3）表示的记载在特开平 4-268307 号公报中的金属茂化合物。



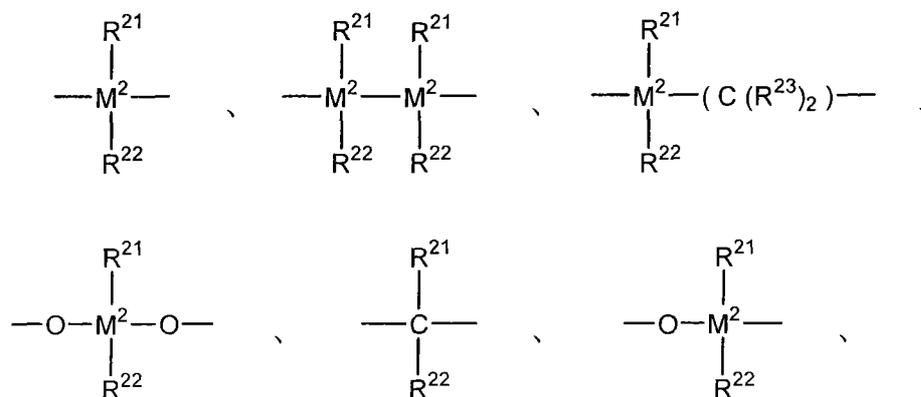
式中， M^1 是周期表第 4 族的过渡金属，具体可以举出钛、锆、钪。

R^{11} 和 R^{12} 可以互相相同或不同，是氢原子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 1~10 的烷氧基、碳原子数为 6~10 的芳基、碳原子数为 6~10 的芳氧基、碳原子数为 2~10 的链烯基、碳原子数为 7~40 的芳基烷基、碳原子数为 7~40 的烷基芳基、碳原子数为 8~40 的芳基链烯基、或者卤原子， R^{11} 和 R^{12} 优选为氯原子。

R^{13} 和 R^{14} 可以互相相同或不同，是氢原子、卤原子、也可以被卤代的碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 6~10 的芳基、 $-N(R^{20})_2$ 、 $-SR^{20}$ 、 $-OSi(R^{20})_3$ 、 $-Si(R^{20})_3$ 或 $-P(R^{20})_2$ 基团。式中 R^{20} 是卤原子（优选氯原子）；碳原子数为 1~10（优选 1~3）的烷基；或者碳原子数为 6~10（优选 6~8）的芳基。 R^{13} 和 R^{14} 特别优选为氢原子。

R^{15} 和 R^{16} 除了不包括氢原子以外与 R^{13} 和 R^{14} 相同，可以相同或不同，优选相同。 R^{15} 和 R^{16} 优选为可以被卤代的碳原子数为 1~4 的烷基，具体讲可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、三氟甲基等，特别优选甲基。

在上述通式（3）中， R^{17} 可以从以下基团中选出。



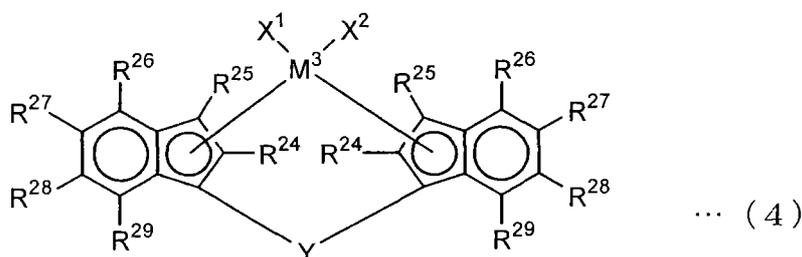
$=\text{BR}^{21}$ 、 $=\text{AlR}^{21}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{21}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{21}$ 、 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{21}$ 等。

M^2 是硅、锆或锡，优选硅或锆。式中 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 可以互相相同或不同，是氢原子、卤原子、碳原子数为1~10烷基、碳原子数为1~10的氟代烷基、碳原子数为6~10的芳基、碳原子数为6~10的氟代芳基、碳原子数为1~10的烷氧基、碳原子数为2~10的链烯基、碳原子数为7~40的芳基烷基、碳原子数为8~40的芳基链烯基、或者碳原子数为7~40的烷基芳基，“ R^{21} 和 R^{22} ”或者“ R^{21} 和 R^{23} ”，也可以分别与和它们结合的原子一起形成环。而且 R^{17} 优选为 $=\text{CR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $=\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{GeR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{P}\text{R}^{21}$ 或 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{21}$ 等。 R^{18} 和 R^{19} 可以互相相同或不同，可以举出与 R^{21} 相同的基团。 M 和 n 可以互相相同或不同，分别为0、1或2，优选0或1， $\text{m}+\text{n}$ 为0、1或2，优选0或1。

作为由上述通式(3)表示的金属茂化合物的实例，可以列举如下化合物。外消旋乙撑(2-甲基-1-茛基)₂锆二氯化物、外消旋二甲基亚甲硅烷基(2-甲基-1-茛基)₂锆二氯化物等。这些金属茂化合物例如可以采用特开平4-268307号公报中记载的方法制造。

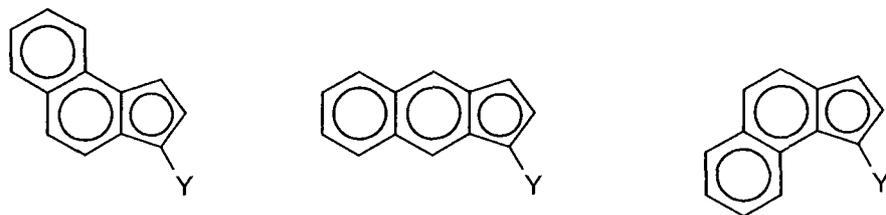
(金属茂化合物的实例3)

作为金属茂化合物，可以使用下记通式(4)所示的金属茂化合物。



式(4)中, M^3 表示周期表第4族的过渡金属原子, 具体有钛、锆、钪。 R^{24} 和 R^{25} 可以互相相同或不同, 表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~20的烃基、碳原子数为1~20的卤代烃基、含硅基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。 R^{24} 优选为烃基, 特别优选甲基、乙基或丙基等碳原子数为1~3的烷基。 R^{25} 优选为氢原子或烃基, 特别优选氢原子或甲基、乙基或丙基等碳原子数为1~3的烷基。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 可以互相相同或不同, 表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~20的烃基、碳原子数为1~20的卤代烃基。在这些取代基中优选氢原子、烃基或卤代烃基。 R^{26} 和 R^{27} 、 R^{27} 和 R^{28} 、 R^{28} 和 R^{29} 中至少一组可以和与其结合的碳原子一起形成单环芳香族环。而且除了形成芳香族环的基团以外, 当有两个以上烃基或卤代烃基的情况下, 这些基团之间也可以互相结合成环状。其中当 R^{29} 是芳香族基团以外的取代基的情况下, 优选为氢原子。 X^1 与 X^2 可以互相相同或不同, 表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~20的烃基、碳原子数为1~20的卤代烃基、含氧基团或含硫基团。 Y 表示碳原子数为1~20的二价烃基、碳原子数为1~20的二价卤代烃基、二价含硅基团、二价含锆基团、二价含锡基团、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{30}$ 、 $-P(R^{30})-$ 、 $-P(O)(R^{30})-$ 、 $-BR^{30}$ 或 $-AlR^{30}$ (式中 R^{30} 表示氢原子、卤原子、碳原子数为1~20的烃基、碳原子数为1~20的卤代烃基)。

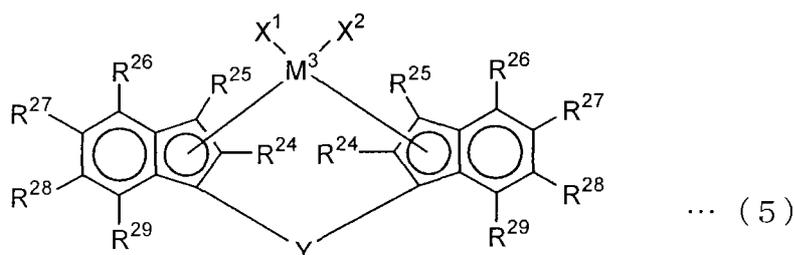
在通式(4)中, 作为包括 R^{26} 和 R^{27} 、 R^{27} 和 R^{28} 、 R^{28} 和 R^{29} 中的至少一组互相结合形成的单环芳香族环且与 M^3 配位的配位体, 可以举出以下下式表示的配位体。



(式中 Y 与前式表示的相同。)

(金属茂化合物的实例 4)

作为金属茂化合物的实例，也可以使用下记通式 (5) 所示的金属茂化合物。



式 (5) 中， M^3 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 与上述通式 (4) 相同。在 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 中，包含 R^{26} 的两个基团优选为烷基，优选 R^{26} 和 R^{28} 、 R^{28} 和 R^{29} 为烷基。这种烷基优选为仲烷基或叔烷基。而且这种烷基也可以被卤原子、含硅基团取代。作为卤原子和含硅基团，可以举出在 R^{24} 、 R^{25} 中所例示的那些取代基。而且 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 中，烷基以外的基团优选为氢原子。而且 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 中选出的两种基团也可以互相结合形成芳香环以外的单环或多环。作为卤原子，可以举出与上述 R^{24} 和 R^{25} 同样的原子。作为 X^1 、 X^2 和 Y 可以举出与上述同样的基团。

上述通式 (5) 表示的金属茂化合物的具体实例列举如下。

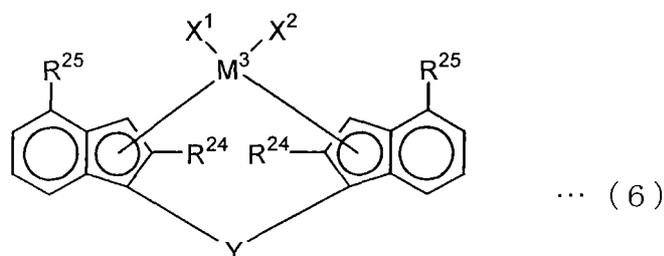
外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(4,7-二甲基-1-茚基)锆二氯化物、外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(2,4,7-三甲基-1-茚基)锆二氯化物、外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(2,4,6-三甲基-1-茚基)锆二氯化物等。

也可以使用将这些化合物中的金属锆置换成金属钛、金属铪的过渡金属化合物。过渡金属化合物通常以陶瓷体形式使用，也可以使用 S 型或 R

型的。

(金属茂化合物的实例 5)

作为金属茂化合物,也可以使用下记通式(6)所示的金属茂化合物。



式(6)中, M^3 、 R^{24} 、 X^1 、 X^2 和 Y 与上述通式(4)中的相同。 R^{24} 优为烷基,特别优选甲基、乙基、丙基和丁基等碳原子数为 1~4 的烷基。 R^{25} 表示碳原子数为 6~16 的芳基。 R^{25} 优选为苯基、萘基。芳基也可以被卤原子、碳原子数为 1~20 的烷基或碳原子数为 1~20 的卤代烷基取代。 X^1 和 X^2 优选是卤原子、碳原子数为 1~20 的烷基。

上述通式(6)表示的金属茂化合物的具体实例列举如下。

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(4-苯基-1-茛基)锆二氯化物、外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基-1-茛基)锆二氯化物、外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-(α -萘基)-1-茛基)锆二氯化物、外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-(β -萘基)-1-茛基)锆二氯化物、外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-(1-萘基)-1-茛基)锆二氯化物等。而且也可以使用将这些化合物中的金属锆置换成金属钛、金属钪的过渡金属化合物。

(金属茂化合物的实例 6)

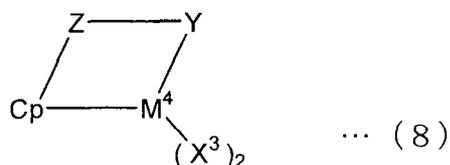
作为金属茂化合物,也可以使用下记通式(7)所示的金属茂化合物。



式中, M^4 是周期表第 4 族或镧系金属。 La 是非定域化 π 键基团的衍生物,是对金属 M^4 活性位赋予约束几何形状的基团。两个 X^3 之间可以相同或不同,是氢原子、卤原子、碳原子数为 20 以下的烷基、含有 20 个以下硅原

子的硅烷基团或者含有 20 个以下锆原子的锆烷基团。

这种化合物中，优选下式 (8) 所示的化合物。



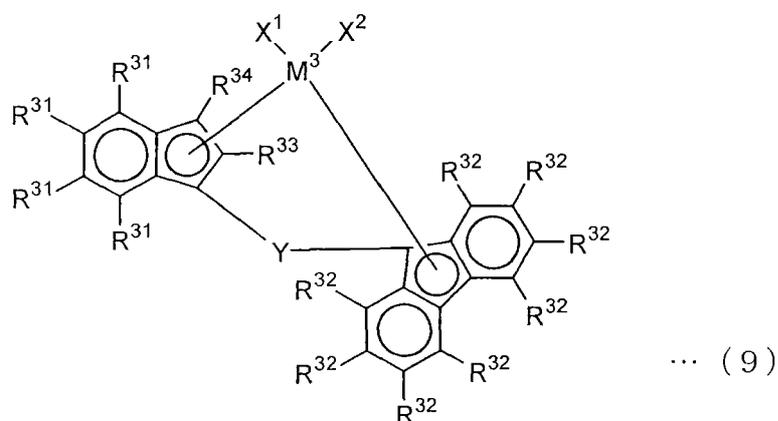
式 (8) 中， M^4 是钛、锆或钪。 X^3 与上述通式 (7) 中说明的相同。Cp 是通过 π 键与 M^4 结合的、具有取代基 Z 的取代环戊二烯基。Z 是氧、硫、硼或周期表第 4 族元素（例如硅、锆或锡）。Y 是含有氮、磷、氧或硫的配位体，Z 与 Y 也可以形成缩合环。

上述通式 (8) 表示的金属茂化合物的具体实例列举如下。

(二甲基 (叔丁酰胺基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 硅烷) 钛二氯化物、((叔丁酰胺基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) -1,2-乙烷二基) 钛二氯化物等。另外，也可以举出将这些金属茂化合物中的钛置换成锆或钪的化合物。

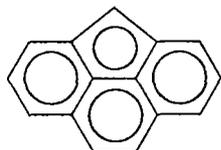
(金属茂化合物的实例 7)

另外，作为金属茂化合物，也可以使用下记通式 (9) 所示的金属茂化合物。



式 (9) 中， M^3 是周期表第 4 族的过渡金属原子，具体有钛、锆、钪，优选锆。 R^{31} 可以互相相同或不同，其中至少一个是碳原子数为 11~20 的芳

基、碳原子数为 12~40 的芳基烷基、碳原子数为 13~40 的芳基链烯基、碳原子数为 12~40 的烷基芳基或含硅基团, 或者在 R^{31} 表示的基团中相邻的至少两个基团和与其结合的碳原子一起形成单个或多个芳香环或脂肪族环。这种情况下, 由 R^{31} 形成的环的、包括与 R^{31} 结合的碳原子在内的总碳原子数为 4~20 个。芳基、芳基烷基、芳基链烯基、烷基芳基以及形成芳香环或脂肪族环的 R^{31} 以外的 R^{31} , 是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~10 的烷基或含硅基团。 R^{32} 可以互相相同或不同, 是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 6~20 的芳基、碳原子数为 2~10 的链烯基、碳原子数为 7~40 的芳基烷基、碳原子数为 8~40 的芳基链烯基、碳原子数为 7~40 的烷基芳基、含硅基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。而且在 R^{32} 表示的基团中相邻的至少两个基团也可以和与其结合的碳原子一起形成单个或多个芳香环或脂肪族环。这种情况下, 由 R^{32} 形成的环的、包括与 R^{32} 结合的碳原子在内的总碳原子数为 4~20 个, 形成芳香环或脂肪族环的 R^{32} 以外的 R^{32} , 是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~10 的烷基或含硅基团。由 R^{32} 表示的两个基团形成单个或多个芳香环或脂肪族环所构成的基团中, 也可以包括茛基构成为下式所示结构的形态。

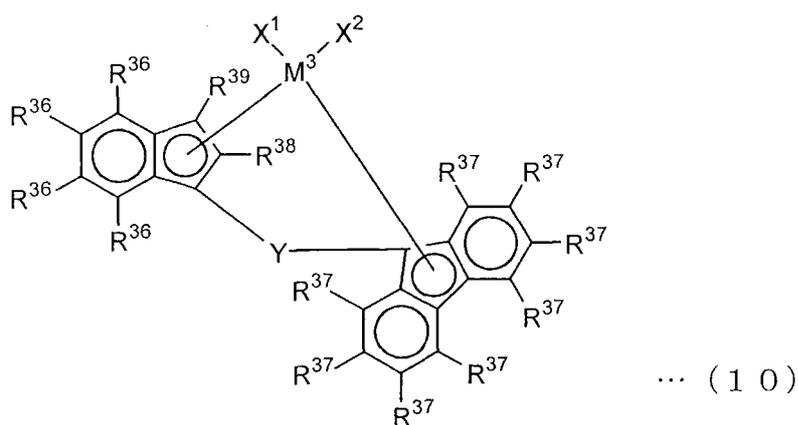


R^{32} 优选为氢原子或烷基, 特别优选氢原子或者甲基、乙基、丙基等碳原子数为 1~3 的烃基。作为这种作为取代基具有 R^{32} 的茛基, 可以举出 2,7-二烷基茛基, 这种情况下的 2,7-二烷基中的烷基, 可以举出碳原子数为 1~5 的烷基。另外, R^{31} 和 R^{32} 可以互相相同或不同。 R^{33} 和 R^{34} 也可以互相相同或不同, 是与上述同样的氢原子、卤原子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 6~20 的芳基、碳原子数为 2~10 的链烯基、碳原子数为 7~40 的芳基烷基、碳原子数为 8~40 的芳基链烯基、碳原子数为 7~40 的烷基芳基、含硅基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。这些基团中, 优选 R^{33} 和 R^{34} 中至少一个是碳原子数为 1~3 的烷基。 X^1

与 X^2 可以互相相同或不同, 表示氢原子、卤原子、碳原子数为 1~20 的烃基、碳原子数为 1~20 的卤代烃基、含氧基团、含硫基团或含氮基团, 或者是由 X^1 与 X^2 形成的共轭二烯残基。作为由 X^1 与 X^2 形成的共轭二烯残基, 优选 1,3-丁二烯、2,4-己二烯、1-苯基-1,3-戊二烯、1,4-二苯基丁二烯的残基, 这些残基也可以进一步被碳原子数为 1~10 的烃基取代。作为 X^1 与 X^2 , 优选卤原子、碳原子数为 1~20 的烃基或含硫基团。Y 表示碳原子数为 1~20 的二价烃基、碳原子数为 1~20 的二价卤代烃基、二价含硅基团、二价含锆基团、二价含锡基团、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR³⁵、-P(R³⁵)-、-P(O)(R³⁵)-、-BR³⁵-或-AIR³⁵ (式中 R³⁵ 表示氢原子、卤原子、碳原子数为 1~20 的烃基、碳原子数为 1~20 的卤代烃基)。这些二价基团中, -Y-的最短连接部分优选由一个或两个原子构成。另外, R³⁵ 是卤原子、碳原子数为 1~20 的烃基、碳原子数为 1~20 的卤代烃基。Y 优选碳原子数为 1~5 的二价烃基、二价含硅基团或二价含锆基团, 更优选二价含硅基团, 特别优选烷基亚甲硅烷基、烷基芳基亚甲硅烷基或芳基亚甲硅烷基。

(金属茂化合物的实例 8)

另外, 作为金属茂化合物, 也可以使用下记通式 (10) 所示的金属茂化合物。



式 (10) 中, M^3 是周期表第 4 族的过渡金属原子, 具体有钛、锆、钪, 优选锆。R³⁶ 可以互相相同或不同, 是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 6~10 的芳基、碳原子数为 2~10 的链烯基、含硅基

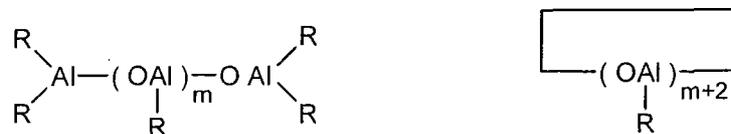
团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。其中上述烷基和链烯基也可以被卤原子取代。这些取代基中 R^{36} 优选为烷基、芳基或氢原子，特别优选甲基、乙基、正丙基、异丙基等碳原子数为 1~3 的烃基，苯基、 α -萘基、 β -萘基等芳基或氢原子。 R^{37} 可以互相相同或不同，是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 6~20 的芳基、碳原子数为 2~10 的链烯基、碳原子数为 7~40 的芳基烷基、碳原子数为 8~40 的芳基链烯基、碳原子数为 7~40 的烷基芳基、含硅基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。其中上述的烷基、芳基、链烯基、芳基烷基、芳基链烯基、烷基芳基也可以被卤原子取代。这些基团中 R^{37} 优选为氢原子或烷基，特别优选氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等碳原子数为 1~4 的烃基。而且，上述的 R^{36} 和 R^{37} 也可以互相相同或不同。 R^{38} 和 R^{39} ，其中之一是碳原子数为 1~5 的烷基，另一个是氢原子、卤原子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 2~10 的链烯基、含硅基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。这些基团中， R^{38} 和 R^{39} ，其中之一优选为甲基、乙基、丙基等碳原子数为 1~3 的烷基，另一个优选氢原子。 X^1 与 X^2 可以互相相同或不同，表示氢原子、卤原子、碳原子数为 1~20 的烃基、碳原子数为 1~20 的卤代烃基、含氧基团、含硫基团或含氮基团，或者是由 X^1 与 X^2 形成的共轭二烯残基。这些基中优选卤原子、碳原子数为 1~20 的烃基。 Y 表示碳原子数为 1~20 的二价烃基、碳原子数为 1~20 的二价卤代烃基、二价含硅基团、二价含锆基团、二价含锡基团、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{40}$ 、 $-P(R^{40})-$ 、 $-P(O)(R^{40})-$ 、 $-BR^{40}$ 或 $-AlR^{40}$ （式中 R^{40} 表示氢原子、卤原子、碳原子数为 1~20 的烃基、碳原子数为 1~20 的卤代烃基）。这些二价基团中， Y 优选为碳原子数为 1~5 的二价烃基、二价含硅基团或二价含锆基团，更优选二价含硅基团，特别优选烷基亚甲硅烷基、烷基芳基亚甲硅烷基或芳基亚甲硅烷基。

以上说明的金属茂化合物可以单独使用，也可以两种以上组合使用。

另外，金属茂化合物也可以用烃中或卤代烃稀释后使用。

（有机铝氧化合物）

有机铝氧化合物既可以是公知的铝氧烷，也可以是苯不溶性的有机铝氧化合物。这种公知的铝氧烷可以用下式表示。



式中，R 表示甲基、乙基、丙基、丁基等烷基，优选甲基、乙基，特别优选甲基，m 为 2 以上，优选 5~40 的整数。

铝氧烷（アルミノオキサン），也可以由混合烷基氧基铝单元形成，所述混合烷基氧基铝由用通式（OAl（R'））表示的烷基氧基铝单元和用通式（OAl（R''））表示的烷基氧基铝单元（其中 R' 和 R'' 表示与 R 相同的烷基，R' 和 R'' 表示不同的烷基）。其中有机铝氧化合物，也可以含有少量的铝以外的金属的有机化合物成分。

（离子化离子性化合物）

作为离子化离子性化合物（有时也叫作“离子性离子化化合物、离子性化合物”），可以举出路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物。作为路易斯酸可以举出用 BR₃（R 是可以具有氟原子、甲基、三氟甲基等取代基的苯基或氟原子）表示的化合物。作为具体的路易斯酸可以举出三氟化硼、三苯基硼、三（4-氟代苯基）硼、三（3,5-二氟代苯基）硼、三（4-氟代甲基苯基）硼、三（五氟代苯基）硼、三（对-甲苯基）硼、三（邻-甲苯基）硼、三（3,5-二甲基苯基）硼等。

作为上述的离子性化合物，可以举出三烷基取代的铵盐、N,N-二烷基苯胺𬀪盐、二烷基铵盐、三芳基磷盐等。作为离子性化合物的三烷基取代铵盐，可以举出三乙基铵四（苯基）硼、三丙基铵四（苯基）硼、三（正丁基）铵四（苯基）硼等。作为离子性化合物的二烷基铵盐，可以举出二（1-丙基）铵四（五氟苯基）硼、二环己基铵四（苯基）硼等。

作为上述的离子性化合物，还可以举出三苯基碳𬀪（カルベニウム）四（五氟苯基）硼酸盐、N,N-二甲基苯胺𬀪四（五氟苯基）硼酸盐、二茂铁四（五氟苯基）硼酸盐等。

作为上述的硼烷化合物，可以举出十硼烷(9)，双(三(正丁基)铵)九硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十硼酸盐、双(三(正丁基)铵)双(十二氢十二硼酸盐)镍酸盐(III)等金属硼烷阴离子的盐等。

作为上述的碳硼烷化合物，可以举出4-碳九硼烷(9)、1,3-二碳九硼烷(8)、双(三(正丁基)铵)双(十一氢-7-碳十一硼酸盐)镍酸盐(IV)等金属碳硼烷阴离子的盐等。

这种离子化离子性化合物，可以单独使用，也可以两种以上组合使用。

而且在形成金属茂系催化剂时，可以与有机铝氧化合物和/或离子化离子性化合物一起使用以下有机铝化合物。

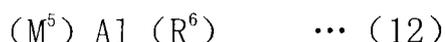
(有机铝化合物)

作为必要时使用的有机铝化合物，可以使用分子内至少有一个Al—碳键的化合物。这种化合物，例如是由下记通式(11)表示的有机铝化合物、



(式中， R^6 和 R^7 可以互相相同或不同，通常是含有1~15个、优选1~4个碳原子的烃基。 X^4 是卤原子。 m 、 n 、 p 、 q 分别是满足 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq p < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ 的数值，而且 $m+n+p+q=3$ 。)

以及由下记通式(12)表示的第一金属与铝的络合烷基化物等。



(式中， M^5 是Li、Na或K， R^6 与上述通式(11)中的 R^6 相同。

(聚合)

本发明的聚乙烯系蜡，可以通过在上述金属茂系催化剂的存在下，通常在液相中使乙烯均聚而获得，或者通常在液相中通过使乙烯与从碳原子数为3~10的 α -烯烃中选出的至少一种以上 α -烯烃共聚而得到。此时，一般可以使用烃类溶剂，但是在共聚的情况下也可以使用 α -烯烃作溶剂。其中使用的各种单体如上所述。

作为聚合方法，可以采用在己烷等溶剂中使聚乙烯系蜡以粒子形式存在的状态下聚合的悬浮聚合法、无溶剂下聚合的气相聚合法、以及在140℃以上的聚合温度下，在聚乙烯蜡与溶剂共存或者单独熔融的状态下聚合

的溶液聚合法等，其中从经济性和品质二者来看，以溶液聚合为好。

聚合反应可以采用间歇法或连续法进行。以间歇方式实施聚合时，上述催化剂成分在以下说明的浓度下使用。聚合体系内的金属茂化合物的浓度，通常为 0.00005~0.1 毫摩尔/升（聚合容积），优选 0.0001~0.05 毫摩尔/升。有机铝氧化合物的供给量，按照铝原子相对于聚合体系内金属茂化合物中的过渡金属的摩尔比（Al/过渡金属）计，以 1~10000 为好，优选以 10~5000 的量供给。离子化离子性化合物，以相对于聚合体系内的金属茂化合物的离子化离子性化合物的摩尔比（离子化离子性化合物/金属茂化合物）计，以 0.5~20 为好，优选以 1~10 的量供给。而且在使用有机铝化合物的情况下，其用量通常约为 0~5 毫摩尔/升（聚合容积），优选约 0~2 毫摩尔/升。

聚合反应的温度通常为-20~150℃下，优选为 0~120℃，更优选为 0~100℃，压力为超过 0 且在 7.8MPa（80 千克力/平方厘米，表压）以下，优选超过 0 且在 4.9MPa（50 千克力/平方厘米，表压）以下等条件下进行。聚合时，乙烯和必要时使用的 α -烯烃，以能够获得上述的特定组成的聚乙烯系蜡的数量比例被供给至聚合体系。而且聚合时，也可以添加氢等分子量调节剂。一旦使其这样聚合，生成的聚合物通常以含有其的聚合液形式得到，所以一旦采用常法处理就能得到聚乙烯系蜡。聚合反应中，特别优选使用含有在金属茂化合物实例 6 中所示的金属茂化合物的催化剂。

作为本发明的精密铸造用失蜡组合物中使用的失蜡，优选使用聚乙烯系蜡，更优选使用乙烯- α -烯烃共聚物。聚乙烯系蜡的添加量，相对于失蜡组合物通常为 5~50 重量%，优选 5~20 重量%。聚乙烯系蜡低于 5 重量%的情况下，所制成的失蜡模型强度不足，表面质量不良。当超过 50 重量%的情况下，失蜡模型成形时与模具的脱模性差，壳体上产生的裂纹也多，而且制成的失蜡模型的尺寸稳定性也不好。在本发明的聚乙烯系蜡的添加量范围内，一旦增加聚乙烯系蜡量，尺寸稳定性和凹面问题一般能得到改善，并且抗弯强度增加，表面质量提高。

本发明的精密铸造用失蜡组合物中，作为聚乙烯系蜡以外的失蜡组合物中的成分，只要是通常使用的树脂就无特别限制，都可以使用，例如可以举出动物系、植物系、石油系、矿物系和合成系的各种蜡类，脂环族系

氢化增粘剂、松香系树脂，改性松香树脂或其酯化物，脂肪族系石油树脂，脂环族系石油树脂，芳香族系石油树脂，脂肪族成分与芳香族成分的共聚石油树脂，低分子量苯乙烯系树脂，异戊二烯系树脂，烷基酚醛树脂，萘烯树脂，香豆酮·茛系树脂等。本发明中这些聚乙烯蜡以外的树脂，可以单独使用一种或者两种以上组合使用。

本发明的含有聚乙烯系蜡的精密铸造用失蜡组合物，一般可以采用注射成形等方法注入模型中得到失蜡模，由于这种失蜡模的凝固收缩率和凹面均少且尺寸精度高，同时抗弯强度也高，所以能够毫无障碍地用于大型的失蜡模型中。而且因其表面上由流动线引起的皱纹和卷入的气泡极少而平滑，所以非常有助于产品品质的提高。而且这种失蜡组合物使用后可以回收，其基蜡也可以再用多次。

按照惯常方法将这样得到的失蜡模型浸渍在耐火材料浆液中，在浆液干燥之前撒上耐火材料颗粒，用耐火材料颗粒覆盖失蜡模型，重复这种操作，最终用浆液覆盖并将其干燥，直接或者将其容纳在模型框架中支持并焙干后，将其中的失蜡组合物加热熔融而排出，制成原模的孔洞（模型的形成），将铸模烧成后使流入的熔融金属凝固，落砂，切断浇口，经过精整后得到所需的精密铸件。采用本发明的含有聚乙烯系蜡的失蜡模型时，将此失蜡模型溶出而形成模型时，由于热膨胀系数小，所以外壳不会产生裂纹，能够得到精密铸造品。

实施例

以下利用实施例对本发明作更具体说明，但是本发明并不受这些实施例的任何限制。其中这些实施例中记载的份，只要不特别指明均指重量份。

其中，以下记载的聚乙烯系蜡的物性是用以下方法测定的。

特性粘度 $[\eta]$ ：特性粘度 $[\eta]$ 是按照 ASTM D161 测定的。

Mw/Mn：评价了利用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 之比 (Mw/Mn)。作为 GPC 测定装置使用 Alliance2000 (Waters 公司)，作为柱使用 TSKgel GMH₆-HT×2+TSKgel GMH₆-HTL×2 (分别为直径 7.5 毫米 I.D. ×30 厘米，东ソ-株式会社)，作为移动相使用了邻二氯苯(和光纯药，特级试剂)。测定是在柱温度 140℃、移动相流速 1.0 毫升/分钟条件下

进行，检测中采用了差示折射计。分子量校正中采用了单分散聚苯乙烯。

Mz/Mw: 采用与 Mw/Mn 同样方法，评价了 z 均分子量 (Mz) 与重均分子量 (Mw) 之比 (Mz/Mw)。

密度: 密度是按照 JIS K6760 测定的。

软化点: 软化点是采用 JIS K2207 测定的。

收缩率: 将 180°C 下熔融的聚乙烯系蜡注入金属模具(大约 12 厘米(X) × 大约 1 厘米(Y) × 大约 1 厘米(Z) 的长方体)中，直接在 25°C 恒温室内放置 24 小时。然后取出已固化的聚乙烯系蜡作为尺寸测定用模型。测定收缩率时, 用游标卡尺测定尺寸测定用模型的 X 部分的长度后，求出与金属模具之间的尺寸之差。

针入硬度: 针入硬度是按照 JIS K2207 测定的。

丙酮萃取量: 丙酮萃取量测定如下。首先在圆筒滤纸(ADVANTEC No-84) 上加入计量的大约 10 克聚乙烯蜡粉末 (2 毫米左右的正方形)。然后将计量的沸石加入 200 毫升的圆底烧瓶中。在烧瓶中加入 150 毫升丙酮，进行了 5 小时的索克斯累特萃取。将萃取液蒸发，将蒸发后的圆底烧瓶和放入萃取残渣的圆筒形滤纸用温度设定在 80°C 的真空干燥机干燥大约 3 小时。分别计量放入萃取物的圆底烧瓶和放入萃取残渣的圆筒系滤纸。由各计量结果算出萃取量。

熔融粘度: 蜡的熔融粘度是在 140°C 下用布鲁克费尔德粘度计测定的。

酸值: 酸值是按照 JIS K5902 测定的。

实施例 1

按照以下方式用金属茂催化剂合成了聚乙烯系蜡。在经过充分氮气置换的内容积 2 升的 SUS 制高压釜中装入 920 毫升己烷和 80 毫升 1-丁烯，导入氢气直至表压达到 0.95 千克/平方厘米。然后将体系内温度提高至 150°C，之后用乙烯压入 0.3 毫摩尔三异丁基铝、0.004 毫摩尔三苯基碳硼四(五氟苯基)硼酸盐和 0.02 毫摩尔(叔丁酰胺)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷钛二氯化物(シグマアルドリッチ株式会社制造)，开始聚合。然后通过仅连续供给乙烯使总压力保持在 30 千克/平方厘米(表压)，在 150°C 下进行了 20 分钟聚合。

向系统内添加少量乙醇停止聚合后，洗除未反应的乙烯和 1-丁烯。将得到的聚合物溶液在 100℃ 下减压干燥一晚。其结果如表 1 所示，得到了 42.5 克的 $[\eta]=0.24\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=3.1$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度为 902 千克/立方米、软化点为 98℃、丙酮萃取量为 4.4 重量%、针入硬度为 6dmm、收缩率为 0.70 的聚乙烯系蜡（样品 1）。

实施例 2

除了在实施例 1 中装入 910 毫升己烷和 90 毫升 1-丁烯，导入氢气直至 0.88 千克/平方厘米（表压）以外，与实施例 1 同样地进行了聚合。其结果如表 1 所示，得到了 36.2 克的 $[\eta]=0.39\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=3.6$ 、 $M_z/M_w=1.7$ 、密度为 895 千克/立方米、软化点为 93℃、丙酮萃取量为 2.9 重量%、针入硬度为 7dmm、收缩率为 0.34 的聚乙烯系蜡（样品 2）。

实施例 3

除了在实施例 1 中装入 915 毫升己烷和 85 毫升 4-甲基-1-戊烯，导入氢气直至 0.93 千克/平方厘米（表压）以外，与实施例 1 同样地进行了聚合。其结果如表 1 所示，得到了 52.2 克 $[\eta]=0.22\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=2.9$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度为 903 千克/立方米、软化点为 103℃、丙酮萃取量为 4.2 重量%、针入硬度为 5dmm、收缩率为 0.82 的聚乙烯系蜡（样品 3）。

实施例 4

除了在实施例 1 中装入 910 毫升己烷和 90 毫升 4-甲基-1-戊烯，导入氢气直至 0.88 千克/平方厘米（表压）以外，与实施例 1 同样地进行了聚合。其结果如表 1 所示，得到了 44.1 克 $[\eta]=0.36\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=3.0$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度为 882 千克/立方米、软化点为 91℃、丙酮萃取量为 2.3 重量%、针入硬度为 10dmm、收缩率为 0.25 的聚乙烯系蜡（样品 4）。

比较例 1

将乙烯·1-丁烯共聚物（三井化学制造，タフマ-A20090）供给至单轴挤压机，一边在 400℃ 挤压一边加热降解。其结果如表 1 所示，得到了 $[\eta]$

=0.24dl/g、 $M_w/M_n=2.4$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度为 901 千克/立方米、软化点为 94°C、丙酮萃取量为 4.8 重量%、针入硬度为 13dmm、收缩率为 1.32 的聚乙烯系蜡（样品 5）。

比较例 2

高压法聚乙烯系蜡（イーストマンケミカル制造，エポ-レン C-10P）的物性为： $[\eta]=0.36\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=3.6$ 、 $M_z/M_w=3.3$ 、密度为 906 千克/立方米、软化点为 104°C、丙酮萃取量为 5.1 重量%、针入硬度为 6dmm、收缩率为 0.98。

表 1 中记载了实施例及比较例中说明的聚乙烯系蜡的物性。

表 1 聚乙烯蜡的物性

样品名	实施例				比较例	
	1	2	3	4	1	2
$[\eta]/\text{dl/g}$	0.24	0.39	0.22	0.36	0.24	0.36
M_w/M_n	3.1	3.6	2.9	3.0	2.3	3.6
M_z/M_w	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	3.3
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	902	895	903	882	901	906
软化点/°C	98	93	103	91	94	104
丙酮萃取量/ 重量%	4.4	2.9	4.2	2.3	4.8	5.1
针入硬度/dmm	6	7	5	10	13	6
收缩率/%	0.70	0.34	0.82	0.25	1.32	1.08

以下说明本发明的精密铸造用失蜡组合物中使用的聚乙烯系蜡的合成例。

合成例 1

用金属茂催化剂按照以下方式合成了聚乙烯系蜡。在氮气充分置换过的内容积 2 升的 SUS 制高压釜中装入 970 毫升己烷和 30 毫升丙烯，导入氢气直至表压达到 1.8 千克/平方厘米。然后将体系内温度提高至 150°C 后，用乙烯压入 0.3 毫摩尔三异丁基铝、0.004 毫摩尔三苯基碳镧四（五氟苯基）硼酸盐和 0.02 毫摩尔（叔丁酰胺）二甲基（四甲基- η^5 -环戊二烯基）硅烷钛二氯化物（シグマアルドリッチ株式会社制造），开始聚合。然后

仅连续供给乙烯使总压力保持在 30 千克/平方厘米(表压),在 150℃ 下进行了 20 分钟聚合。

向体系内添加少量乙醇停止聚合后,洗除未反应的乙烯和丙烯。将得到的聚合物溶液在 100℃ 下减压干燥一夜。其结果得到了 85.5 克 $[\eta]=0.07\text{dl/g}$ 、密度为 920 千克/立方米、软化点为 109℃、 $M_w/M_n=1.9$ 的聚乙烯系蜡。

将上述合成操作重复 10 次,并将 10 次合成的聚乙烯系蜡熔融混合后冷却,制成样品 1。

合成例 2

在合成例 1 中除了装入 960 毫升己烷和 40 毫升丙烯,并将氢气规定为 1.3 千克/平方厘米以外,与合成例 1 同样地进行了合成。其结果得到了 60.3 克 $[\eta]=0.13\text{dl/g}$ 、密度为 922 千克/立方米、软化点为 105℃、 $M_w/M_n=2.4$ 的聚乙烯系蜡。

将上述合成操作重复 10 次,并将 10 次合成的聚乙烯系蜡熔融混合后冷却,制成样品 2。

实施例 5

在不锈钢容器中加入 30 份 C5 脂肪族不饱和烃系石油树脂(三井化学:ハイレッツ T500,数均分子量 1200)、20 份松香系树脂(播磨化成工业:ハリエスタ-C)、40 份石蜡(日本精蜡:石蜡 135)和 10 份聚乙烯系蜡(样品 1),在 120~130℃ 温度下加热熔融 20~30 分钟,用阿几特(アジター)式搅拌机充分搅拌后,得到了失蜡组合物。

实施例 6

除了在实施例 5 中采用样品 2 作为聚乙烯系蜡以外,与实施例 5 同样地得到了失蜡组合物。

实施例 7

除了在实施例 5 中采用低分子量聚乙烯 HW210P(三井化学)作为聚乙

烯系蜡以外，与实施例 5 同样地得到了失蜡组合物。

实施例 8

除了在实施例 5 中采用氧化型低分子量聚乙烯 HW210MP（三井化学）作为聚乙烯系蜡以外，与实施例 5 同样地得到了失蜡组合物。

比较例 3

除了将实施例 5 中使用的 10 份聚乙烯系蜡改变成 10 份低分子量聚乙烯 HW4202E（三井化学）以外，与实施例 5 同样地得到了失蜡组合物。

比较例 4

除了将实施例 5 中使用的 10 份聚乙烯系蜡改变成 10 份低分子量聚乙烯 HW400P（三井化学）以外，与实施例 5 同样地得到了失蜡组合物。

比较例 5

除了将实施例 5 中使用的 40 份石蜡和 10 份聚乙烯系蜡（共计 50 份）改变成 50 份石蜡以外，与实施例 5 同样地得到了失蜡组合物。

实施例 5~8 和比较例 3~5 的失蜡组合物，以及使用的聚乙烯系蜡的物性分别示于表 2 和表 3 之中。

表 2 失蜡组合物的组成和物性

		实施例				比较例		
		5	6	7	8	3	4	5
失蜡组 合物的 组成 (份)	C5系石油树脂(ハイレ ツツ T500)	30	30	30	30	30	30	30
	松香系树脂(ハリエス タ-C)	20	20	20	20	20	20	20
	石蜡(石蜡 135)	40	40	40	40	40	40	50
	聚乙烯系蜡							
	样品 1	10						
	样品 2		10					
	HW210P			10				
	HW210MP				10			
	HW4202E					10		
HW400P						10		
物性值	软化点/°C (JIS K2207)	73	69	77	77	72	88	64
	针入度/dmm (JIS K2207)	2	2	1	1	2	1	4
	熔融粘度/ mPa·s (140°C, B型粘度计)	18	32	31	32	41	78	8
	抗弯强度/kg·cm ⁻³ (JIS K6911)	70	78	85	84	80	108	45

表 3 聚乙烯蜡的物性

物性项目	聚乙烯系蜡					
	样品 1	样品 2	HW210P	HW210MP	HW4202E	HW400P
熔融粘度/ mPa·s	15	80	80	80	300	650
[η]/dl·g ⁻¹	0.07	0.13	0.13	0.13	0.17	0.26
密度/kg·m ⁻³	920	922	940	940	950	978
软化点/°C	109	105	120	118	107	136
针入硬度/dmm	7	7	4	3	5	1
酸值/KOHmg·g ⁻¹	0	0	0	1	20	0
Mw/Mn	1.9	2.4	3.0	3.0	5.2	2.8

如表 2 所示, 实施例 5~8 和比较例 3、4 的失蜡组合物, 其抗弯强度非常优良。但是比较例 3 的失蜡组合物熔融粘度极高, 所以其成形条件会受到限制。

[注射成形试验]

用实施例 5~8 和比较例 3-5 的失蜡组合物, 在以下条件下进行了注

射成形试验。

成形条件注射时的蜡温：

68℃：实施例 1~4、比较例 1 的失蜡组合物

80℃：比较例 2 的失蜡组合物

58℃：比较例 3 的失蜡组合物

注射压力：30 千克力/平方厘米

射出保持时间：10 秒钟

成形品的蜡模型的形状：如图 1、图 2 所示，为尺寸测定用模型和凹面测定用模型这两种，并分别成形了五个。

将所得到的失蜡模型，在 25℃恒温室内放置 24 小时使尺寸稳定后，测定了收缩率(%)和凹面(m/m)。用游标卡尺测定了尺寸测定用模型的 A、B、C 部分的长度，从与金属模型之差求出收缩率。另外，测量凹面时，以周边部分作为基准，用千分表测定了凹面测定用模型的 a 面、b 面的最凹处凹进去了多少 m/m。凝固收缩率和凹面取各五个模型的测定值的平均值。此外，用肉眼观察了各模型表面流动线和气泡的卷入情况，结果示于表 4 之中。

表 4

测定位置		实施例				比较例		
		5	6	7	8	3	4	5
收缩率 (%)	A 部分	0.81	0.72	0.80	0.73	0.84	0.96	0.88
	B 部分	0.41	0.34	0.31	0.28	0.42	0.56	0.42
	C 部分	0.79	0.72	0.72	0.71	0.81	0.88	0.78
	Xs	0.67	0.59	0.61	0.57	0.69	0.80	0.65
凹面 (m/m)	a 面	0.37	0.29	0.31	0.26	0.44	0.58	0.39
	b 面	0.33	0.31	0.32	0.29	0.40	0.57	0.34
	Xm	0.35	0.30	0.32	0.28	0.42	0.58	0.37
模型表面	流动线	少	无	无	无	少	少	少
	气泡的卷入	无	无	无	无	少	多	无
脱模性		12 个	16 个	16 个	18 个	11 个	12 个	6 个
壳裂纹		小	小	小	小	中	大	小

如表 4 所示，实施例 5~8 和比较例 5 的失蜡组合物，所显示的凝固收缩率和凹面小，尺寸精度稳定，产生的流动线和气泡少，具有良好的表面状态。

铸件成形试验：用实施例 5~8 和比较例 3~5 的失蜡组合物，利用注射成形机制造了具有图 3 所示复杂形状（1：轴、2：齿轮部、3：叶片部、4：底部、5：半球状凹坑）的推进器模型。注射条件为：蜡温度 65℃，注射压力 30 千克力/平方厘米，注射保持时间 10 秒钟。

然后用得到的模型制造了精密铸件。也就是说，将蜡模浸渍在由胶体二氧化硅、水、锆石粉、熔融二氧化硅、莫来石粉等组成的浆液中，在浆液未干燥之前撒上由锆石粉、锆石砂、铝砂、莫来石粉等组成的砂，这样反复操作六次后，最终用浆液覆盖蜡模，在 25℃干燥。之后在高压釜中以 7~9 千克/平方厘米、150~160℃加热熔融 10 分钟，排出失蜡组合物，制成铸模。目视观察了铸模内外的裂纹（壳体裂纹）。然后在 1050℃将此铸模烧成 1 小时，立即使不锈钢（SUS 304）的熔融金属流入其中，落砂，切断浇口，经过精加工后得到了铸件。

与模型的脱模性和壳体裂纹的观察结果示于表 4 之中。

脱模性和壳体裂纹的评价方法如下。

脱模性：表示将模型用溶剂洗涤后连续成形时不能脱落的是第几个（试验三次的平均值）。

壳体裂纹：

大：壳体裂纹很多

中：壳体裂纹稍多

小：几乎没有产生壳体裂纹。

如表 4 所示，实施例 5~8 和比较例 3、4 的失蜡组合物，其脱模性优良。此外，实施例 5~8 和比较例 5 的失蜡组合物，其壳体裂纹少。

产业上利用的可能性

本发明的聚乙烯系蜡具有低收缩率和高硬度，发粘也少。因此，能够很好地用于热熔、失蜡等用途之中。

另外，含有本发明的聚乙烯系蜡的失蜡组合物具有以下优点。

尺寸精度好，即凝固收缩率和凹面（平滑面的凹陷）小，与模具的脱模性良好，蜡模的表面状态优良，流动性好，使用后可以多次回收再用，抗弯强度高，制作铸模时壳体的裂纹极少。

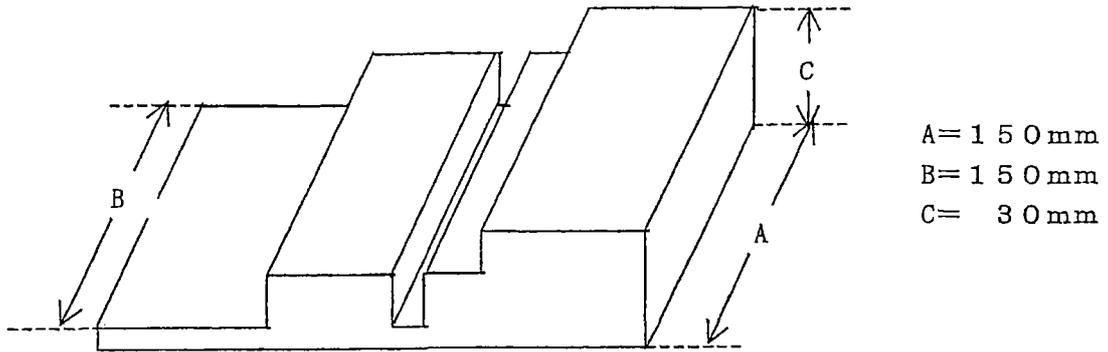


图 1

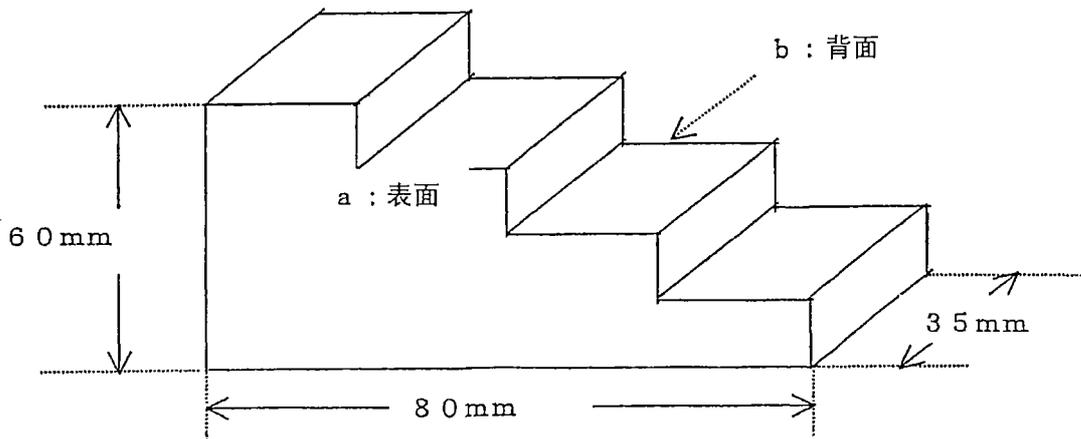


图 2

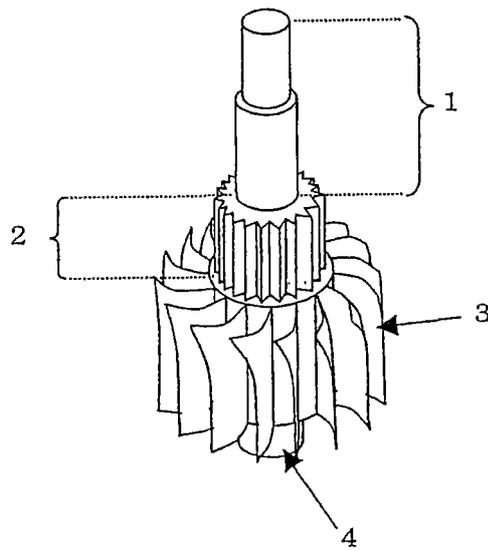


图 3