

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4673560号  
(P4673560)

(45) 発行日 平成23年4月20日(2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日(2011.1.28)

(51) Int.Cl.

F 1

B22C 7/02 (2006.01)

B22C 7/02 101

B22C 9/22 (2006.01)

B22C 9/22 103

B22C 9/22 C

請求項の数 33 外国語出願 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2004-47455 (P2004-47455)  
 (22) 出願日 平成16年2月24日 (2004. 2. 24)  
 (65) 公開番号 特開2004-255465 (P2004-255465A)  
 (43) 公開日 平成16年9月16日 (2004. 9. 16)  
 審査請求日 平成19年2月20日 (2007. 2. 20)  
 (31) 優先権主張番号 10/374773  
 (32) 優先日 平成15年2月25日 (2003. 2. 25)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 501403520  
 ハウメット リサーチ コーポレイション  
 アメリカ合衆国、ミシガン、ホワイトホール、エス. ウォーナー ストリート 1  
 500  
 (73) 特許権者 504070136  
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン  
 コーポレイテッド  
 DOW GLOBAL TECHNOLOGY INC.  
 アメリカ合衆国 48674 ミシガン、  
 ミッドランド、ビルディング 1790、  
 ワシントン ストリート  
 (74) 代理人 100066728  
 弁理士 丸山 敏之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳造用消失性模型

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属又は合金の鋳造物品の形状を有し、インベストメント鋳造に用いられる消失性模型であつて、

A ) 1種又は2種以上のオレフィンモノマーを1種又は2種以上のビニル又はビニリデンモノマーと重合することによって調製された、実質的にランダムなインターポリマーと、

B ) 前記インターポリマー以外の低分子量ポリマーと、を含む模型材料からなり、該模型材料は、前記インターポリマーを60～95重量%、前記低分子量ポリマーを5～40重量%含んでいる、消失性模型。

10

## 【請求項 2】

物品は、射出成形によって形成された形状を有している請求項1の模型。

## 【請求項 3】

形状は、ガスタービンエンジンのブレード又はペーンである請求項1の模型。

## 【請求項 4】

I ピーム形状の模型の寸法変化は、ワックス模型の場合よりも少ない請求項1の模型。

## 【請求項 5】

ワックス模型よりも高い強度を有している請求項1の模型。

## 【請求項 6】

ワックス模型よりも韌性が大きく、脆性が小さい請求項1の模型。

20

## 【請求項 7】

メルトフローレートは、ASTM D1238で350以上である請求項1の模型。

## 【請求項 8】

ワックス模型及びポリスチレン模型よりも収縮が少ない請求項1の模型。

## 【請求項 9】

模型材料は、前記インターポリマー及び前記低分子量ポリマー以外の熱可塑性ポリマーを含んでいる請求項1の模型。

## 【請求項 10】

前記ビニル又はビニリデンモノマーは、ビニル若しくはビニリデン芳香族モノマー、及び/又は、ヒンダード脂肪族若しくは脂環式のビニル若しくはビニリデンモノマーである請求項1の模型。 10

## 【請求項 11】

ビニル若しくはビニリデン芳香族モノマーは、インターポリマーを1~65モル%含んでいる請求項10の模型。

## 【請求項 12】

ビニル若しくはビニリデン芳香族モノマーは、インターポリマーを10~60モル%含んでいる請求項11の模型。

## 【請求項 13】

ビニル若しくはビニリデン芳香族モノマーは、インターポリマーを30~50モル%含んでいる請求項12の模型。 20

## 【請求項 14】

前記低分子量ポリマーは、低分子量ポリスチレン、粘着付与剤、樹脂及びワックスから選択され、平均分子量( $M_n$ )は10,000より小さい請求項1の模型。

## 【請求項 15】

平均分子量( $M_n$ )は5,000より小さい請求項14の模型。

## 【請求項 16】

平均分子量( $M_n$ )は2,000より小さい請求項15の模型。

## 【請求項 17】

実質的にランダムなインターポリマーは、エチレンとスチレンとのインターポリマーであり、低分子量ポリマーは、低分子量ポリスチレンである請求項1乃至16の何れかに記載の模型。 30

## 【請求項 18】

金属又は合金の鋳造物品の形状を有する消失性模型と、該模型にインベストメント鋳造されるシェルモールドとの組合せであって、前記模型は、

A) 1種又は2種以上のオレフィンモノマーを1種又は2種以上のビニル又はビニリデンモノマーと重合することによって調製された、実質的にランダムなインターポリマーと、

B) 前記インターポリマー以外の低分子量ポリマーと、を含む模型材料からなり、

該模型材料は、前記インターポリマーを60~95重量%、前記低分子量ポリマーを5~40重量%含んでいる、組合せ。 40

## 【請求項 19】

物品は、射出成形によって形成された形状を有している請求項18の組合せ。

## 【請求項 20】

模型は、ガスタービンエンジンのブレード又はベーンの形状である請求項18の組合せ。

## 【請求項 21】

模型のメルトフローレートは、ASTM D1238で350以上である請求項18の組合せ。

## 【請求項 22】

形状は、ガスタービンエンジンのブレード又はベーンである請求項18の組合せ。

## 【請求項 23】

I ピーム形状の模型の寸法変化は、ワックス模型の場合よりも少ない請求項1\_8の組合せ。

【請求項 2 4】

ワックス模型よりも高い強度を有している請求項1\_8の組合せ。

【請求項 2 5】

ワックス模型よりも韌性が大きく、脆性が小さい請求項1\_8の組合せ。

【請求項 2 6】

ワックス模型及びポリスチレン模型よりも収縮が少ない請求項1\_8の組合せ。

【請求項 2 7】

前記ビニル又はビニリデンモノマーは、ビニル若しくはビニリデン芳香族モノマー、及び/又は、ヒンダード脂肪族若しくは脂環式のビニル若しくはビニリデンモノマーである請求項1\_8の組合せ。10

【請求項 2 8】

実質的にランダムなインターポリマーは、エチレンとスチレンのインターポリマーであり、低分子量ポリマーは、低分子量ポリスチレンである請求項1\_8乃至2\_7の何れかに記載の組合せ。

【請求項 2 9】

金属又は合金を鋳造するためのシェルモールドを製造する方法であって、金属又は合金の鋳造物品の形状を有する消失性模型を配備し、シェルモールドの中で前記模型をインベストメント鋳造し、前記模型を溶解することにより、シェルモールドにクラックを生じることなく、前記模型をシェルモールドから取り外すこと、を含んでおり。20

前記模型は、A ) 1種又は2種以上のオレフィンモノマーを1種又は2種以上のビニル又はビニリデンモノマーと重合することによって調製された、実質的にランダムなインターポリマーと、B ) 前記インターポリマー以外の低分子量ポリマーと、を含む模型材料からなり、該模型材料は、前記インターポリマーを60~95重量%、前記低分子量ポリマーを5~40重量%含んでいる、シェルモールドの製造方法。

【請求項 3 0】

模型はフラッシュ加熱によって溶解する請求項2\_9の方法。

【請求項 3 1】

模型は蒸気オートクレーブ処理によって溶解する請求項3\_0の方法。30

【請求項 3 2】

前記ビニル又はビニリデンモノマーは、ビニル若しくはビニリデン芳香族モノマー、及び/又は、ヒンダード脂肪族若しくは脂環式のビニル若しくはビニリデンモノマーである請求項2\_9の方法。

【請求項 3 3】

実質的にランダムなインターポリマーは、エチレンとスチレンのインターポリマーであり、低分子量ポリマーは、低分子量ポリスチレンである請求項2\_9乃至3\_2の何れかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】40

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属及び合金のインベストメント鋳造に関し、具体的には、インベストメント鋳造用シェルモールドの作製に使用するパターン材料又は模型材料(pattern materials)及び消失性模型(fugitive pattern)に関する。

【背景技術】

【0002】

「ロストワックス」のインベストメント鋳造は広く知られており、鋳造される物品の消失性模型又は使い捨て式模型の材料は、例えば、ワックス、ポリスチレンその他一般的に使用される消失模型材料が用いられ、その製造は、鋳造される物品の形状に対応する金型50

の中で、流体模型材料を射出鋳造することによって行われる。即ち、消失性模型は、鋳造される物品のレプリカである。大量生産式のインベストメント鋳造作業では、一般的に、複数の消失性模型が、中央の消失性スプルー及び注湯口(pour cup)へ取り付けられ、ギヤング又はクラスターと称される模型組立体(pattern assembly)を形成する。次に、模型組立体はセラミックシェルモールドの中で鋳込み作業が行われ、まず、液体バインダー中にセラミック粉末が含まれたセラミックスラリーの中に消失性模型を繰り返し浸漬し、過剰のスラリーを排出し、粗粒のセラミック粒子又はスタッコで湿らせながらスラリー層をスタッコイングし、その後、所望厚さのセラミックシェルモールドが模型に形成されるまで、空気又は制御された雰囲気中で乾燥させる。最初のセラミックスラリー層及びスタッコ層(例えば、最初の2層)は、シェルモールドの表面被覆層であって、該表面被覆層に、鋳造される溶解金属又は合金が接触する。

#### 【0003】

模型組立体に所望肉厚のシェルモールドが形成されると、模型組立体を、一般的には熱的処理によって未焼成(green)シェルモールドから取り外す。模型組立体は選択的に溶解され、各々が消失性模型の形状を有する複数のモールドキャビティを有するセラミックシェルモールドが形成される。一般的な模型取外し技術は、未焼成シェルモールド/模型組立体を、フラッシュ脱ワックス(flash dewaxing)工程に付すことにより行われる。この工程では、未焼成シェルモールド/模型組立体は、高温のオーブンに入れられ、シェルモールドの模型から急速に溶解する。

その他に、未焼成シェルモールド/模型組立体を蒸気オートクレーブ内に入れることによって行なう模型取外し技術があり、ここでは、高温・高圧の蒸気を用いて模型の取外しが行われ、ワックス模型は未焼成シェルモールドから急速に溶解する。ワックス又はポリスチレンの模型を用いたロストワックス法によってセラミックのシェルモールドを製造する場合、消失性模型は急速に加熱され溶解するので、シェルモールドに内部熱応力が作用する。このため、前述の模型取外し作業の際に、モールドにクラッキング(cracking)又はスプリッティング(splitting)を生じる傾向がある。溶解金属又は合金用のシェルモールドとして使用できるようにするには、模型取外しの際に、モールドのスプリッティング又はクラッキングが発生しないようにせねばならない。

#### 【0004】

模型を取り外した後、シェルモールドを高温で焼成する。これにより、模型の残部を取り外し、溶解金属又は合金を鋳造するのに必要な適当な強度がもたらされる。インベストメント鋳造法及びロストワックス用シェルモールドの製造法は広く知られており、例えば、Operhallの米国特許第3196506号及び第2961751号の他、多数の特許に開示されている。セラミックのシェルモールドには、一般的には、溶解金属又は合金が鋳造される。つまり、シェルモールドの漏斗型注湯口へ溶解材料を注ぎ込むと、溶解材料は重力作用でスプルーへ移動し、ゲートを通って、モールドキャビティの中へ流れ込む。溶解金属又は合金は、モールド内で凝固し、モールドキャビティ内で所望の鋳造品に成形される。即ち、鋳造品の形状は、初めの消失性模型の形をしたモールドキャビティの形状に対応している。鋳造品は、凝固したゲート、スプルー及び注湯口に繋がっている。次に、セラミックのシェルモールドを取り外し、鋳造品を凝固ゲートから切断又は分離して、1又は2以上の仕上加工を施し、検査作業の後、製品として出荷される。

#### 【0005】

前述のロストワックス式のインベストメント鋳造は、ニッケル基又はコバルト基の超合金を用いて、タービンエンジンのブレード又はベーン(エアフォイルと呼ばれる)などのガスタービンエンジンの構成要素を鋳造するのに、広く用いられている。このような鋳造において、一般的に広く用いられている複数成分のワックスブレンド以外の材料から消失性模型を作ることが試みられている。例えば、ロストワックス法のセラミックシェルモールドを作るために、ポリスチレン又はポリウレタンの成形フォームを用いる試みが行われている。しかしながら、ポリスチレン又はポリウレタンフォームの模型は、模型の表面品質、模型強度に欠点があり、また、シェルモールドから模型を取り外す際、シェルモールド

10

20

30

40

50

にクラックを生ずる問題があった。

【発明の開示】

【0006】

<発明の要旨>

本発明は、金属又は合金の鋳造物品の消失性模型つまりレプリカを作るのに使用される模型材料を提供する。模型材料は、第1成分A、第2成分B及び選択的な第3成分Cを含んでおり、第1成分Aは、実質的にランダムインターポリマーであり、望ましくはビニル又はビニリデン芳香族モノマーの少なくとも1種と、追加のモノマー(特にC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>のオレフィン)とを約1~約65モル%含んでおり、第2成分Bは、成分A以外のポリマーであって、望ましくはポリスチレンなどの低分子量ポリマーであり、選択的な第3成分Cは、熱可塑性ポリマー又は模型材料の中に一般的に存在する充填剤(filler)などの他の材料の1種又は2種以上を含んでいる。

【0007】

本発明の一実施例において、成分A、成分B及び選択成分Cの比率は、ロストワックスインベストメント鋳造用シェルモールドを作るのに適した特性を有する消失性模型を射出鋳造できるように選択される。例えば、模型材料は、成分Aとしてエチレン/スチレンインターポリマー、成分Bとして低分子量ポリスチレンを含むものを選択し、その比率については、高速・低成本の射出成形で視覚的にすぐれる表面品質が得られるような模型収縮率(shrinkage rate)と、自動シェルモールド製造の6シグマの製造要件に適合し得る寸法安定性を維持することができる模型の機械的性質と、これまでの熱を利用した模型の急速取外し方法の場合にも、モールドのスプリッティング又はクラッキングを生じることなくシェルモールドから模型を取り外すことができる溶解温度、溶湯流れ速度(メルトフロー率)及び熱膨張係数と、シェルモールドのクリーン燃焼(低灰分)条件などを考慮して選択される。模型材料は、鋳造される物品の消失性模型の作製に用いられ、シェルモールドの中に入れて、次に、シェルモールドから取り除いて、溶解金属材料を鋳造する際のシェルモールドとして使用される。上記の模型材料は、消失フォーム又は他の鋳造において鋳造される物品の消失性模型を作るのに用いられ、消失性模型は破壊され、鋳造される溶解金属材料と置換される。

【0008】

本発明の上記利点は、以下の発明の詳細な説明と図面により、容易に明らかなものとなるであろう。

【0009】

<発明の詳細な記述>

以下に例示する本発明の模型材料は、図1、図2及び図3に示すロストワックスインベストメント鋳造に使用する消失性模型の製造に有用である。特に、本発明に基づく模型材料は、射出成形その他の鋳造により、鋳造物品の形状を有する複数の消失性模型(10)が形成される。図1に示す模型(10)は、ガスタービンエンジンのブレード形状を示しており、エアフォイル部(12a)、プラットホーム部(12b)及びルート部(12c)を有している。なお、本発明は、タービンブレードに限定されるものではなく、その他どんな模型形状の作製に用いることができる。模型(10)は、夫々の消失性スプルーフォーム要素(14)に接合され、該要素(14)は、円錐台形の注湯口形成要素(16)の下部に連結され、ギャング又はクラスターの模型組立体(20)を形成する。注湯口形成要素(16)は、金属、プラスチック又はその他材料からなる支持台(21)の上に直立する消失性ポスト要素(18)によって支持される。要素(14)(16)(18)は、模型(10)と同じ消失性材料、又は、異なる消失性材料(パラフィンワックス、実用ワックスその他適当な材料)を、射出成形又は押出することによって作ることができる。模型(10)と要素(14)(16)(18)は、ワックス溶接、高温接着剤、炭化水素樹脂接着剤及び/又は溶剤結合材料を使用して、互いに接合される。完成した模型組立体(20)は、図1に示されている。

【0010】

模型組立体(20)は、図2に示すセラミックシェルモールド(30)の中に入れられ、液体バ

10

20

30

40

50

インダー中にセラミック粉末が含まれたセラミックスラリーの中に消失性模型を繰り返し浸漬し、過剰のスラリーを排出し、粗粒のセラミック粒子又はスタッコで湿らせながらスラリー層をスタッコイングし、その後、所望厚さのセラミックシェルモールド(30)が模型に形成されるまで、空気又は制御された雰囲気中で乾燥させる。

模型組立体(20)に所望肉厚の生(未焼成)のシェルモールド(30)が形成されると、模型組立体(20)を、一般的には熱的処理によって未焼成シェルモールドから取り外す。模型組立体は選択的に溶解され、各々が消失性模型の形状を有する複数のモールドキャビティ(30a)を有するセラミックシェルモールド(30)が形成される。各モールドキャビティ(30a)は、夫々のスプル(30b)に連通しており、該スプルは、モールド組立体の注湯口(30c)の下部に連通している。各モールドキャビティ(30a)は、最も下位置に選択的に設けられて、結晶開始点となるキャビティ(grain starter cavity)(30d)に連通している。該キャビティは、各模型(10)の最下部(12d)となるもので、部分(12d)は、各模型と一体であってもよく、或いは分離して作られ、接着剤で各模型に取り付けるようにしてもよい。

#### 【0011】

モールド組立体(30)が模型組立体(20)の周りでインベストメント鋳造された後、模型組立体を、公知の急速熱的処理又は上記オートクレーブ処理によって取り除く。急速熱的処理は、例えば、フラッシュ脱ワックス処理であり、生のシェルモールド／模型組立体を、高温(例えば1500°F)のオーブン(図示せず)に入れて、消失性模型を溶解させ、シェルモールドから除去する。蒸気オートクレーブ処理では、シェルモールド／模型組立体は、蒸気オートクレーブの中に入れる。オートクレーブ内では、高温・高圧の蒸気により、模型組立体は急速に溶解し、焼成シェルモールドから除去される。模型組立体(20)をシェルモールド(30)から取り外すのに、その他の模型取外し方法を用いることもできる。

#### 【0012】

模型組立体を取り外した後、モールド組立体(30)を高温で加熱し、模型の残部を取り除き、公知の温度及び時間の条件で焼成することにより、溶解金属又は合金を鋳造するのに適当なモールド強度がもたらされる。模型組立体(20)を取り外し、高温焼成した後のシェルモールド組立体を、図3に示している。図示のモールド組立体(30)は、公知の指向性凝固鋳造炉(42)の中の冷却プレート(chill plate)(40)上に配置されており、誘導溶解坩堝(44)から溶解金属又は合金が投入される位置にある。

溶解金属又は合金を、坩堝(44)からモールド注入口(30c)の中に注ぐと、溶解金属又は合金は、モールド注入口(30c)からスプル(30b)を通って、各々のモールドキャビティ(30a)及びそれに連繋されたキャビティ(30d)の中に流れ込む。キャビティ(30d)では、溶解金属又は合金が冷却プレートと接触し、多くの結晶粒の核が形成され、上向きに成長する。結晶粒は、モールドキャビティ(30a)内の溶解金属又は合金を通って上向きに成長し、周知の如く、柱状結晶のタービンプレード鋳造品が形成される。単結晶タービンプレードは、周知のように、シード(図示せず)を、結晶開始点となるキャビティ(30d)の中に入れ、結晶セレクター通路をシードとモールドキャビティ(30a)の間に配置することにより、各モールドキャビティ(30a)の中で作ることができる。本発明は、指向性凝固鋳造用シェルモールドの製造に限定されるものではなく、結晶開始点となるキャビティ(30d)を必要としないシェルモールドを使用して等軸形結晶鋳物を製造するのに用いられる鋳造法にも使用することができる。

#### 【0013】

本発明の一実施例に係る消失性模型は、模型(10)の他に選択要素(14)(16)(18)を製造するのに用いられ、第1成分A、第2成分B及び選択的な第3成分Cを含んでおり、第1成分Aは、実質的にランダムインターポリマーであり、望ましくはビニル又はビニリデン芳香族モノマーの少なくとも1種と、追加のモノマー(特にC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>の-オレフィン)とを約1～約65モル%含んでおり、第2成分Bは、望ましくは非常に低分子量のポリマー、より望ましくは低分子量ポリスチレンであり、選択的な第3成分Cは、模型材料の充填剤として一般的に存在する1種又は2種以上の熱可塑性ポリマーを含んでいる。

成分A、成分B及び選択成分Cの比率は、高速・低コストの射出成形で視覚的にすぐれ

10

20

30

40

50

る表面品質が得られるような模型収縮率と、自動シェルモールド製造の 6 シグマの製造要件に適合し得る寸法安定性を維持することができる模型の機械的性質と、これまでの熱を利用した模型の急速取外し方法の場合にも、モールドのスプリッティング又はクラッキングを生じることなくシェルモールドから模型を取り外すことができる溶解温度、メルトフローレート及び熱膨張係数と、シェルモールドのクリーン燃焼(低灰分)条件などの特性を有する模型材料が得られるように選択される。

【 0 0 1 4 】

成分の定義

この明細書の中で記載する族(group)に属する元素又は金属の全ては、1989年CRC Press, Inc.が出版し著作権を有する元素周期表に基づいている。また、周期表の族の名称、番号の表記については、IUPAC(国際純正応用化学連合)の方式を用いている。 10

【 0 0 1 5 】

この明細書で用いられる「インターポリマー」という語は、インターポリマーを作るための 2 種以上の異なるモノマーが重合されたポリマーを意味する。これには、コポリマー(共重合体)、ターポリマー(三元重合体)などが含まれる。

【 0 0 1 6 】

この明細書の中で「実質的にランダム(substantially random)」という語は、1種又は2種以上のビニル又はビニリデン芳香族モノマー、及び / 又はヒンダード脂肪族又は脂環式ビニル若しくはビニリデンモノマーを有する 1 種又は 2 種以上の -オレフィンモノマーに由来するポリマーユニットを含む実質的ランダムなインターポリマーという形で用いられており、これは、インターポリマーのモノマーの分配が、ベルヌーイ統計モデル又は第 1 若しくは第 2 オーダのマルコフ統計モデルに記載されていることを意味する [ J. C. Randall, POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York, 1977, pp. 71-78 ]。実質的にランダムなインターポリマーは、3 ユニットより多いビニル又はビニリデン芳香族モノマーのブロックの中に、ビニル又はビニリデン芳香族モノマーが合計量で 15 % より多く含まれていないことが望ましい。また、インターポリマーは、高度のアイソタクチック構造或いはシンジオタクチック構造のどちらにも特徴付けられないことがより望ましい。これは、実質的にランダムなインターポリマーの炭素-<sup>13</sup> NMR スペクトルにおいて、メソ 2 連子連鎖(meso diad sequences)又はラセミ 2 連子連鎖(racemic diad sequences)のどちらかを表す主鎖メチレン及びメチン炭素に対応するピーク面積は、主鎖メチレン及びメチン炭素の合計ピーク面積の 75 % を越えてはならないことを意味する。 20

【 0 0 1 7 】

実質的にランダムなインターポリマー

本発明の模型材料及び消失性射出鋳造模型を調製するのに使用されるインターポリマーは、1種又は2種以上の - オレフィンを、1種又は2種以上のビニル又はビニリデン芳香族モノマー、及び / 又は、1種又は2種以上のヒンダード脂肪族若しくは脂環式のビニル若しくはビニリデンモノマーと重合することによって調製されるインターポリマーを含んでいる。 30

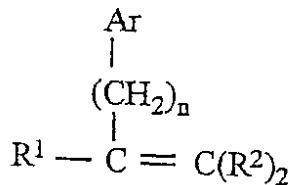
【 0 0 1 8 】

適当な - オレフィンは、2 乃至約 20 個、望ましくは 2 乃至約 12 個、より望ましくは 2 乃至約 8 個の炭素原子を含んでいる。特に適している - オレフィンとして、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1若しくはオクテン-1、又はエチレンとプロピレン、ブテン-1、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン-1又はオクテン-1 の 1 種又は 2 種以上の組合せである。これらの - オレフィンは、芳香族部位を含んでいない。 40

【 0 0 1 9 】

インターポリマーの調製に用いることのできる適当なビニル又はビニリデン芳香族モノマー(vinyl or vinylidene aromatic monomers)として、例えば、下記式によって表されるものを挙げることができる。 50

## 【化1】



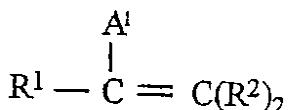
該式において、 $\text{R}^1$ は、水素と、炭素原子を1乃至約4個含むアルキル基とからなる群から選択され、水素又はメチルが望ましく、 $\text{R}^2$ は、水素と、炭素原子を1乃至約4個含むアルキル基とからなる群から独立して選択され、水素又はメチルが望ましく、 $\text{Ar}$ は、フェニル基、又は、ハロ、 $\text{C}_{1-4}$ -アルキル及び $\text{C}_{1-4}$ -ハロアルキルから成る基から選択される1~5個の置換基で置換されたフェニル基であり、 $n$ は、0乃至約4の値であり、0~2が望ましく、0が最も望ましい。

ビニル又はビニリデンの芳香族モノマーの代表例として、スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロスチレンなどがあり、さらにこれら化合物の全ての異性体などを挙げることができる。特に適したモノマーは、スチレンと、その低アルキル又は低ハロゲン置換された誘導体である。望ましいモノマーとして、スチレン、-メチルスチレン、スチレンの低アルキル-( $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_4$ )又はフェニル環置換誘導体(例えば、オルト-メチルスチレン、メタ-メチルスチレン及びパラ-メチルスチレン)、環ハロゲン化スチレン、パラ-ビニルトルエン又はそれらの混合物などがある。より望ましい芳香族モノビニリデンモノマーはスチレンである。

## 【0020】

「ヒンダード脂肪族又は脂環式ビニル若しくはビニリデン化合物(hindered aliphatic or cycloaliphatic vinyl or vinylidene compounds)」という語は、下記式に対応する付加重合可能なビニル又はビニリデンモノマーを意味する。

## 【化2】



該式において、 $\text{A}^1$ は、立体的バルク性(sterically bulky)で、炭素数20以下の脂肪族又は脂環式置換基であり、 $\text{R}^1$ は、水素と、炭素原子を1乃至約4個含むアルキル基とからなる群から選択され、水素又はメチルが望ましく、 $\text{R}^2$ は、水素と、炭素原子を1乃至約4個含むアルキル基から成る群から独立して選択され、水素又はメチルが望ましい。また、 $\text{R}^1$ と $\text{A}^1$ は、共に環系を形成してもよい。最も望ましいヒンダード脂肪族又は脂環式ビニル若しくはビニリデン化合物は、シクロヘキセン及び置換シクロヘキセン、並びに5-エチリデン-2-ノルボルネンの様々な異性体のビニル環置換誘導体である。特に適しているのは、1-、3-、及び4-ビニルシクロヘキセンである。

## 【0021】

実質的にランダムなインターポリマーは、一般的には、グラフト化、水素化、機能化(functionalization)、又は当該分野の専門家に広く知られたその他反応によって変性させることができる。ポリマーは、確立された技術により、容易にスルホン化又は塩素化され、機能化された誘導体が得られる。

## 【0022】

実質的にランダムなインターポリマーは、様々な架橋結合を行なうことによって変性される(modified)。架橋結合法として、ペルオキシド、シラン、硫黄、放射線又はアジドを用いた硬化システムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。様々な架橋結合

10

20

30

40

50

技術に関しては、米国特許第5 8 6 9 5 9 1号及び第5 9 7 7 2 7 1号に十分説明されており、これら特許の内容は、引用を以て本願に組み入れるものとする。

【0023】

デュアル硬化システム(Dual cure system)は、加熱工程、湿気硬化(moisture cure)工程及び放射線工程の組合せを使用するもので、これを効果的に利用することもできる。デュアル硬化システムは、米国特許第5 9 1 1 9 4 0号及び第6 1 2 4 3 7 0号に開示されており、これら両特許についても、引用を以て本願に組み入れるものとする。例えば、ペルオキシドの架橋剤とシラン架橋結合剤、ペルオキシド架橋剤と放射線、硫黄含有架橋剤とシラン架橋剤を組み合わせて使用することが望ましい。

【0024】

実質的ランダムなインターポリマーは、様々な架橋結合を行なうことによって変性される。その方法として、ジエン成分を3量体(termonomer)として含有させ、次に前記方法によって架橋結合することができるが、これに限定されるものではない。また、架橋剤として、例えば硫黄を使用し、ビニル基を介して加硫することもできる。

【0025】

実質的ランダムなインターポリマーは、疑似ランダムインターポリマーを含むものである。これは、James C. Stevens氏等によるE P公開公報第0 4 1 6 8 1 5号及び第0 7 6 5 8 8 8号と、Francis J. Timmers氏による米国特許第5 7 0 3 1 8 7号に記載されており、これらは引用を以て本願に組み入れるものとする。実質的ランダムなインターポリマーは、米国特許第5 8 7 2 2 0 1号に記載された実質的ランダムなインターポリマーを含んでおり、この特許についても引用を以て本願に組み入れるものとする。実質的ランダムなインターポリマーの適当な例として、米国特許第6 1 9 1 2 4 5号に記載された -オレフィン/ビニル、芳香族/ビニル、芳香族/-オレフィンテトラドを挙げることができ、この米国特許についても引用を以て本願に組み入れるものとする。

【0026】

実質的ランダムなインターポリマーは、1種又は2種以上のメタロセン又はCGC触媒(constrained geometry catalysts)が様々な共触媒と存在する中で、重合可能なモノマーの混合物を重合させることによって調製することができる。重合反応の望ましい条件は、大気雰囲気で3 0 0 0 気圧以下、温度-3 0 ~ 2 0 0 である。実質的ランダムなインターポリマーの調製に使用される方法として、例えば、米国特許第6 0 4 8 9 0 9号及び米国特許第6 2 3 1 7 9 5号に記載されており、これらの内容は、引用を以て本願に組み入れるものとする。

【0027】

実質的ランダムなインターポリマーを調製するために適当な触媒及び方法の例は、米国特許第5 0 5 5 4 3 8号、第5 0 5 7 4 7 5号、第5 0 9 6 8 6 7号、第5 0 6 4 8 0 2号、第5 1 3 2 3 8 0号、第5 1 8 9 1 9 2号、第5 3 2 1 1 0 6号、第5 3 4 7 0 2 4号、第5 3 5 0 7 2 3号、第5 3 7 4 6 9 6号、第5 3 9 9 6 3 5号、第5 4 7 0 9 9 3号、第5 8 6 6 7 0 4号、第5 9 5 9 0 4 7号、第6 1 5 0 2 9 7号及び第6 0 1 5 8 6 8号の他、E P公開公報第0 4 1 6 8 1 5号、第5 1 4 8 2 8号(米国特許第6 1 1 8 0 1 3号)、第5 2 0 7 3 2号(米国特許第5 7 2 1 1 8 5号)に開示されており、これらの米国特許は全て、引用を以て本願に組み入れるものとする。

【0028】

実質的ランダムなインターポリマーを調製する際、高温でビニル又はビニリデン芳香族モノマーを単独重合することにより、所定量のアタクチックビニル又はビニリデン芳香族ホモポリマーが形成される。ビニル又はビニリデン芳香族ホモポリマーは、一般的には、本発明の目的に悪影響をもたらさないので、その存在は許容される。ビニル又はビニリデン芳香族ホモポリマーは、必要に応じて、インターポリマーから分離することができる。この場合、例えば、インターポリマー又はビニル若しくはビニルデン芳香族ホモポリマーのどちらかに非溶媒のものを用いて、溶液から選択的に析出させる抽出技術を用いることができる。本発明の目的では、アタクチックビニル又はビニリデン芳香族ホモポリマーの

10

20

30

40

50

インターポリマーの総重量に対して、20重量%以下、好ましくは15重量%より少ないことが望ましい。

【0029】

実質的ランダムな-オレフィン/ビニル又はビニリデン芳香族インターポリマーは、特開平07/278230に記載の方法、John G. Bradfute氏等(W.R. Grace & Co.)によるWO95/32095に記載の方法、R.B. Pannel(Exxon Chemical Patents Inc.)によるWO94/00500に記載の方法及びPlastic Technology, p. 25,(1992年9月)に記載の方法によっても調製することができ、これらの文献は全て、引用を以て本願に組み入れるものとする。

【0030】

10

模型材料

成分Aは、望ましくは1種又は2種以上のビニル若しくはビニリデン芳香族モノマー(1~約65モル%、望ましい範囲は10~60モル%、より望ましい範囲は30~50モル%)と、追加モノマーを含む実質的ランダムなインターポリマーを1又は2種以上含んでいる。望ましい追加モノマーは、エチレン単独、又は、エチレンと、プロピレン、4-メチル、1-ペンテン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1又はノルボルネンの少なくとも1種との組合せである。

【0031】

成分Bは、例えば、平均分子量(Mn)が<10,000、望ましくは<5,000、最も望ましくは<2,000の低分子量ポリスチレン(PS)の如き、低分子量ポリマーを1種又は2種以上と、粘着付与樹脂又はワックスを含んでいる。

20

【0032】

選択成分Cは、熱可塑性ポリマーを含んでおり、該ポリマーは、メルトフローレート(MFR)(ASTM D1238, 200C, 5Kg)が、10分当たり100gより大きく、望ましくは200gより大きく、最も望ましくは300gより大きい。さらに、成分Cは、模型特性の達成を損なわない範囲で添加剤を含むことができる。添加剤として、酸化防止剤(例えばIrganox(登録商標)1010のような、ヒンダードフェノール)、亜リン酸塩(例えば、Irgafos(登録商標)168)、紫外線安定剤、粘着添加剤(例えば、ポリイソブチレン)、粘着防止添加剤、着色剤、顔料、充填剤などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。BPA(ビスフェノールA)、架橋結合されたポリスチレン、粉末ポリスチレン又はアクリル粒子のような有機充填剤を、合計量で0~40重量%含むことができる。

30

【0033】

模型材料は、成分A、成分B及び選択成分Cのブレンドであり、その比率は、ロストワックスインベストメント鋳造法で使用するモールド組立体(30)を製造するのに適した模型特性を発揮できるように選択される。この目的を達成するための構成比率は、重量%にて、成分Aは、10~95%、望ましくは30~80%、最も望ましくは50~70%であり、成分Bは、5~60%、望ましくは10~50%、最も望ましくは20~50%であり、選択的に含まれる少なくとも1種の他のポリマー成分Cは、2~40%、望ましくは5~20%、最も望ましくは10~15%である。

【0034】

40

上記のロストワックスインベストメント鋳造に用いられるモールド組立体(30)を製造するのに適した模型特性を有する消失性模型材料として、例えば、成分Aとしてエチレン/スチレンのインターポリマー(ESI)を模型材料の約60重量%、成分Bとして低分子量ポリスチレンを模型材料の約40重量%含むものを例示することができるが、これに限定されるものではない。このような模型材料は、高速・低コストの射出成形で視覚的にすぐれる表面品質が得られるような模型収縮率と、自動シェルモールド製造の6シグマの製造要件に適合し得る寸法安定性を維持することができる模型の機械的性質と、これまでの熱を利用した模型の急速取外し方法の場合にも、モールドのスプリッティング又はクラッキングを生じることなくシェルモールドから模型を取り外すことができる溶解温度、メルトフローレート及び熱膨張係数を発現し、シェルモールドのクリーン燃焼(低灰分で微量金

50

属なし)が達成される。

【実施例】

【0035】

実施例で使用するエチレン／スチレンのインターポリマー(ESI-1)の調製

ESI-1インターポリマーは、連続式ループ反応器の中で調製した。インガーソル・ドレッサー(Ingessoll-Dresser)のツインスクリューポンプを用いて混合した。反応器は、475 psig(3275 kPa)で液体一杯となる。原材料及び触媒／共触媒の流れを、ループ型反応器の配管内のインジェクター及びKenicsの静的ミキサーにより、反応器へ供給した。ルートポンプの排出物からのプロセスの流れは、ループポンプの吸入管へ戻る前に、2つのシェル及び管状熱交換器を通る。最後の熱交換器を出ると、ループの流れは、インジェクター及び静的ミキサーを通って、ポンプの吸入管へ戻る。必要に応じて、第2モノマー／原料(feed)のインジェクター及びミキサーを用いることができる。ループ温度を制御するために、伝熱オイル又はテンパード水(tempered water)を熱交換器のジャケット中を循環させた。2つの交換器間のループ反応器の出口ストリームを取り除いた。出口ストリームの流れ及び溶液濃度を、Micro-Motion(商標名)質量流量計によって測定した。 10

【0036】

エチレンを溶液中に保持するために、溶媒を、主として原料フローの一部として、反応器へ注入した。エチレン注入前に、加圧ポンプにより、スプリットストリームを、ループ反応器のポンプシールのためのフラッシュフロー(flash flow)として供給した。追加の溶媒を、触媒の希釈剤として加えた。溶媒は、加圧ポンプの吸入側で無抑制(uninhibited)スチレンモノマーと混合した。加圧ポンプにより、約650 psig(4,865 kPa)で、溶媒とスチレンを反応器へ供給した。スチレンの流れを、Micro-Motion(商標名)質量流量計で測定した。流量計／制御器を用いて、水素を、エチレン制御弁の出口のエチレンストリームへ送り込んだ。 20

【0037】

エチレン／水素は、溶媒／スチレンのストリームとは雰囲気温度で混合される。フィードストリームが反応器ループに入るとき、その全体温度は、グリコール冷却式熱交換器によって約2まで低下させた。3種類の触媒成分は、独立した3つのタンク内で調製した。新しい溶媒と、濃縮触媒／共触媒／第2の共触媒のプレミックスを、夫々のタンクの中で混合し、速度可変式のPulsafeeder(商標名)ダイヤフラムポンプにより、反応器へ供給した。前述したように、3種類の触媒は、反応器ループへ入れられ、インジェクター及び静的ミキサーを通ってツイン式スクリューポンプの吸入側に入る。原材料のストリームは、触媒注入箇所の上流のインジェクター及び静的ミキサーを通って、又は、必要に応じて、2つの交換器の間にある原料インジェクター／ミキサーを通って、反応器の中へ供給される。 30

【0038】

Micro-Motion(商標)質量流量計で溶液濃度を測定後、触媒停止物質(水)を反応器の生成物ラインの中へ添加して、重合を終了させた。ラインの静的ミキサーにより、触媒停止物質と添加剤を、反応器の廃液ストリームの中に分散させた。このストリームは、反応器を出た後、ヒータに入り、追加のエネルギーを溶媒瞬間除去のために供給した。廃液がヒータを出た時に瞬間除去が行われ、反応器の圧力制御弁により、圧力を、絶対圧力で475 psig(3,275 kPa)から約450 mmHg(60 kPa)まで低下させた。 40

【0039】

溶媒が瞬間除去されたポリマーは、揮発セクションに入る。揮発セクションでフラッショニングした揮発性物質は、グリコール被覆式熱交換器で凝縮され、真空ポンプによって通過し、蒸気／液体分離容器へ排出される。第1段階の真空システムでは、溶媒／スチレンは、この容器の底部から再利用溶媒として取り出される。一方、未反応エチレンは上部から排出する。エチレンのストリームは、Micro-Motion(商標)質量流量計で測定した。排出されたエチレンの測定値と溶媒／スチレンのストリーム中に溶解したガスの計算値を用いて、エチレン変換を計算した。ポリマーと残留溶媒は、ギアポンプにより、最後の揮発 50

装置(devolatilizer)へ送り込まれる。第2の揮発装置では、絶対圧力約10mmHg(1.4kPa)で運転し、残留溶媒を除去した。乾燥ポリマー(総揮発物質<1000ppm)を、ギアポンプで水中のペレタイザーへ送り込み、遠心力脱水した後、回収した。ESI-1の調製条件を表1a、特性を表1bに夫々示している。

【0040】

【表1a】

表1a ESI-1の調製条件

ESI #	反応 装置 温度 °C	溶媒 流量 lb/hr	スチレン 流量 lb/hr	水素 流量 lb/hr	スチレン 流量 lb/hr	エチレン 変換 %	B/Ti モル比	MMAO <sup>c</sup> /Ti モル比	触媒 <sup>a</sup>	共触媒 <sup>b</sup>
ESI-1	69.0	20,945	1,116	0.0924	4,533	97.2	1.20	7.9	A	B

a 触媒Aは、引用を以て本願へ記載加入した米国特許第6150297号の実施例3に記載されているとおりに調製した(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-yl)ジメチル(t-ブチルアミド)-シランチタニウム 1,4-ジフェニルブタジエン)である。

b 触媒Bは、引用を以て本願へ記載加入した米国特許第5919983号の実施例2に記載されているとおりに調製したビス(水素化牛脂アルキル)メチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

c Akzo NobelからMMAO-3A (CAS# 146905-79-5)として市販されている変性メチルアルミニオキサンである。

【0041】

【表1b】

表1b ESI-1の特性

名称	メルトフロー レート (dg/分)*	共重合体 スチレン (wt%)	共重合体 スチレン (モル%)	共重合体 エチレン (wt%)	共重合体 エチレン (モル%)
ESI-1	6.5	77(分)	47(分)	23(最大)	53(最大)

\* ASTM D1238 (190°C/2.1Kg, 12)

【0042】

### ブレンドの調製

全てのブレンドは、まず最初に、化合を行なう前に十分にドライブレンドした。化合は、Berstorff PTW/25Pのツインスクリュー式押出機を配備したHaake Polylabシステムを用いて行なった。押出機の代表的な温度は、出力量が12~22lbs/hrにて160~190である。水槽の温度は5である。ブレンドの組成は、ブレンド成分の総重量に対する重量%で表している。

【0043】

### 試験方法

10

20

30

40

50

E S I サンプルのスチレン分析

インターポリマースチレン含有量及びアタクチックポリスチレン濃度は、米国特許第6476141号に記載されたプロトン核磁気共鳴(<sup>1</sup>H N.M.R)によって求めた。この特許の内容は、引用を以て本願に組み入れるものとする。

## 【0044】

溶解温度：

模型材料混合物の溶解温度は、ASTM D3418方法に準拠して行ない、示差走査熱量計(DSC)により求めた。ここで、

$$T_m = (\text{ピークで測定した}) \text{溶解温度}$$

$T$  = 溶解ゾーンの幅

$H_{fus}$  = 融解物の潜熱

である。

## 【0045】

メルトフローレート(MFR)の測定：

模型材料ブレンドのMFRは、ASTM D1238方法に基づいて決定した。

分子量

特に明記しない限り、本発明で使用するポリマー組成物の分子量は、ASTM D1238方法に基づくメルトイソインデックス測定、条件200 / 5 kg(I<sub>5</sub>としても知られている)を用いて表示している。

## 【0046】

膨張係数 - 熱機械的分析(TMA)

膨張係数は、ASTM E831方法により測定した。ここで、

$T_s$  = 軟化温度(プローブの穿通)

$T_m$  = オンセット(正接切片)の溶解温度

$$= \text{膨張による歪} \{ (t_{exp} - t_{init}) / t_{init} \times 100 \}$$

$CTE_{(max\_exp)}$  = 熱膨張係数(0から最大膨張まで)

$CTE_{(max\_slope)}$  = 熱膨張係数(最大勾配)

$T_{(10\sim30\%pen)}$  = 温度範囲(10~30%プローブ穿通)

$T_{(Tm-30\%pen)}$  = 温度範囲(オンセットの溶解温度から30%プローブ穿通まで)

である。

CTE(最大膨張)

CTE(最大膨張)は、ASTM E831方法により測定した。

## 【0047】

寸法変化(Iビーム)収縮率

寸法変化の測定は、本発明に基づいて模型材料を射出成形したIビーム模型サンプル(図4A及び4B参照)を用いて行なった。模型材料は、成分Aとしてエチレン/スチレンインターポリマー(ESI)を60重量%、成分Bとして低分子量ポリスチレンを40重量%含んでおり、これは、例えばCASPHERと称される模型材料である。比較のために、同様なIビーム模型サンプルをポリスチレンを用いて射出成形した。このポリスチレンは、消失性模型の商業生産に現在用いられているもので、供給源が異なるもの(Total Fina ELFのAtofinaディビジョンによるLacqrene 1541ポリスチレンと、Deltech Polymers Corp.による高流動性結晶ポリスチレンPS-541)と、異なる2種類の模型用ワックス混合物(5042及び5038と称されている)で作られたものである。模型の寸法収縮は、光学測定式FOV Smart Scope(OGP)により、又は以下の方法を用いた同様な光学測定装置を用いて測定した。Iビーム模型用のT形取付具は、図4Cに示すOGPテーブルの所定位置に固定した。Iビーム模型サンプルの各々は、ホルダーの中に配置される。模型ターゲットの穴Hは平坦部の上面に設けられ、Iビーム模型サンプルの厚肉端部(0.0250インチ)はホルダーの右側にある。OGPの照明は、良好な照明コントラストを得るために、バック証明及び補助照明をオフにし、「リング」ライトの値を10に調節した。穴Hの縁部の視認性を高めるために、黒色ハイライト又は白色ペイントを、サンプルの平らな部分に施す。次に

10

20

30

40

50

、光学素子(optics)が左側の穴H近傍の平らな部分に焦点が合うように、Iビーム模型の左端部が光学素子の下に来るまで、OGPテーブルを移動させる。光学素子の使用倍率を35倍に設定した。OGPテーブルを移動させて、光学式スコープの円形レチクルを左側のサンプル穴Hの上に設定した後、レチクルを穴Hに合わせる。X、Y及びZ座標を、左側の測定穴Hでゼロに合わせる。次に、OGPテーブルを移動させて、サンプルの右側の穴Hを円形レチクルと一致させる。測定軸は右側の穴と位置を合わせる。2つの穴Hの中心間の距離を測定する。各サンプル群に関し、平均値、最大値、最小値、標準偏差、信号対雑音比(S/N比)、ノミナル最良値(Nominal The Best)(NTB)、収縮率、1インチ当たりの収縮量、及びサンプルサイズ(試験サンプルの数)について、統計学的計算を行なった。

10

#### 【0048】

##### フレックスモジュラス

フレックスモジュラスは、ASTM D-790に準拠して測定した。

##### 最大抗張力

最大抗張力は、ASTM D638に準拠して測定した。

#### 【0049】

##### 射出成形

Fanuc Roboshot EV110トンの射出成形機を用いて、サンプルの射出成形を行なった。射出サイクル時間は、ポリスチレン材料及びESIブレンド材料から作ったサンプルについては30秒、模型ワックスで作ったサンプルについては60秒とした。ワックス製サンプルの射出成形は、サンプルの形状に応じて、温度140～160°F、パック圧力150～200psiで行なった。ポリスチレン製サンプルの射出成形は、サンプルの形状に応じて、温度390～550°F、パック圧力6000～10000psiで行なった。ESIブレンドサンプル(表1のCASPER材料と称されるNo.5以外の実験材料)の射出成形は、サンプルの形状に応じて、温度235～330°F、パック圧力3500～11000psiで行なった。CASPERブレンドサンプル(表1の実験材料No.5)の射出成形は、サンプルの形状(Iビーム、引張強度試験棒、楔形試験片)に応じて、温度260～290°F、パック圧力6500～8000psiで行なった。

20

#### 【0050】

##### 燃焼性能(Burnout Performance)

30

図5Aの楔形ブロック模型を用いて、フラッシュ脱ワックス処理による模型の取外し中に、燃焼性能(モールドスプリッティングに対する感受性)を評価した。この楔形模型は、楔の縁部に沿って、シェルモールドにクラックを生じさせることがしばしばある。試験用楔形シェルモールドは、各楔形ブロック模型とは異なる模型材料をブレンドしたのものを用いて組み立てたものである。6つの異なる楔形模型を、夫々のドレンチューブTに連結し、注湯カップPCに取り付けられた共通のリングゲートGの上に配置し、図5Aに示す模型組立体を形成した。模型組立体の各々は、従来のワックスによる楔形模型と、ポリスチレン製楔形模型を対照として含んでいる。次に、各模型組立体は、DSSC(指向性凝固/単結晶)セラミックシェルモールドの製造と同じ要領でインベスト鋳造した。シェルモールドは、市販のシェルモールド構造であり、アルミナ及びアルミニン酸コバルトを用いて形成したセラミックのスラリー/スタッコの表面コート、4層のセラミック(ジルコン)のスラリー/スタッコからなるバックアップ層、及びスラリー被覆層からなり、模型材料の評価を行なうのに適当な製造方法を用いて、燃焼による処理を行なった。

40

本発明に係る模型用ブレンド材料を有するシェルモールド(図5B)を、1450°Fのガス燃焼式トンネル型キルン炉の中でフラッシュ加熱した。従来のワックス模型だけを含むシェルモールドは、ボイラークレープ内でワックスの大部分を取り除いた後、1450°Fのガス燃焼式トンネル型キルン炉の中でフラッシュ脱ワックスした。シェルモールドのスプリットのタイプ、位置(楔形の尖端、側部又は表面)、及び深刻度(スプリットの長さ)に関して、目視検査を行なった。異なる模型材料でブレンドしたサンプルについて、模型を取り外す際のモールドスプリッティングを対照ワックス模型と比較して、「劣る(w

50

orse)」、「同等(equal to)」、「優れる(better)」を評価した。

【0051】

成分AとしてE S I - 1を使用し、混合組成の異なる模型材料ブレンドについて試験した。試験した材料の成分を表1に、試験結果を表2に示している。

【0052】

【表1】

表1:

実験番号:	ESI(重量%)	他の混合成分(重量%)
1	80%	20% Piccolastic D125
2	60%	40% Piccolastic D125
3	80%	20% Piccolastic A75
4	70%	30% Piccolastic A75
5	60%	40% Piccolastic A75
6	80%	20% WM5042
7	60%	40% WM5042
8	95%	5% paraffin wax 1278
9	90%	10% paraffin wax 1278
10	80%	20% paraffin wax 1278
11	95%	5% stearic acid
12	90%	10% stearic acid
13	80%	20% Piccolyte S125
14	80%	20% Valtec HH442H
15	90%	10% EVA, Escorene
16	80%	20% Piccolastic A75 + 10% EVA, Escorene
比較実験:		
1	0%	Deltech, Crystal Polystyrene PS-541
2	0%	Atofina, Lacqrene Polystyrene 1541
3	0%	WM 5038
4	0%	WM 5042

【0053】

10

20

30

【表2】

実験番号	機械的性質					熱機械的性質					燃焼性能	
	最大抗張力 (PSI)	ブルクス モジュラス (KSI)	軟化温度 $T_g$ (°C)	溶解温度 $T_m$ (°C)	E 膨張係数 (%)	CTE 最大膨張 ( $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ )	CTE 最大傾斜 ( $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ 30%穿通 までのTm	MFR (gm/10分)			
1	2324	325.2										
2	7342	309.7										
3	2432	331.0	37	36	3.03	385	46	25	100	同等 (Fair)		
4	3008	338.8										
5	5399	325.4	37	38	2.50	321	82	18	438	優れる (Good)		
6	2398	103.2	32	34	0.32	101	1216	84	187	同等 (Fair)		
7	1197											
8	1672											
9	2299	149.1	33	35	0.28	88	104	55	98	劣る (Poor)		
10	2544											
11	1741	144.4	34	35	0.87	129	131	35	80	劣る (Poor)		
12	2342											
13	4957	320.2	31	33	0.24	79	89	76	107	劣る (Poor)		
14	5126	304.4	31		0.46	55	208	73	76	劣る (Poor)		
15	2956	202.8										
16	1645	247.5	39									
比較実験 :												
1	6050	440.0	83	89	0.74	89	132	61	22	非常に劣る (Very Poor)		
2	6092	420.8	84	92	0.73	87	132	58	18	非常に劣る (Very Poor)		
3	879	1.1	51	41	0.76	24	278	14	>10,000	優れる (Good)		
4	558	0.9	39	58	0.54	105	210		>10,000	優れる (Good)		

表2 :

【0054】

## 【表3】

表3：寸法分析  
I ビーム模型の標的間距離

実験番号：	平均	最大	最小	標準偏差	S/N比 ノミナル最良値	収縮率	収縮 インチ/インチ
5	5.4935	5.4946	5.4926	.0005	81.0	0.1175	.0012
比較実験：							
1	5.4862	5.4873	5.4849	.0007	78.0	0.2508	.0025
2	5.4849	5.4855	5.4842	.0003	84.2	0.2740	.0027
3	5.4774	5.4861	5.4735	.0032	64.8	0.4110	.0041
4	5.4749	5.4778	5.4727	.0017	70.4	0.4570	.0046

## 【0055】

## 備考：

比較例1は、Deltech Polymers Corp.製の高流動性PS-541ポリスチレンである。比較例2は、高流動性Atofina Lacqrene 1541ポリスチレンである。比較例3及び4は、夫々、Howmet Castings Corporation製のこれまでの模型ワックス材料(WM5042及びWM5038)である。

Piccolaastic(商標名)A-75は、Eastman/Hercules Chemicalによる低分子量ポリスチレンである。

Piccolaastic(商標名)S-125は、Eastman/Hercules Chemicalによるポリ-ベータ-ピネン由来の低分子量樹脂である。

Escorene(商標)は、ExxonMobil Chemicalによるエチレン-ビニル-アセテート共重合体である。

WM5042は、Howmet Castings Corporation製のこれまでの模型ワックス材料である。

Paraffin Wax 1278は、The International Group, Incorporatedから入手した特別ブランドのパラフィンワックスである。

Valtec(商標名)は、Basell North America, Incorporatedによる高流動性ポリプロピレンである。

## 【0056】

表2に示す燃焼性能(burnout performance)は、シェルモールドにクラック、スプリット、破碎が起こったり、表面コートの反応又は鋳造介在物(casting inclusions)などの欠陥を生ずることなく、未焼成シェルモールドから取り外すことのできる模型材料の能力である。燃焼品質(burnout quality)は、多くの熱機械的材料特性による影響を受ける。この熱機械的材料特性として、例えば、軟化温度( $T_s$ )、溶解温度( $T_m$ )、膨張係数(%)、CTE(最大膨張及び最大傾斜)、メルトフローレート(MFR)が挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

業界の経験では、模型材料は、 $T_s$ 値、 $T_m$ 値及び膨張係数が低く、MFRが高い場合には、燃焼において最も良い結果をもたらすとされている。模型材料の軟化及び溶解温度が100よりも高いか、及び/又は膨張係数が3.0%より大きいと、通常の場合、材料は速やかに溶解温度に達することができず、未焼成シェルモールドから流れ出すことができない。従って、膨張によってシェルモールドにスプリット又はクラックが生ずる前に、シェル欠陥を生ずる。MFRも同様に、熱による模型材料の取外しプロセスに影響を及ぼす重要な材料特性である。例えば、模型材料が溶解すると、溶解材料は、加熱されたシェルモールドから速やかに流れ出ることができるため、内部圧力によって生じる欠陥の液体模型材料への拡大は防止される。MFRが350よりも小さいと、模型材料のシェルモールド内での滞留時間が長くなり過ぎるので、商業的規模で生産を行なう燃焼プロセスでは受け入れ難いことが分かった。

10

20

30

40

50

## 【0057】

表2から明らかなように、E S I 模型材料ブレンドについて試験した全ての特性について、No. 3、No. 5 及びNo. 6 のブレンドの場合、 $T_s$  及び $T_m$ は従来の模型ワックス材料(比較例No. 3 及びNo. 4 )と同等か又はそれ以下であるが、燃焼性能ではすぐれている。No. 3 、No. 5 及びNo. 6 のE S I 模型材料ブレンドはまた、ポリスチレン模型材料(比較例No. 1 及びNo. 2 )よりも遙かに高いM F Rを示した。実験でのC A S P E R ブレンド5 (No. 5 )の場合、そのM F Rは、ポリスチレンよりも10倍大きかった。これにより、フラッシュ加熱又は蒸気オートクレーブのような熱処理を用いて、模型取外し作業を行なう場合、模型材料のメルトフローは増大する。

## 【0058】

10

No. 3 、No. 5 及びNo. 6 の模型材料は、溶解温度が低く、膨張率が小さく、M F Rが大きいため、燃焼特性(burnout properties)については、模型ワックス材料と同等であるが、ポリスチレン模型材料よりは遙かにすぐれた結果を示した。本発明に基づくこれらの模型材料ブレンドは、模型ワックス材料と同様、燃焼性能は、「同等(Fair)」乃至「優れる(Good)」レベルであり、ポリスチレン模型材料に一般的に現れるシェル関連欠陥については、低減又は解消させることができる。

## 【0059】

20

燃焼性能の他に、模型材料を経済的に機能させる上で、機械的性質が重要である。これまでの模型用ワックス材料は、非常に弱くて脆いために、破損し易く、模型組立体の組立中の取扱いで損傷を受け易いため、自動工程には適さない。換言すれば、ポリスチレン模型材料は、強度が高く、韌性にすぐれている。ポリスチレン模型材料から作られた模型は、組立及びシェルプロセスにおける取扱いでも頑丈であるので、ターピンホイールのような複雑な模型構造に使用できるし、また、ゲート、ダウンフィード(downfeeds)、スプレー、結晶スタータ(crystal starter)の他、シェル形成工程で高強度及び剛性が要求される薄い組立体構成要素として使用することができる。

## 【0060】

表2は、E S I 模型材料ブレンドと、これまでの模型ワックス材料及びポリスチレン材料の重要な機械的特性について、比較を示したものである。最大抗張力及びフレックスモジュラス(韌性の指標)に対するデータについて、No. 3 、No. 5 及びNo. 6 のE S I 模型材料ブレンドは、ワックス模型と比べると、最大抗張力が約3 ~ 約10倍高く、フレックスモジュラスははるかに大きいことを示すと共に、上記の有利な特性を有することを示している。

30

## 【0061】

E S I 模型材料ブレンドについて、表2に掲げた全ての特性に関して試験を行なったが、No. 5 のC A S P E R ブレンドは、強度及び韌性に関してはポリスチレン模型材料とほぼ似ている。ポリスチレン模型材料の選択が機械的特性に基づいて行われる用途、例えば、ターボチャージャーのホイール模型又は大型鋳造用ゲート構成部材(gating components)では、E S I 6 0 重量%及び低分子量ポリスチレン(Picolastic A75) 4 0 重量%を含む本発明に係るNo. 5 のC A S P E R ブレンドを、直接交換品として用いることができる。

40

## 【0062】

燃焼特性及び機械的性質が良好である結果として、E S I 6 0 重量%及び低分子量ポリスチレン(Picolastic A75) 4 0 重量%を含むNo. 5 のC A S P E R ブレンドについて、寸法特性、収縮及び変動性(variability)を評価した。比較のために、2種類のポリスチレン模型材料(Deltech PS-541及びAtofina 1541)と、2種類のこれまでの模型ワックス材料(WM5038及びWM5042)について、寸法特性を評価した。

## 【0063】

模型の寸法特性を評価するために、図4 A 及び4 B に示すI ビーム模型について、標的とする穴と穴の間の距離を測定した。測定方法、工具、取付具及び装置は、上記の「試験方法」の項に記載している。この評価と分析に際し、全ての模型の鋳造は、100トン縦型電気射出成形機械にて、全自动エジェクター付きの温度制御された工具を使用して行な

50

った。各模型材料の射出プロセスは、標準の非結合(decoupled) 2段階サイクルであり、材料温度及びパック圧力以外については、全て同じ条件である。材料温度とパック圧力は、視覚的品質を最適化するために、各模型材料に合わせて調節した。

#### 【0064】

表3は、寸法特性の評価及び分析に関する統計値の結果をまとめたものである。収縮は、平均収縮率と、統計値1インチ当たりの収縮インチにより評価した。寸法変化は、最大、最小、標準偏差、及びS/N比の各目的最良統計値(nominal the best statistics)について評価した。表3に示されるように、本発明のNo.5のCASPERブレンドから作られたIビーム模型の収縮は、ポリスチレン及び従来のワックス模型材料から作られたIビーム模型の収縮よりも、著しく少なかった。この特性は、インベストメント鋳造の製造コストの上昇を招くことなく、模型ツールの設計に影響を及ぼす。さらに重要なことには、CASPERブレンドから作られたIビーム模型の寸法変化は、従来のポリスチレン模型材料から作られたIビーム模型の寸法変化と同等であり、模型ワックス材料より3~6倍少ないことである。また、5.500インチのIビーム模型の標準偏差は0.0005インチであるのに対し、ワックス材料5042から作られたIビーム模型の0.0017インチ、ワックス材料5038から作られたIビーム模型の0.0032インチである。本発明に基づくCASPERブレンドは、常温強度、寸法安定性の点で、剛性ポリスチレン模型材料の全ての利点を具えており、模型ワックス材料と比べて、寸法変化は大きく低減する。

#### 【0065】

本発明の望ましい模型材料は、約50~約70重量%のESIと約20~約50重量%の低分子量ポリスチレンを含んでいる。

#### 【0066】

このように、本発明の模型材料ブレンドは、模型燃焼時、シェルにクラッキングを生じさせることなく、従来の模型ワックスと同等の性能を発揮することができる。本発明の模型材料ブレンドはまた、従来の模型ワックスと比べて、次の利点を有している。

射出成形の温度範囲が70~200、圧力範囲が100~2000psiであり、従来の模型ワックス材料の70及び100psiに比べて、はるかに広範囲である。

射出サイクル時間が短い。

寸法安定性にすぐれている。

引張強度が大きく、自動装置による模型組立体への適合性に優れており、且つ寸法変化が著しく少ない。

#### 【0067】

金属又は合金をインベストメント鋳造するための構成部材組立体(例えば、ゲート、スプルーナーなど)の他、模型及び模型組立体を製造する場合の実施例を参照して、本発明を詳細に説明したが、本発明は、それらに限定されるものではなく、金属又は合金を鋳造するための他の種類の消失性模型を製造するために用いることができる。例えば、本発明は、消失フォーム鋳造(lost foam casting)の消失性模型を製造するために用いることができる。この鋳造では、耐火物粒子のベッドに模型を配置し、溶解金属又は合金を、模型と接触するように流動させて、耐火物粒子のベッドにある模型を破壊(例えば、蒸発)し、模型と置換する。実質的ランダムなインターポリマー(成分A)、低分子量ポリマー(成分B)及び選択的熱可塑性ポリマー(成分C)からなる混合物は、消失フォーム鋳造に適した模型特性、例えば低密度、高抗張力及び低灰分化がもたらされるように選択される。

#### 【0068】

本発明を特定の実施例に関連して詳細に説明したが、本発明はそれら実施例に限定されるものではなく、当該分野の専門家であれば、添付の請求の範囲に規定された発明の範囲内で、変更、変形等を加えることができることは理解されるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0069】

【図1】ギャング又はクラスター モールド用模型組立体の斜視図である。

【図2】セラミック製シェルモールドの中でインベストメント鋳造される図1の模型組立

10

20

30

40

50

体の断面図である。

【図3】模型組立体を取り外したセラミックシェルモールドの断面図であって、鋳造炉の中で、坩堝から溶融金属が投入される状態を示す図である。

【図4 A】寸法変化の測定に用いられるIビームサンプルの斜視図である。

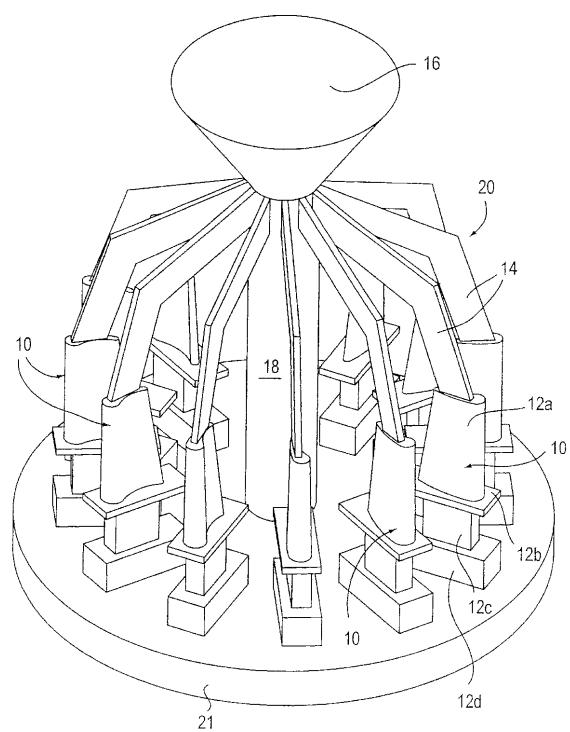
【図4 B】寸法変化の測定に用いられるIビームサンプルの斜視図である。

【図4 C】Iビームサンプル用ホルダーの平面図である。

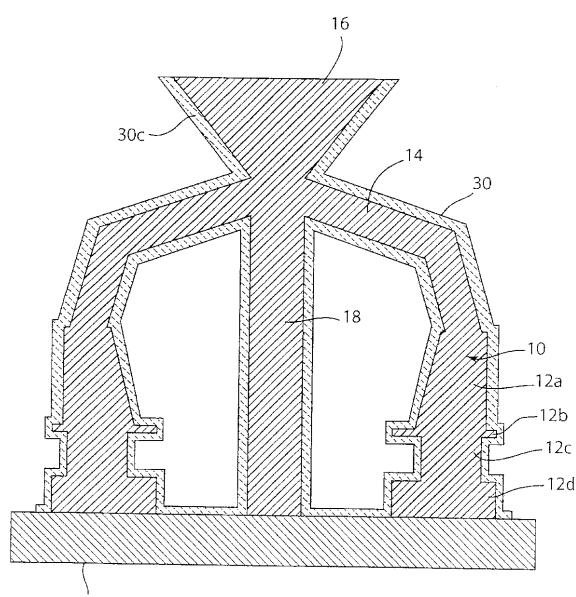
【図5 A】楔形模型の模型組立体の斜視図である。

【図5 B】フラッシュ脱ワックスを行なうことを目的とするシェルモールドの中でインベストメント鋳造された模型組立体の斜視図である。

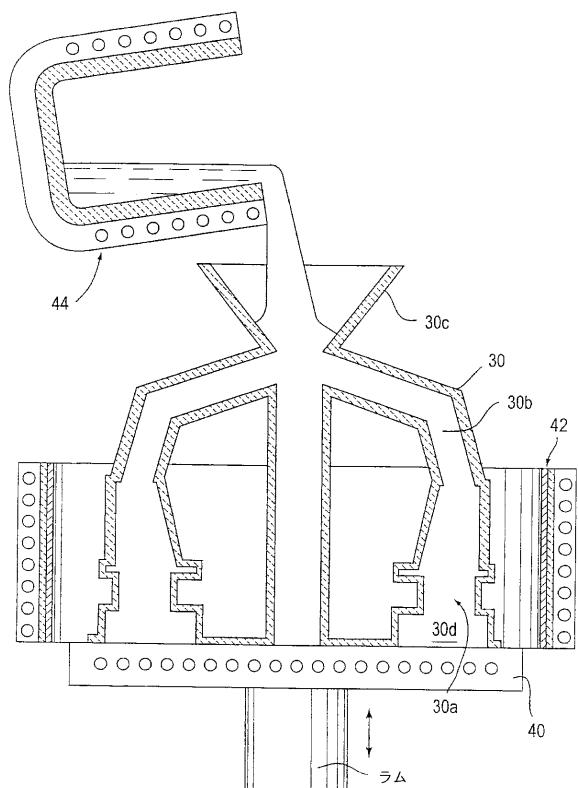
【図1】



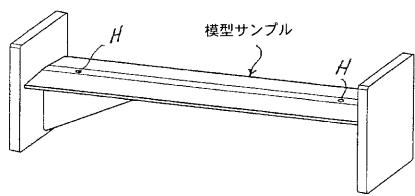
【図2】



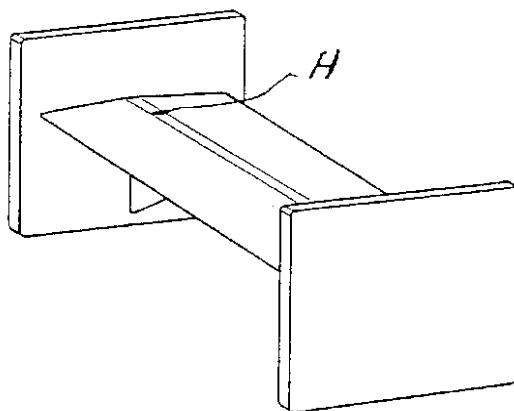
【図3】



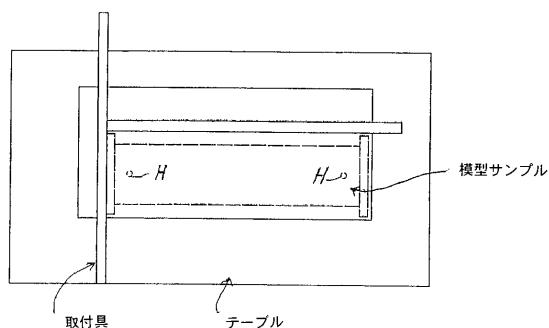
【図4 A】



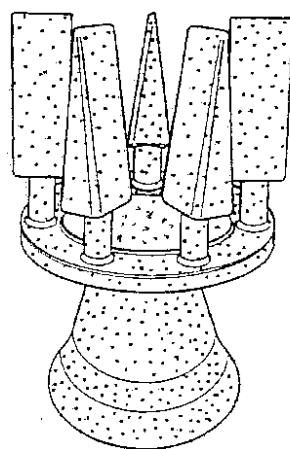
【図4 B】



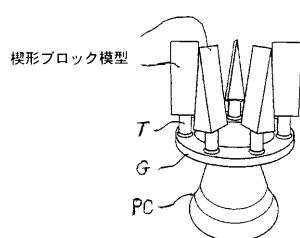
【図4 C】



【図5 B】



【図5 A】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100100099  
弁理士 宮野 孝雄

(74)代理人 100111017  
弁理士 北住 公一

(74)代理人 100119596  
弁理士 長塚 俊也

(74)代理人 100141841  
弁理士 久徳 高寛

(72)発明者 デーン チャン  
アメリカ合衆国 77478 テキサス, シュガー ランド, クリストイーン ポイント コート  
4911

(72)発明者 ユンワ ダブリュ. チエン  
アメリカ合衆国 77566 テキサス, レイク ジャクソン, ローズマリー レーン 104

(72)発明者 チャールズ エフ. ディール  
アメリカ合衆国 77566 テキサス, レイク ジャクソン, デューベリー ドライブ 119

(72)発明者 ジョセフ エム. ピーテリック  
アメリカ合衆国 49461 ミシガン, ホワイトホール, シーニック ドライブ 5527

審査官 板谷 一弘

(56)参考文献 特表平01-500736 (JP, A)  
特開昭61-150742 (JP, A)  
特開2000-210755 (JP, A)  
特開平07-080598 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B22C 5/00 - 9/30