

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5118799号
(P5118799)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl. F I
G09B 25/00 (2006.01) G09B 25/00 Z

請求項の数 21 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-524911 (P2002-524911)	(73) 特許権者	300052420
(86) (22) 出願日	平成13年9月4日(2001.9.4)		ハンツマン アドバンスド マテリアルズ
(65) 公表番号	特表2004-508586 (P2004-508586A)		(スイツァランド) ゲーエムベーハ
(43) 公表日	平成16年3月18日(2004.3.18)		ー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/010199		HUNTSMAN ADVANCED M
(87) 国際公開番号	W02002/020261		ATERIALS (SWITZERLA
(87) 国際公開日	平成14年3月14日(2002.3.14)		ND) GMBH
審査請求日	平成20年8月27日(2008.8.27)		スイス国, 4057 バーゼル クリベッ
(31) 優先権主張番号	60/231,596		クシュトラーセ 200
(32) 優先日	平成12年9月11日(2000.9.11)	(74) 代理人	100068618
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 粁 経夫
		(74) 代理人	100093193
			弁理士 中村 壽夫
		(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シームレスモデル及びシームレスモデルの作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の一連の段階：

- ・ 暴露された外面を有する基礎構造を与える段階；
- ・ 前記基礎構造の外面上に、モデリングペーストを連続層の形態で塗布する段階；
- ・ 前記塗布されたモデリングペーストの連続層を硬化する段階；及び
- ・ モデリングペーストの前記硬化した層を望ましい輪郭に機械加工する段階

からなる接着線のないシームレスモデルの作製方法であって、

前記モデリングペーストは、均一の密度のモデリングペーストを生成するのに十分な量の樹脂及び微小中空球を含む形成されたフロス形成性組成物中に、機械攪拌しながら不活性

10

、前記形成されたフロス形成性組成物は、

(B)(1) エポキシ樹脂；(2) チキソトロップ特性を誘導するのに十分な量の化学的チキソトロップ剤；及び(3)(a) 少なくとも1つのポリエチレンイミン及び(b) 少なくとも2個のアミノ水素基を有する少なくとも1つの他のアミンからなる硬化剤であって、(a)と(b)を組合せた量が前記エポキシ樹脂の硬化を為すのに十分である硬化剤；及び

(c) 均一の密度のモデリングペーストを生成するのに十分な量の微小中空球を含む

20

作製方法。

【請求項 2】

前記微小中空球は、前記エポキシ樹脂 (B) (1) 100 部に対して 0.5 ないし 5 重量部の量で存在する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記微小中空球は、前記エポキシ樹脂 (B) (1) 100 部に対して 1 ないし 3 重量部の量で存在する請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂 (B) (1) は、多価アルコール又は多価フェノールのポリグリシジルエーテルである請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 5】

前記化学的チキソトロップ剤 (B) (2) は、親水性ヒュームドシリカである請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記化学的チキソトロップ剤 (B) (2) は、前記エポキシ樹脂 (B) (1) の重量に基づき 1 ないし 20 重量%の量存在する請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記化学的チキソトロップ剤 (B) (2) は、前記エポキシ樹脂 (B) (1) 100 部に対して 3 ないし 15 重量部の量で存在する請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 8】

前記ポリエチレンイミン (B) (3) (a) は、700 ないし 1000000 の分子量を有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリエチレンイミン (B) (3) (a) は、およそ 750000 の分子量を有する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリエチレンイミン (B) (3) (a) の量は、垂直面に塗布された場合に組成物の流動をその形成後少なくとも 60 分間防ぐのに十分である請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

前記ポリエチレンイミン (B) (3) (a) の量は、垂直面に塗布された場合に組成物の流動をそのゲル化の前まで防ぐのに十分である請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 12】

前記ポリエチレンイミン (B) (3) (a) の量は、前記エポキシ樹脂 (B) (1) の 100 重量部あたり、0.2 ないし 2 重量部である請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

前記他のアミン (B) (3) (b) は脂肪族アミンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

前記他のアミン (B) (3) (b) は、ポリアルキレンポリアミンの N - ヒドロキシアルキル誘導体、又は該誘導体と、ポリアルキレンポリアミンとポリマー化植物油酸とのポリアミノアミド反応生成物との混合物である請求項 1 3 記載の方法。

40

【請求項 15】

前記形成されたフロス形成性組成物は、付加的に充填剤を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

前記充填剤は、炭酸カルシウムである請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 17】

前記形成されたフロス形成性組成物は、付加的に分子篩を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】

前記形成されたフロス形成性組成物は、付加的に界面活性剤又は消泡剤を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 19】

50

前記形成されたフロス形成性組成物は、付加的にステアリン酸カルシウムを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 の方法により硬化後に得られる造形された接着線のないシームレスモデル。

【請求項 2 1】

40 以上の加熱撓み温度 (HDT) 及び -30 ないし 30 の範囲において $80 \times 10^{-6} \text{ in/in/}$ 以下の熱膨張率 (CTE) を有する請求項 2 0 記載のモデル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

輸送産業 (例えば、自動車、鉄道及び宇宙産業) において、大きく、空間的に正確なマスターモデルを製造することが共通の課題である。これらモデルは最終製品の各々の構成部品の概念のデザインの為に技術者により使用されている。

10

【0002】

最高技術水準は、多数のボードが一緒に接着されて粗いモデル構造を生成し及びその後機械加工して望ましい形を形成する (図 1 に示す。) “基礎単位” 方法にしばしば関与する。この方法は、しかしながら、大きな労働力を必要とし及び正確な操作を要求するので、高コストを導き、及びさらには、審美的に望ましくない外観である、表面に接着線を有するモデルを生じる。

【0003】

このように、低コスト及び接着線のない円滑で継ぎ目のない表面を特徴とするモデル及びモデルを作製する方法が産業界において必要とされている。米国特許第 5,707,477 号公報及び第 5,773,047 号公報は、宇宙産業における使用の為にプレプレグ部品を作製する方法を開示しており、それにはシタクチックエポキシ材料から調製された可撓性の固体パディが、アルミニウムハニカムコアの連続層を積み重ねることにより作製されたブロックに手で塗布され全ての結果の構造はパディの効果的な硬化の為に熱硬化される。しかしながら、この方法は、ハニカムコアへの可撓性の固体パディの手による塗布が関与することにおいて大きな労働力を必要とし、並びに塗布されたパディを硬化させる為に全ての構造物の加熱を要する。生じるモデルはまた比較的高密度である。

20

【0004】

このようにこの分野では、より低い生産コスト、より低重量及び改良された平滑さを有し、及び接着線のないより均質な表面を特徴とするモデル及び該モデルを製造する方法が当業者に必要であり続ける。

30

【0005】

本発明は、産業のこれら必要性に見合うモデル及びモデルを作製する方法に関する。本発明に従った接着線のないシームレスモデルを作製する方法は、暴露された外面を有する基礎構造を与える段階に続き、前記基礎構造の外面に、モデリングペーストを連続層の形態で塗布する段階、塗布されたモデリングペーストの前記連続層を硬化する段階、及び前記モデリングペーストの硬化した層を望ましい輪郭に機械加工する段階を包含する。この方法はここでは、“シームレスモデリングペースト (seamless modeling paste)” (SMP) を使用した“ネットサイズキャストリング (net size casting)” として言及する。

40

【0006】

本発明のモデリングペーストは、好ましくは低温で硬化し得る熱硬化性樹脂である樹脂組成物に、機械撈拌しながら不活性ガスを注入することにより調製された機械的に気泡を含むシタクチックフォームである。最も好ましくは、組成物は、成形されたポリウレタン又は微小中空球を含むエポキシフロス形成性組成物のいずれかである。ここで例示したポリウレタン組成物は、(1) 有機ポリイソシアネート成分; (2) (a) 50 重量%以上の高分子量ポリオール及び (b) 50 重量%未満の低分子量ポリオールを含むポリオール成分; 及び (3) チキソトロップ特性を誘導するのに十分な量の化学的チキソトロップ剤を含む。好ましいエポキシ組成物は、(1) エポキシ樹脂; (2) チキソトロップ特性を

50

誘導するのに十分な量のチキソトロップ剤；及び(3)(a)少なくとも1つのポリエチレンイミン及び(b)少なくとも2個のアミノ水素基を有する少なくとも1つの他のアミンを、前記エポキシ樹脂の硬化が十分に効果的となる(a)と(b)の組合せ量を含む硬化剤を含む。

【0007】

図1は、多数のボードを接着することによる従来の“基礎単位”モデリング方法の例を示す。

図2は、本発明に従って製造された接着線のないシームレスモデルの断面である。

【0008】

本発明に従って使用される小形化された支持構造、及び前記構造を作製する方法は、当業者に既知であり及び慣習的なボードモデルの為にバックサポートとして典型的に製造された構造と同型のものであってもよい。前記構造は、モデリングペーストが塗布される核として使用される。支持構造が作られる材料の例は、しかし制限はされないが、天然木及び例えばポリスチレン、ポリウレタン又はエポキシ材料から作られた低密度フォームである。このような低密度核の一例は、0.03の密度に拡張されたポリスチレンであるダウ(Dow)HD3000である。

【0009】

図2によると、モデリングペースト2の層は基礎構造1の外面に塗布されている。好ましくは、モデリングペーストの層は、高出力計測混合機を用いて連続層の形態で基礎構造表面上に分配される。ペーストは好ましくは、およそ0.5ないしおよそ1.5インチ厚の厚さで塗布され、さらに好ましくはおよそ0.75インチ厚である。ペーストはその後硬化される。

【0010】

硬化性樹脂組成物の硬化は、特定の塗布においては慣習的な方法に従って為される。一般的に、組成物は周囲温度においてゲル化(硬化)され得るか又は硬化を促進させる為に慣習的な方法に従って適度に加熱される。その後、硬化の完了は、必要に応じて、周囲温度、適度に上昇された温度又はより高い温度にてにて為されてよい。典型的に、室温硬化が好ましい。

【0011】

硬化後、樹脂層はカッター3の使用により最終的な輪郭に機械加工される。典型的におよそ0.25インチの材料が機械加工の間に除去される。表面はモデルが製造に入る前にシラントでシールされる。

【0012】

基礎構造の外面上に分配されるシームレスマスターモデリングペーストは、機械的に起泡されたシタクチックフォームからなる。フォームは、硬化性樹脂組成物、微小中空球及びいかなる他の付加的な添加剤を含む形成されたフロス形成性組成物中に、機械攪拌しながら不活性ガスを注入することにより調製される。

【0013】

本発明に従って使用される機械的に起泡されたシタクチックフォームは、垂直面上に水平に向かって積層された場合に良好な非沈み込み性及び垂れ下がり耐性を示すことが要求される。典型的に、垂直面上の垂れ下がり耐性1インチ厚が要求される。特定のポリウレタン、エポキシ及びポリエステルフロス形成性混合物から作られる機械的に起泡されたシタクチックフォームは、特にこれら基準を満たすことが判っている。

【0014】

適切な硬化性ポリウレタンフロス形成性混合物の例は、(1)有機ポリイソシアネート成分；(2)(a)50重量%以上の高分子量ポリオール及び(b)50重量%未満の低分子量ポリオールを含むポリオール成分；及び(3)チキソトロップ特性を誘導するのに十分な量の化学的チキソトロップ剤を含むものを包含するが、しかし制限はされない。好ましくは、低分子量ポリオール(b)は、組合せたポリオール成分の総重量に基づき40重量%未満の量で存在する。ポリイソシアネート及びポリオール成分は、周囲温度及び圧力

10

20

30

40

50

条件下で慣習的に液体であり、混合及び分配機中の最適な処理量を確実にする為にポリイソシアネート成分は500ないし3000cpsの範囲の粘度を有し及びポリオール成分は30000cps未満の粘度を有する。しかしながら、適切な計測ポンプが使用される場合は、両成分がより大きな粘度、例えば60000cpsまでを有してもよい。

【0015】

本発明において有用な適切な有機ポリイソシアネート(1)は、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び、例えば、カルボジイミド結合を含むそれらの態種、トルエンジイソシアネート、フェニルインダンジイソシアネートのようなポリアリールイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの
10
ような脂肪族ポリイソシアネート、及びそれらのブレンドを含むポリウレタンプラスチックを作製するのに広く使用されるいかなるものも包含する。ポリマー性4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

【0016】

適切な高分子量ポリオール(2a)は、300以下のヒドロキシル数、好ましくは100ないし300を有するものを含む。特に適切なものは、少なくとも2個の炭素原子を含むアルキレン単位を有する脂肪族アルキレングリコールポリマーを含むポリエーテルトリオールである。典型的なものは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びテトラヒドロフランのようなアルキレンオキシド、及び水、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリトリール及び
20
スクロースのようなジ-及び多官能性アルコールの重合を通して調製される。塗布し得る材料は一般的に500ないし7000、好ましくは500ないし1700の範囲の分子量を有する。典型的なポリエーテルトリオールは、POLY-O 30-280の名称の下にオリン社(Olin Corp.,)から入手できる。

【0017】

低分子量ポリオール(2b)は、少なくとも300のヒドロキシル数、好ましくは300ないし1000、及びさらに好ましくは350ないし800を有するものを含む。特に適切なものは、一般的に30ないし6000の当量及び25ないし60において1.0ないし20000センチポイズの粘度を有するアミンに基づくポリオールである。好ましいのは、50ないし400、さらに好ましくは200ないし350の分子量を有するもので
30
ある。広い種々の芳香族及び脂肪族ポリアミンは、例えば、上述したアルキレンオキシドと反応される、エチレンジアミン、トリエタノールアミン及びトルエンジアミンのようなジ-及びポリアミンのようなアミンに基づくポリオールの部分を形成してもよい。アミンに基づくトリオールが好ましい。典型的なアミンに基づくポリオールは、サノール(THANOL) SF 265の名称の下でテキサコ社(Texaco Corp.,)から、及びプルラコール(PLURACOL) 355の名称の下でバスフ社(BASF Corp.,)から入手できる。

【0018】

化学的チキソトロップ剤(3)は、支持構造への最終的なペーストの塗布の間の十分な垂れ下がり耐性ができる、成分(1)及び(2)の混合物に化学的チキソトロピーを付与するが、これはイソシアネートとアミン基の間の急速な化学反応からの付加物の形成により引き起こされると信じられる。早期化学的チキソトロピーはミキシングヘッド中のゲル化を導き得るので、化学的チキソトロピーは、混合、起泡及び基礎構造上への分配後に誘発されることが重要である。そのような化学的チキソトロップ剤の典型的な例は、4,4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス(2-エチルベンゼンアミン)、イソホロンジアミン及び最も特にはジエチルトルエンジアミンを含む脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族及び複素環式アミンであるが、しかし限定されない。チキソトロップ特性を付与することが要求されるチキソトロップ剤の量は、特異的なポリウレタンの特性及び使用される特異的なチキソトロップ剤による。前記量は、ポリイソ
40
シアネート(1)の重量に基づき一般的に1ないし10重量%、好ましくは2ないし6重
50

量%である。

【0019】

ポリウレタン系は、ポリイソシアネートをポリオールと混合することにより調製される。微小中空球及びいかなる他の付加的な添加剤は一般的に、ポリオールと共に含まれる。一般的に、理論量のポリイソシアネート及びポリオールが利用されるおよそ2%の余分のポリオールを利用することにより理論量から偏差する可能性も存在する。

【0020】

許容し得る硬化されたポリウレタン起泡沫デリングストックの為の全ての要求を満たす為に、硬化された組成物は、40以上の加熱撪み温度(HDT)及び好ましくは50以上、及び-30ないし30の範囲において $80 \times 10^{-6} \text{ in/in}$ 以下の熱膨張率(CTE)、好ましくは $60 \times 10^{-6} \text{ in/in}$ 以下を有するべきである。硬化されたエポキシ起泡沫デリングストックはまた、これら基準を満足するべきである。

10

【0021】

機械的に起泡沫されたシタクチックフォームの使用の為に特に適するのはまた、例えば、ここで引用文献として記載される、2000年6月20日に発行の米国特許第6,077,886号公報に記載されている、(1)エポキシ樹脂；(2)チキソトロップ特性を誘導するのに十分な量の化学的チキソトロップ剤；及び(3)(a)少なくとも1つのポリエチレンイミン及び(b)少なくとも2個のアミノ水素基を有する少なくとも1つの他のアミンからなる硬化剤であって、(3)(a)と(3)(b)を組合せた量が前記エポキシ樹脂を硬化が十分である硬化剤を含む、硬化性エポキシ樹脂/硬化剤混合物である。

20

【0022】

エポキシ樹脂(1)は、それ自体が液体である一つ又はそれ以上のエポキシ樹脂からなっているか、又は一つ又はそれ以上の固体エポキシ樹脂と一つ又はそれ以上の液体エポキシ樹脂との液体混合物であってもよいし、又はエポキシ樹脂組成物に慣習的に使用される稀釈剤のような稀釈剤に溶解された一つ又はそれ以上の固体エポキシ樹脂であってもよい。エポキシ樹脂は、1,4-ブタンジオール又は1,3-プロパンジオールのような多価アルコールのポリグリシジルエーテルであってもよく、又は、好ましくは、多価フェノール、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)又は2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)のようなビスフェノール又はホルムアルデヒドとフェノール自体のようなフェノール又はクレゾールから形成されるノボラックのポリグリシジルエーテルである。ビスフェノールAのポリグリシジルエーテルがとりわけ好ましい。特に固体エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂は、一つ又はそれ以上のエポキシ官能性稀釈剤、大抵は、硬化性エポキシ樹脂組成物に慣習的に使用されるモノエポキシド及び非エポキシド稀釈剤のようなモノエポキシドであるか、又は非エポキシド稀釈剤を含んでよい。

30

【0023】

チキソトロップ剤(2)は好ましくは、粒子間の水素結合に大きく依存してそのチキソトロップ効果を為すと信じられるチキソトロップ剤であり、とりわけ親水性ヒュームドシリカである。チキソトロップ特性を誘導する為に要求されるチキソトロップ剤の量は、特異的なエポキシ樹脂の特性及び使用される特異的なチキソトロップ剤により得る。この量は、エポキシ樹脂(1)の重量に基づき、一般的には1ないし20重量%、好ましくは3ないし15重量%である。

40

【0024】

ポリエチレンイミン(3)(a)は、700ないし1000000の分子量(Mw)がそれ以上を有してもよく、さらに好ましくは5000ないし750000であり、とりわけ25000ないし750000であり、特にはおよそ750000である。そのようなポリエチレンイミンは、商業的に入手可能であるか又は既知の手順によりエチレンイミンから調製されてもよい。

【0025】

ポリエチレンイミンの量は、一般的には、本発明のエポキシ樹脂組成物が組成物の形成後

50

に望ましい時間の間流動しないように選択される。好ましくは、ポリエチレンイミンの量は、エポキシ樹脂組成物とその形成後に少なくとも60分間流動しないような量である。本発明のある特異的な態様において、ポリエチレンイミンの量は、エポキシ樹脂組成物とそのゲル化の前まで、幾つの場合において数時間は流動しないような量である。与えられた時間流動しない性質を付与する為に必要なポリエチレンイミンの量は、簡単な実験によりたやすく決定され得る。ここで記載したとりわけ好ましい成分(1)、(2)及び(3)(b)を含む本発明の組成物の為に、エポキシ樹脂100重量部あたり0.2ないし2部のポリエチレンイミン量が好ましい。

【0026】

アミン硬化剤(3)(b)としての使用の為に適切なアミンの例として、エポキシ樹脂の
 10 為の硬化剤として既知の脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族及び複素環式アミンが言及されてもよく、エチレンジアミン又はブタン-1,4-ジアミンのようなアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン又はトリプロピレントトラミンのようなポリアルキレンポリアミン；トリエチレントトラミンのN-(ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミン又はモノ-N-2-ヒドロキシプロピル誘導体のようなポリアルキレンポリアミンのN-ヒドロキシアルキル誘導体；ポリオキシエチレン-及びポリオキシプロピレン-ジアミン及びトリアミンのようなポリオキシアルキレンポリアミン；N,N-ジメチルプロパン-1,3-ジアミン又はN,N-ジエチルプロパン-1,3-ジアミンのようなN,N-ジアルキルアルキレンジアミン；3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン(20 イソホロンジアミン)のような、環に結合したアミノ又はアミノアルキル基を有する脂環式アミン；ビス(4-アミノフェニル)メタン又はビス(4-アミノフェニル)スルホンのような芳香族アミン；前述したとおりのエポキシ樹脂と脂肪族、脂環式又は芳香脂肪族アミンのアミノ末端付加物；N-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-(3-アミノプロピル)ピペラジンのようなN-アミノアルキル-ピペラジン；及びポリアミノアミド、例えば前述したようなポリアルキレンポリアミンとポリマー化不飽和脂肪酸、例えば二量体化又は三量体化リノレン酸又はリシノレン酸のようなポリマー化植物油酸の反応生成物；又はそのようなアミンの2つ又はそれ以上の混合物を含む。

【0027】

脂肪族及び脂環式アミン硬化剤は、大抵、組成物の成分(3)(b)としての使用の為に
 30 好ましく、ポリアルキレンポリアミンのN-ヒドロキシアルキル誘導体、特にトリエチレントトラミンのモノ-N-2-ヒドロキシプロピル誘導体、及びそれらと、ポリアルキレンポリアミンとポリマー化植物油酸のポリアミノアミド反応生成物及びアミンとエポキシ基含有化合物のアミン官能性反応生成物との混合物を含む。(3)(b)の量は、好ましくは(3)(a)及び(3)(b)と一緒にエポキシ樹脂(1)の1,2-エポキシド当量あたりおよそ0.75ないし1.25アミノ水素当量を与えるような量である。

【0028】

エポキシ樹脂組成物は、慣習的に、(1)及び(2)の予備形成混合物を(3)(a)及び(3)(b)の予備形成混合物と一緒に攪拌することにより形成されてもよい。チキソ
 40 トロープ剤はまた、慣習的に硬化剤混合物中に存在していてもよい。

【0029】

本発明に従って使用される機械的に起泡されたシタクチックフォームはまた、ポリエステルフロス形成性混合物から作られてもよい。ポリエステル及びその形成は当業者によく知られている。ポリウレタン及びエポキシフロス形成性混合物を形成する為に従う同様の一般的な手順は、十分な垂れ下がり耐性を達成する為に化学的チキソトロープ特性を誘導させる為に薬剤を混和して、ポリエステルにも同様に適用される。

【0030】

本発明に従って調製されたシームレスマスターモデリングペーストは、比較的均質な分布の微小中空球又は中空微小球を含む。中空微小球は、大抵、ポリアクリロニトリル及びポリ
 50 リメチルメタクリレート、アクリル変性スチレン、塩化ポリビニリデン、スチレン及びメ

チルメタクリレートのコポリマー等のようなアクリル型樹脂；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂等のような熱硬化性樹脂；又は非常に軽量であり及びシタクチックフォーム中で軽量充填剤として作用する中空ガラス、シリカ、セラミック又は炭素球からなる中空熱可塑性球である。熱可塑性微小中空球が好ましい。適切な微小中空球の例示は、アクゾ ノベル 会社 (Akzo Nobel Corporation) から入手できるイクサパンセル (Exapancel)；CQ テクノロジー 会社 (CQ Technology Corporation) から入手できるフェノール性微小中空球；及び油脂製薬会社 (Yusht-Seiyaku Company) から入手できる松本 (Matsumoto) 微小球を含むが、しかし限定されない。これら微小中空球は好ましくは、およそ5ないしおよそ250マイクロメートルの直径を有する。本発明の使用に適した微小中空球、又は中空微小球は、当業者に慣習的であり、及びこれら微小中空球の製造方法は良く知られている。そのような微小中空球は、商業上たやすく入手できる。これら微小中空球は、外圧を受けた場合に多少圧縮され得る。しかしながら、それらは比較的脆く、及び高圧において起泡破壊するか又は割れるだろう。それ故、微小中空球が効果的に機能する範囲の圧力がある。微小中空球は機械加工を促進し、減少された密度に導き及び熱膨張率を低下させる。微小中空球の表面は、樹脂組成物とのより良好な相溶性の為に適切に処理されていてもよい。

10

【0031】

微小中空球は均質な密度の生成物を製造する為に十分な量で使用されるが、しかしあまりに多くては、非均質な生成物が製造されるような混合における困難を生じる。適切な量は、樹脂100部に基つきおよそ0.5ないしおよそ5部であり、好ましくは樹脂100部あたりおよそ1部ないしおよそ3部である。微小中空球は、慣習的には硬化剤成分と共に添加されてもよく、又はそれらは樹脂成分と共に添加されてもよい。

20

【0032】

本発明の形成された起泡形成組成物はまた、少量の促進剤及び特別な用途で慣習的に使用される、稀釈剤、充填剤（炭酸カルシウムのような）、繊維、顔料、染料、難燃剤、消泡剤、湿潤剤及びポリマー性強化剤のような添加剤を含んでいてもよい。特に興味深いものは、水分脱除剤としての機能である分子篩の添加であり、及び当業者に良く知られており、開いた網状構造を有するゼオライトである。また特に興味深いのは、商業上良く入手でき及び当業者に良く知られている他のものと共に、エア プロダクツ会社 (Air Products) から入手できるシリコン界面活性剤様のダブコ DC 197 サーファクタント (Dabco DC 197 Surfactant) のような界面活性剤又は消泡剤の添加である。ステアリン酸カルシウムの添加が硬化材料の機械特性を改善し、及びこのようにそれらの添加が有利であることがまた分かってきている。これら補助材料は硬化剤成分と共に都合よく添加されてもよく、又はそれらは樹脂成分と共に添加されてもよい。

30

【0033】

機械的に起泡されたシタクチックフォームを製造する技術は、当業者に既知である。例えば、Marlin他による著書“Mechanically Frothed Urethane: A New Process for Controlled Gauge, High Density Foam”, Journal of Cellular Plastics, 11月/12月, 1975年, がそのような技術を記載している。例えば、機械的に起泡されたポリウレタンフォームは、イソシアネートとポリオール混合物中への空気のような不活性ガスの機械的な配合、続いてポリウレタンフォームを形成する為の重合により調製される。これは、起泡と重合を同時に生じる慣習的なポリウレタンフォームとは異なっている。界面活性剤は、気泡の発生を許す為に配合物中で使用され、及びウレタン重合は膨張段階を通して遅延され及び気泡が支持体に塗布された後に生じる。気泡中の空気量は密度及び稠度を決定する。基礎的な装置は、気泡が、イソシアネートとポリオールの液体混合物中で不活性ガスを分散させる為の剪断応力を発生させるブレード付きのミキサー中で連続して発生するような簡単なものである。界面活性剤、添加剤（類

40

50

）及び充填剤（類）を含むポリオール成分を、1つの流れとして計量する。イソシアネートは、分岐した流れとして計量され、及び不活性ガスは与えられた密度を達成する為に第三の入り口を通して計量される。フォームを加工する為の機械は、商業上入手でき、及び当業者によく知られている。機械的に起泡されたエポキシ及びポリエステルフォームは類似の手法で調製される。

【0034】

本発明に従った使用に適した不活性ガスは、室温でガス状のものを含み、及び好ましくは-30において液化せず、及びさらに樹脂及び硬化剤成分と反応しないものである。それらは例えば、空気、窒素ガス、二酸化炭素ガス等を含む。

【0035】

不活性ガスの分散は、不活性ガスが、その中に実質均質に分散された不活性ガスを含む起泡されたフロス形成性組成物を得る為に、機械攪拌の下で、樹脂、硬化剤、微小中空球及び付加的な添加剤に導入される。

【0036】

起泡された樹脂形成組成物中に導入される不活性ガス量は、最終生成物の望ましい特性に従って、特にフローメーターの使用により変化されてもよい。一般的に、適切な量は、およそ10体積%ないしおよそ70体積%を含み、好ましくはおよそ20体積%ないしおよそ60体積%である。得られた硬化品の嵩密度は大抵0.3ないし0.9 g/cm³であり、好ましくは0.4ないし0.8 g/cm³である。

【0037】

都合よく、別々のタンクが樹脂と硬化剤にて充填される。タンクに対する低圧の適用は、材料の吸入排出を促進させる。ギアタンクは、樹脂と硬化剤を、タンクから、樹脂、硬化剤及び不活性ガスが高剪断力下で混合される混合ブロックへと排出する。圧縮空気は、混合ブロックに直接注入される。ホース付き動的ミキサー、及びチャンバーは混合ブロックに取り付けられる。混合チャンバーに注入される圧縮空気の量は、分配された材料の密度の制御された変化を許す為にフローメーターを用いて制御される。混合ブロック中の滞留時間、不活性ガスを最終的に混合物へと分配する為の高速の機械攪拌及びチャンバーに取り付けたホースの長さは、注入された空気がいかにして良好に樹脂及び硬化剤混合物中に分散されるかに対して影響する。

【0038】

その中に不活性ガスを含む生じた起泡されたシタクチック樹脂組成物は、基礎構造上に分配される、シームレスマスターモデリングペーストとして有用である。その硬化は上述したとおりに実施され得る。

【0039】

望ましい形への機械加工又は切断は、粉碎機、機械加工センター等のような慣習的な道具か又は切断機を使用して実施され得る。特に好ましいのは、コンピューター数値制御（CNC）機の使用である。造形品は、モデリング材料に使用され得、及びマスターモデル、デザインモデル、トレーシングモデル及び原型ツールの製造に使用される。

【0040】

上述の記載から、本発明の方法を使用したモデルの総成形加工コストは、木又はエポキシ合成フォームモデルブロックを使用する慣習的な方法よりもさらに経済的であることが当業者に明らかである。付加的な及び重要な利点は、結果とし継ぎ目がなく及び接着線がないモデル表面である。

【0041】

この方法は、単なる薄層が基礎構造上に分配されるので、使用されるシタクチック材料の量が従来の方法よりも大きく減少することがさらに有利である。シタクチック材料は本質的に吸湿性である為、それらの水分吸収は時間と共にいくらかの寸法変化を生じる。使用されるシタクチック材料の量を最少にすることにより、水分吸収の結果としての寸法変化がそれ故減少される。

【0042】

上述した利点（すなわち、より低く及びさらに均質な密度、より良好な機械特性、より平滑な表面特性、及びさらに大きな全体的な効果）の他に、本発明に従って製造されたシームレスマスターペーストは、低い線収縮を示し、及び高い許容量を保持する大きなモデルさえも製造する。最終品は素晴らしいエッジ強さ、ショアー硬度、曲げ強さ、加熱撓み温度、圧縮強さ並びに熱膨張率を有する。

【0043】

本発明を、以下の実施例を参照して示すが、いかなる場合においても本発明の範囲を限定するものとしてはならない。全ての部及びパーセンテージは特に示されない限り重量に基づく。

【0044】

実施例 1

この実施例は、本発明の典型的なポリウレタンシームレスマスターモデリングペーストを示す。

以下の表 1 に記載される配合を、ポリオール、微小球及び付加的な成分を含む硬化剤系を混合タンクに入れ、及び低速で 15 ないし 30 分間混合することにより調製する。第二のタンクを、イソシアネート樹脂成分にて充填し、及び圧縮空気で充填された第三のタンクを準備する。硬化剤系及び樹脂成分を、材料の排出を促進させる為に低圧（5 ないし 10 p s i）をタンクに適用しながらギアポンプの使用により混合ブロックに排出する。圧縮空気を混合ブロック中に直接注入する。混合ブロック中で、材料と圧縮空気を高剪断力（およそ 6900 r p m）下、2 ないし 5 秒の滞留時間で、動的ミキサーを使用することにより均質に分配する。滞留時間は、流れ速度と共に逆に変化するミキサー中の時間である。分配されたペーストの密度の容易な制御の為に、混合チャンバーに注入された圧縮空気量はフローメーターにより制御する。この配合において、空気の読みは 26 m L / m i n である。

【0045】

ペーストを、およそ 1 インチ厚で基礎構造上に分配し、及び周囲温度において少なくとも 10 時間硬化させる。粗製品を、コンピューター数値制御（CNC）機の使用によりその最終的な輪郭に造形する。

【0046】

ペーストを以下のとおりに評価する。ペーストの垂れ下がり耐性は、垂直面上に水平に 0.75 ないし 1.5 インチ厚でペーストを分配させることによる硬化に先立って測定する。0.75 ないし 1.5 インチの測定が望ましく、及び材料がただこれだけの垂れ下がるか又は落ち込むことを示す。ペーストの密度、加熱撓み温度（HDT）、66 p s i 荷重及び -30 ないし +30 における熱膨張率（CTE）を、周囲温度にて最低 24 時間硬化後に 25 において測定する。密度は ASTM D792；HDT、ASTM D648；及び CTE、ASTM DE831 に従って測定する。

10

20

30

表1
配合1

	(重量部)	
硬化剤系		
低分子量ポリオール ¹	21.29	
高分子量ポリオール ²	34.73	
熱可塑性微小球 ³	1.43	
分子篩粉 ⁴	4.86	
炭酸カルシウム	29.53	10
ステアリン酸カルシウム	2.86	
ジエチルトルエンジアミン	4.00	
反応性着色剤	0.55	
シリコン界面活性剤 ⁵	0.75	
樹脂		
ポリマー性MDI ⁶	100.00	
反応比	58/100	
特性		
垂れ下がり耐性 (非硬化ペースト)	0.75-1.5インチ	20
密度 (硬化)	0.56 g/cm ³	
HDT (硬化)	72℃	
CTE (硬化)	54.4×10 ⁻⁶ in/in/℃	
アーケミカル (Arch Chemical) 社からの		
¹ ポリ-G37-500		
アーケミカル (Arch Chemical) 社からの		
² ポリ-G30-280		
アクゾ ノベル (Akzo Nobel) 社からの		
³ エクспанセル (Expancel) 551 DE		
UOP社からの		
⁴ モレキュラー シーブ (Molecular Sieve) 3A型		30
エア プロダクツ (Air Products) 社からの		
⁵ ダブコ (Dabco) DC 197サーファクタント		
官能価2.7の ⁶ ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (CAS No. 9016-87-9)		
【0047】		
データは、本発明に従って調製されたペーストの素晴らしい性能特性を示している。特に本発明のペーストは素晴らしい垂れ下がり耐性を与える。		
【0048】		
比較例 1		
この実施例は、比較ポリウレタン配合の調製を示す。		
以下の表2に記載する配合を使用する以外は実施例1の同様の共通手順に従う。比較ポリウレタン配合は、ジエチルトルエンジアミンを省略することを除いて実施例と同様である。そうして調製したペーストの特性は、この配合が、分配されたペーストの垂れ下がりに対する低い耐性により示されるとおり、乏しい分配特性によって、シームレスマスターモデリングペーストの調製には適切ではないことを示している。垂れ下がり耐性は実施例1のとおり測定する。		

表2
比較配合1

	(重量部)	
<u>硬化剤系</u>		
低分子量ポリオール ¹	22.18	
高分子量ポリオール ²	36.20	
熱可塑性微小球 ³	1.49	
分子篩粉 ⁴	5.06	
炭酸カルシウム	30.77	10
ステアリン酸カルシウム	2.98	
ジエチルトルエンジアミン	—	
反応性着色剤 ⁵	0.57	
シリコン界面活性剤 ⁶	0.75	
<u>樹脂</u>		
ポリマー性MDI ⁷	100.00	
反応比	54/100	
<u>特性</u>		
垂れ下がり耐性	>1.5インチ*	20

*この材料は事実上、垂れ下がり耐性を示していない。

【0049】

実施例2

この実施例は、本発明の他の典型的なポリウレタンシームレスマスターモデリングペーストの調製を示す。以下の表3に記載する配合を、種々の成分量を変化させることを除いて実施例1と同様の共通手順で調製する。そうして調製したペーストの特性は、この配合が、分配されたペーストの垂れ下がりに対する高い耐性により示されるとおり、素晴らしい分配特性によって、シームレスマスターモデリングペーストの調製に適切であることを示している。垂れ下がり耐性は実施例1のとおり測定する。

30

表3

	配合2	配合3	
	(重量部)		
<u>硬化剤系</u>			
低分子量ポリオール ¹	9.21	2.78	
高分子量ポリオール ²	46.61	53.04	
熱可塑性微小球 ³	1.44	1.44	
分子篩粉 ⁴	4.90	4.90	
炭酸カルシウム	29.76	29.76	40
ステアリン酸カルシウム	2.88	2.88	
ジエチルトルエンジアミン	4.00	4.00	
反応性着色剤 ⁵	0.48	0.48	
シリコン界面活性剤 ⁶	0.72	0.72	
<u>樹脂</u>			
ポリマー性MDI ⁷	100.00	100.00	
反応比	52/100	48/100	
<u>特性</u>			
垂れ下がり耐性	0.75-1.5インチ	0.75-1.5インチ	50

【0050】

実施例3

以下の表4は、配合1において実施した機械加工試験の結果を示す。機械加工試験は以下のとおりに実施する。ダスト（すなわち寸法が0.5mm以下の粒子）の重量%を通常のCNC機械加工操作の間に測定する。いくつかのスピンドル速度及び供給速度を使用し、及びダストのパーセンテージを、商業上入手できる、バンティコ社（Vantico Inc.）から入手可能な密度0.8g/ccの高密度モデリング材料XD4503（エポキシ/アミン系）と比較する。

表4

スピンドル速度 (rpm) / 供給速度 (m/min)	総シェービング (g)	粒子 <0.5mm	ダスト (%) <0.5mm	ダスト (%) <0.5mm ¹
20k/2.7	2.81	0.19	6.76	9.71
20k/1.0	2.70	0.32	11.85	9.27
12.5k/2.7	2.74	0.14	5.11	5.39
12.5k/1.0	2.59	0.19	7.34	4.55
7.5k/2.7	2.94	0.10	3.40	1.90
7.5k/1.0	2.90	0.16	5.52	2.93

¹XD4503により発生したダストの比較%

試験結果は、XD4503と同様に非常に良好な機械加工性能を示している。表面の平滑さ、エッジの鮮鋭度及び臭気のような、機械加工の間に観察された他の特性は、本発明に従って調製されたポリウレタン配合物が素晴らしい全体的な機械加工性を有することを示している。

【0051】

実施例4

この実施例は、変化し得る密度のペーストが、本発明に従って製造され得ることが容易であることを示している。混合チャンバーに注入される空気量をフローメーターの使用を通して変化させることを除き、配合1の成分を使用して実施例1と同様の共通手順に従う。以下の表5は、空気流及びそのように製造したペーストの結果としての密度を示している。密度を実施例1のとおり測定する。

表5

フローメーターの空気読み (mL/min)	密度 (g/cm ³)
0	0.70
12	0.61
20-21	0.57
26	0.55
27	0.53
28	0.50
29	0.46
30	

【0052】

実施例5

本実施例は、許容し得る化学的チキソトロピー特性を維持する間に系の発熱は高分子量ポリオールと低分子量ポリオールの比を変化させることにより制御し得ることを示している

。以下の表6は配合1ないし3の発熱ピークを示している。発熱ピークは、樹脂と硬化剤成分の反応の間に測定する。

表6

配合番号 ¹	発熱ピーク (°C)	化学的チキソトロピーの出現
1	123.7	陽性
2	114.5	陽性
3	106.1	陽性

¹配合番号1、2及び3は高分子量と低分子量ポリオールの方がそれぞれ62 : 38 ; 83.5 : 16.6 ; 及び95 : 5を有する。

【0053】

実施例6

以下の表7は、実施例1及び3の硬化剤系と組合せた種々のイソシアネートの使用を示している。実施例1と同様の共通手順に従いペーストを製造する。データは、異なったイソシアネートの使用は、良好な化学的チキソトロピーを維持する間に樹脂/硬化剤反応の発熱ピークの制御を許容することを示している。

表7

樹脂	NCO含量	硬化剤系	反応比 (R/H重量)	発熱ピーク	化学的チキソトロピー
ポリマー性MDI	31.5%	1	58/100	123.7°C	陽性
プレポリマー ¹	17.8%	1	102/100	104.8°C	陽性
プレポリマー ¹	18.3%	1	100/100	88.4°C	陽性
プレポリマー ²	14.1%	1	128/100	78.5°C	陽性
プレポリマー ³	11.4%	1	161/100	68.7°C	陽性
ポリマー ⁴	31.5%	3	48/100	106.1°C	陽性
プレポリマー ¹	17.8%	3	84/100	78.3°C	陽性
プレポリマー ³	14.4%	3	106/100	72.2°C	陽性

¹プレポリマーは、ダウ(Dow)社から入手できるイソネート(Isonate)143L(変性MDI)、及びバイエル(Bayer)社から入手できるアルコール(Arcol)24-32ポリオールを使用して作られる。NCO含量は、プレポリマーと他のイソシアネートを種々の比でブレンドすることにより変化させる。

【0054】

実施例7

以下の材料を、混合後及び硬化の前のそれらの非落ち込み特性及び一度その中に分散させた空気を保持するそれらの性能の為に配合する。

10

20

30

40

樹脂系	重量部
エポキシ樹脂ブレンド	40-60
非反応性希釈剤	5-10
シリコン界面活性剤	0.01-0.5
ステアリン酸カルシウム	0-10
非反応性着色剤	0-5
アルミナ三水和物	20-40
チキソトロップ剤	0-10

10

硬化剤系	重量部
脂肪族ポリアミン	0-15
アミン/エポキシ樹脂付加物	10-20
低分子量ポリオール	10-30
非反応性希釈剤	0-10
ポリエチレンイミン	0-5
アルミナ三水和物	20-40
シリコン界面活性剤	0.01-0.5
チキソトロップ剤	0-10

反応比樹脂：硬化剤は100：90重量部である。

樹脂密度：1.4 g/cm³

硬化剤密度：1.3 g/cm³

20

予備調製し及び充填した材料を、50リットルスチール製ドラム中の2KM 1900計量混合計量分配機中に装填する。樹脂及び硬化剤成分を、材料におよそ100 g/minのフローレートを与える低圧（5ないし20バール（bar））においてポンプの使用により混合ブロックに送出する。圧縮空気ラインからの空気を混合ブロック中に直接に供給する。望ましい起泡を樹脂、硬化剤及び空気成分一緒に与える為に、ブロック中の回転ミキサーの速度を変化させる。圧縮空気をフローメーターを使用して調節し、及び回転ミキサーの速度を計量混合機を介して制御する。

30

この実施例においては以下のパラメーターを使用する：

空気流：4 bar

材料圧A：16 bar

材料圧B：5 bar

フローレート：100 g/分

ミキサー速度：1400 rpm

ペーストを、剥離紙で覆った固形支持体上に押し出し、及び周囲温度において少なくとも10時間硬化させる。

材料を以下のとおり評価する。密度は比重カップ（ピクノメーター）を使用して測定する。機械からの未硬化の材料を、混合された材料中への空気のうち配合を示す0.67 g/cm³の密度において測定する。材料の切断の視察において、試料内で空気の均質な分散があることが見られ得る。セルサイズは均質である。

40

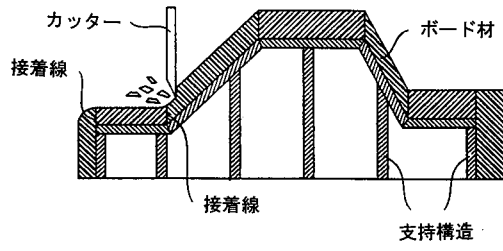
【図面の簡単な説明】

【図1】多数のボードを接着することによる従来の“基礎単位”モデリング方法の例を示す。

【図2】本発明に従って製造された接着線のないシームレスモデルの断面である。

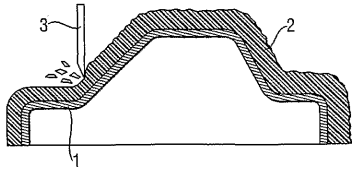
【図 1】

図 1 (従来技術)



【図 2】

Fig. 2



フロントページの続き

- (74)代理人 100104385
弁理士 加藤 勉
- (72)発明者 マヘッシュ アルビンド コトニス
アメリカ合衆国 4 8 8 6 4 ミシガン オケモス ウィンディ ハイツ 3 9 4 2
- (72)発明者 エリザベス ルイーズ オトロスキー
アメリカ合衆国 4 8 8 4 0 ミシガン ハスレット メープル リッジ ロード 5 5 0 5
- (72)発明者 ポール テレンス ウムベル
イギリス国 ハーツ エスジー 8 6 ディービー ノース ロイストン メルボーン モルトロック
ク ストリート 1 8 , ファーデル ハウス
- (72)発明者 ウィリアム ウォルター チャールズ バドコック
イギリス国 エセックス シービー 1 1 4 ティーダブリュ サフロン ワルデン リトルベリー
ノース エンド 2
- (72)発明者 リチャード マーチン ブロード
イギリス国 ケンブリッジシャー シービー 3 7 エイチダブリュ グレート エパースデン ハ
イ ストリート 3 8

審査官 中澤 言一

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 2 9 5 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 8 6 2 5 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 3 0 3 5 6 (J P , A)
特開平 4 - 3 5 6 5 1 7 (J P , A)
国際公開第 9 8 / 1 7 7 0 3 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G09B 25/00
B32B 5/00 - 5/32
C08G 18/00 - 18/87