



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119017655 A

(43) 申请公布日 2024.11.26

(21) 申请号 202410855764.2

(22) 申请日 2019.12.20

(30) 优先权数据

18214602.7 2018.12.20 EP

(62) 分案原申请数据

201980085278.4 2019.12.20

(71) 申请人 普罗奥尼克股份有限公司

地址 奥地利格拉姆巴赫

(72) 发明人 罗兰·卡尔布

拉迪斯拉夫·孔奇克

迈克尔·斯坦纳

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

专利代理师 宋融冰

(51) Int.Cl.

B29C 45/44 (2006.01)

B29C 33/52 (2006.01)

B29C 33/38 (2006.01)

B22C 1/26 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

包括糖组分的模塑组合物

(57) 摘要

一种模塑组合物以及一种用于模塑方法的模具和一种用于利用该模具来模塑工件的方法,其中,所述模具是由模塑组合物制成的致密的三维结构,该模塑组合物包括至少一种糖组分和至少一种添加物,相对于所述模塑组合物的重量,糖组分的重量份额为至少20%。

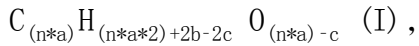
1. 一种模塑组合物,包括:

-至少一种糖组分,相对于所述模塑组合物的重量,其重量份额为至少20%,优选至少50%,特别优选至少80%;和

-至少一种添加物。

2. 如权利要求1所述的模塑组合物,其中,所述至少一种糖组分选自于由如下各项构成的组:单糖、二糖、寡糖、源自单糖、二糖或寡糖的糖醇、其水合物和其混合物。

3. 如权利要求1所述的模塑组合物,其中,所述至少一种糖组分是通用式子I的化合物:



其中,

n等于1~10,优选1或2,

a等于4、5或6,

b等于0或1,并且

c等于n-1或n,

是所述通用式子I的化合物的水合物,或者是所述通用式子I的至少两种化合物的混合物和/或它们的水合物。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的模塑组合物,其中,所述至少一种糖组分选自于由如下各项构成的组:蔗糖、D-果糖、D-葡萄糖、D-海藻糖、环糊精、赤藓糖醇、异麦芽酮糖醇、乳糖醇、麦芽糖醇、甘露糖醇、木糖醇及其混合物,特别优选D-海藻糖、异麦芽酮糖醇、赤藓糖醇、乳糖醇、甘露糖醇和蔗糖与D-葡萄糖的低共熔混合物。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的模塑组合物,其中,所述至少一种糖组分具有熔点和分解温度范围,其中,所述熔点低于所述分解温度范围。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的模塑组合物,其中,所述模塑组合物还包含水,相对于所述模塑组合物的重量,水的重量份额优选为至多10%。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的模塑组合物,其中,所述至少一种糖组分不吸湿,或从80%的相对湿度起才吸湿。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的模塑组合物,其中,相对于所述模塑组合物的重量,包含至多20%、优选至多10%重量份额的所述至少一种添加物。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的模塑组合物,其中,所述至少一种添加物是粉末状或纤维状的。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的模塑组合物,其中,所述至少一种添加物选自于由下述各项构成的组:纤维素、碳、玻璃纤维、芳族聚酰胺、氧化铝、二氧化硅和聚乙烯,优选纤维素和碳。

11. 一种用于模塑方法的模具,其中,所述模具是由根据权利要求1~10中任一项所述的模塑组合物制成的致密的三维结构。

12. 如权利要求11所述的模具,其中,所述结构是所述模塑组合物的熔体或压缩物。

13. 如权利要求11或12所述的模具,其中,所述模具是一种异构的结构,其中,添加物作为分散相分布地存在于糖组分中。

14. 一种用于模塑工件的方法,包括如下步骤:

-提供至少一个根据权利要求11~13中任一项所述的模具;

- 使得所述模具与待模塑的材料接触；
- 使得所述待模塑的材料硬化,以便得到所述工件；
- 把所述模具从所述工件去除。

15. 如权利要求14所述的方法,其中,所述模具的结构在移除时损坏。

16. 如权利要求15所述的方法,其中,所述模具的结构损坏通过 ([方式进行:

- 通过加热来融化糖组分,并把模具组合物去除,特别是倒出;
- 用亲水性溶剂优选水溶解所述模塑组合物;
- 通过加热来分解所述糖组分,并任选地把所述模塑组合物的残余物去除;
- 或这些措施的组合。

17. 如权利要求14~16中任一项所述的方法,其中,至少一个所述模具在接触时位于待模制的材料的内部,并且任选地使得另一模具从外部与所述待模制的材料接触。

18. 如权利要求14~17中任一项所述的方法,其中,用于模塑工件的所述方法在如下过程中使用:

- 针对熔模铸造,制造陶瓷模壳;
- 熔芯-注塑方法;
- 粉末注塑方法;
- 压制方法;或者,
- 通过层压来制造纤维-塑料-复合材料。

19. 如权利要求14~17中任一项所述的方法,其中,用于得到工件的硬化机械地进行,优选通过把压力施加到模具和待模制的材料的总成上来进行,该压力在所述模具与所述材料接触时产生。

包括糖组分的模塑组合物

[0001] 本申请为2019年12月20日提交的申请号为201980085278.4且发明名称为“包括糖组分的模塑组合物”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种包括至少一种糖组分的模塑组合物、一种用于模塑方法的由该模塑组合物构成的模具以及一种利用模具来模塑工件的方法。

背景技术

[0003] 模具,尤其是消失模,用于例如在制造金属的、陶瓷的或聚合物的工件中,通过压制、传递模塑、铸造、注塑、粉末注塑,或在纤维复合工件的情况下通过层压工艺,采用各种不同的模塑方法模塑工件。在此,该模具通常是工件的三维设计的至少一部分的阴模。

[0004] 如这里所用,术语“模具”是指模型,特别是消失模、消失模芯或支撑结构。

[0005] 形状复杂的金属的、陶瓷的或聚合物的工件—例如带有空腔或所谓的底切—通过压制工艺或铸造工艺通常无法使用可脱模的或可拆下的工具来实现,因为内部的或底切的模塑件由于机械的原因在模塑结束时无法移除。为了能够制造这样的工件,在技术中使用了所谓的消失模或消失模芯,它们可以通过溶解在水或其他液体中、通过熔化或通过热分解或燃烧而去除,形成液态、气态或松散的粉状分解产物。在其他情况下,可拆下的工具虽然在技术上是可行的,但与消失模相比并不经济。

[0006] 1. 熔芯-注塑(失芯注射成型)

[0007] 在注塑方法中,主要加工塑料(聚合物):大多把热塑性的但也把热固性的或弹性的塑料粉末、颗粒或糊状物,在带有柱塞或旋转螺杆(挤出机)的加热圆筒中加热至塑化,达到150-300℃,压缩,然后在500-2000巴的压力下注入成型的、水冷的、主要是钢的、两组件式的空腔中。待冷却并硬化或硫化后,通过打开空腔即可取出工件。为了能够产生带有空腔或底切的工件,这里也使用消失的模或模芯:这些芯一方面由低熔点的金属合金(熔合金)例如伍德金属或罗斯金属通过铸造制成,这些金属合金通过熔化从注塑中去除,或者例如由水溶性聚丙烯酸酯聚合物构成,这些聚丙烯酸酯聚合物本身通过注塑而产生。熔芯注塑也可被考虑用于制造纤维增强的塑料工件,例如参见EP 1 711 334 A2。在熔化熔融合金时必须注意,金属模芯在选定的注塑温度下足够长久地稳定且可塑,并且塑料工件随后不会在必要的熔化温度下受到热影响(Michaeli, W.; Greif, H.; Kretzschmar, G.; Ehrig, F., 注塑技术,第3版; Hanser: 慕尼黑, 2009年)。

[0008] 2. 粉末注塑(粉末注射成型)

[0009] 上面介绍过的用于塑料的注塑方法的进一步发展就是所谓的粉末注塑,其应用于可烧结粉末如金属粉末(通常是烧结的黑色金属和有色金属、硬质金属、金属复合材料)也称为金属注射成型,应用于陶瓷粉末(通常为陶瓷(金属陶瓷)、氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷和功能陶瓷)也称为陶瓷注塑,并且应用于特殊的聚合物粉末如铁氟龙。在此,使用由金属的、陶瓷的或聚合物的颗粒(或这些颗粒的混合物)、辅助材料如润滑剂和(有机

粘合剂组成的注塑物质。注塑之后,通过将粘合剂溶解在水或合适的溶剂中或通过热处理,把所谓的生坯大部分去除。然后,在特定于材料的热过程中把如此得到的几乎不含粘合剂的棕色坯体烧结成为成品工件。在该方法的变型中,特殊的粘合剂也可以有针对性地保留在生坯中,以改变工件的特性。通过粉末注塑,也可以制造复合材料例如纤维复合材料。类似于基本的正常注塑一如上所述,也可以在粉末注塑中使用消失模或消失模芯,以便能够生产具有空腔和底切的工件(“Powder injection molding (粉末注射成型)”);Volker Piotter等人,Wiley复合材料百科全书,第2版(2012年),4,2354-2367;“Recent Advances in CIM Technology (CIM技术的最新进展)” ;B.S.Zlatkov等人,烧结科学,40,2008,185-195)。

[0010] 3. 压制

[0011] 例如在2.粉末注塑中所述的可烧结的的金属的、陶瓷的或聚合物的粉末也可以通过不连续的压制工艺加工成工件,其中,也可以制造复合材料例如纤维复合材料。为此产生由陶瓷的、金属的或聚合物的颗粒、辅助材料如润滑剂和(有机的)粘合剂组成的压制物质,将这些压制物质引入到由耐磨钢或硬金属制成的压制模具(压模)中。压制物质可以干法(干压)或湿法(湿压)、冷(冷压)、温(热压)或热(压力烧结)加工。通过摇动(振动压实),可以实现压制物质的均匀分布—对于复杂形状尤其重要—和初始压实。通过一个压制柱塞(单轴压制)或几个压制柱塞(同轴压制),在从几百巴到10000巴的压力下,由压制物质产生生坯。与液体相反,压力在此不会在所有方向上均匀分布,横向材料流较小;在此,由于内部摩擦力和与压模的摩擦,所导致的生坯压缩程度随着相距一个或多个压制柱塞的距离增加而减小。

[0012] 为了避免这个缺点,越来越多地也使用所谓的等静压压制:在此,把要压制的模制物质一大部分是干燥的和粉状的一装入到一个可封闭的弹性模具(例如由聚氨酯、硅树脂或橡胶制成)中,并且大多通过摇动(振动压缩)预压缩。现在将模具放入所谓的接纳器(耐压、可封闭的容器)中,该接纳器装填有液体(通常是水、油或油水混合物),很少有气体,将其封闭。通过液压系统(气体压缩机)将接纳器中的压力增加到几百到几千巴,然后,由于液体或气体中的压力分布均匀,模具从四面八方被等静压地压制,所以压缩不是轴向发生,而是从外部向内部发生。此外,与轴向压制方法相比,等静压压制的要压缩的颗粒历经了短得多的距离。这导致,所产生的生坯具有其最高的压缩度,因此在烧结后也具有最高的表面强度,在成品工件中也需要该表面强度,其中,密度分布和由此得到的强度分布的梯度明显低于轴向压制工艺。等静压压制通常是冷进行(冷等静压压制),但当使用气体如氩气作为压力介质并使用由金属容器制成的弹性模具(所谓的舱)时,等静压压制也可以热进行(热等静压压制),其中,在后一种情况下也已可以进行压力烧结。等静压压制过程结束后,压力介质的多余压力被释放,把生坯从弹性模具中取出。对烧结的最终产品的进一步处理类似于2.粉末注塑,其中,粘合剂在此也通过后续工艺步骤被去除,或者可以有针对性地保留在生坯中。

[0013] 类似于上述方法,对于单轴的、同轴的或等静压的压制,也可以采用由水溶性的、可熔化的或可烧尽的物质制成的消失模或消失模芯,以便能够生产具有空腔和底切的工件。根据压制工艺的要求(压力、温度)、所用的烧结材料、工件的形状等而定,这里也可以采用例如由低熔点金属、盐、蜡、泡沫的或致密的塑料或其他可分解的材料制成的模芯(“粉末

冶金简介;工艺和产品”;第6版,2010年;欧洲粉末冶金协会(EPMA)手册,SY2 6LG Shrewsbury,英国;可从“粉末冶金协会”e.V.,58093,哈根,德国获得;www.pulvermetallurgie.com)。

[0014] 4. 熔模铸造

[0015] 在熔模铸造过程中,由特殊的可熔化的或水溶性的蜡(例如基于聚乙二醇或聚丙烯酸酯)或可烧尽的热塑性塑料(例如由泡沫聚氨酯或聚苯乙烯制成),例如采用注塑技术,使用铝或钢工具,产生工件的消失模型。为了产生空腔或底切,还可以为这种模型设置水溶性的、可熔化的或可烧尽的消失芯。然后将模型浸入所谓的浆液中,这是一种用于生产模壳的陶瓷物质,由耐火的细粉和粘合剂例如硅酸乙酯组成。然后把用浆液润湿的模型撒上沙子并干燥。重复浸渍和撒上沙子,直到耐火模壳达到所需的稳固性。现在把水溶性芯在水池中溶解去除,把可熔芯通过热处理例如使用蒸汽去除。模壳现在在大约750-1200℃下烧制,其中,把可烧尽的芯或芯残留物无残余地去除。然后把真正的金属铸件(例如钢和基于铁、铝、镍、钴、钛、铜、镁或锆的合金)放入到陶瓷的模壳中,并对冷却工件进行再加工。如此得到的铸件以其细节水平、尺寸精度和表面质量而著称。熔模铸造倾向于以较小的数量服务于高性能细分市场中的短缺市场(“熔模铸造:制造、性能、应用”;德国铸造工业联合会手册,2015年,www.kug.bdguss.de;Gessereilexikon.第19版,Stephan Hasse,2007年;Schiele和Schön出版社,ISBN 978-3794907533)。

[0016] 5. 层压纤维塑料复合材料

[0017] 现代纤维-塑料复合材料由基质(该基质例如由热固性塑料如合成树脂等组成,很少由热塑性塑料组成)和多个上下叠置的具有不同的主纤维方向的层构成,这些层由纤维织物、无纺布、针织物、垫子、面砖等组成。在此尤其采用抗撕裂的纤维,如玻璃纤维、碳纤维(碳纤维)、陶瓷纤维、聚芳酰胺纤维、钢纤维、聚酰胺纤维、聚酯纤维、纤维素纤维等。在手工层压技术中,把纤维放置到模制体上,并用尚未硬化/固化的基质浸渍。通过用滚筒按压,该层被压缩、脱气并去除多余的基质。这个过程逐层重复,直到达到所希望的材料厚度。然后在常压或真空中对工件进行热固化,直到基质材料固化。其他可自动化的层压工艺是树脂传递模塑(RTM)、高压树脂传递模塑(HD-RTM)和结构反应注射成型(SRIM)。

[0018] 在这里,对于具有空腔和底切的复杂工件几何形状,也采用消失模。这方面的一个例子是CFK山地自行车车把,其采用CAVUS项目的工艺制造(参见<http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/de/content/group/innovation/concepts/Cavus>和<http://www.ktm-technologies.com/projekte/cavus>):这里使用由沙子-粘合剂-混合物制成的消失模和消失模芯,以便能够产生极轻但强度高、形状复杂且内部中空的山地自行车车把。在此,消失模芯用碳纤维编织软管覆盖,并在200巴情况下在HD-RTM工艺中在几分钟内加工成成品工件。然后在水池中去除消失芯,其中,水溶性粘合剂被溶解。

[0019] 根据方法(1.-5.),现有技术中的消失模因此由具有低熔化温度的金属或合金、热塑性塑料或蜡形成。这些材料本身或在其加工过程中具有许多缺点:

[0020] 低熔点合金,如伍德金属、罗斯金属等,虽然可有限度地重复使用,但由于含有铅和镉等重金属,因此有毒。特别是在因重量大而具有较大的模芯体积时,相对较高的密度使处理变得困难。现代的不含重金属的例如基于铟、铋和锡的熔融合金虽然无毒,但它们的价格要高出几个数量级。

[0021] 表1:低熔点金属和熔融合金的特性

金属或合金	熔点 [°C]	抗拉强度 [MPa]	弹性模量 [GPa]	密度 25°C [g/cm ³]	布氏硬度
Bi48-Pb25.63-Sn12.77-Cd9.6 熔融合金	65	34	13	9.50	11
Bi55.5-Pb45.5 熔融合金	124	44		10.50	10.2
Bi58-Sn42 熔融合金	139	55		8.72	22
Sn60-Bi40 熔融合金	170	55		8.20	22
[0022] Bi50-Pb26.7-Sn13.3-Cd10 熔融合金	70	41		9.38	9.2
Bi32.5-In51-Sn16.5 熔融合金	60	33		7.88	11
Bi	271	14	32	9.80	7
Pb	328	18	14	11.35	4.2
Sn (β)	231	21	43	7.29	3.9
In	157	4.5	11	7.30	0.9

[0023] 资料来源:<http://www.matweb.com>;生物力学工程学报,2006,128,161;

[0024] <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=590>;

[0025] 无铅焊料的特性,NIST数据库4.0版,2002:

[0026] https://www.msed.nist.gov/solder/NIST_LeadfreeSolder_v4.pdf。

[0027] 表1显示了这种熔融合金及其一些合金成分的机械性能。纯金属铅、锡和铟因其柔软性而通常不合适用作模芯材料,纯铟太贵了。纯铋明显更硬,因此适用于模芯,但如前所述,同样相对昂贵;它还相对较脆并且会相当容易地断裂。所列举的熔融合金已经显示出相对较好的硬度,但要么有毒(合金成分Pb、Cd)要么非常昂贵(合金成分In)。铋锡合金似乎比较适合(硬度、抗拉强度、毒性),但价格也在100-200欧元/升之间。除了铅和镉外,根据德国劳动保护研究所的GESTIS数据库,法定事故保险,被归类为“根据废物目录条例(AVV)的危险废物”,(<http://gestis.itrust.de>),因而产生处置成本。如本领域技术人员所知,所提及的金属合金的熔体显示出几个mPa·s的最大粘度,这在消失模或消失模芯熔化时,连同高密度,使其也容易从横截面狭窄的空腔排出。但可以预见的是,金属残留物是不可避免的,金属残留物可能会导致在各种不同的成型过程所需的或多或少的高温下在加工过程中产生有问题的金属和金属氧化物蒸汽(特别是在含重金属的合金情况下),也会给最终产品带来负担。

[0028] 与上述金属相比,例如由热塑性塑料制成的消失模和消失模芯要便宜几个数量级,因而与金属相反,一次性使用可能更经济。合适塑料的密度处于约0.9~1.2g/cm³的范围内(见表2),因此明显低于金属合金的密度,这便于处理大型模芯。

[0029] 表2:所选塑料的特性(指导值)

塑料	熔点温度 [°C]	抗拉强度 [MPa]	弹性模量 [MPa]	密度 25°C [g/cm ³]
丙烯腈/丁二烯/苯乙烯 (ABS)	110	45	2300	1.04
聚酰胺 6 (PA6)	220	45	1000	1.14
聚酰胺 66 (PA66)	260	50	1100	1.14
高密度聚乙烯(PE-HD)	135	30	1350	0.96
聚丙烯均聚物(PP-H)	163	33	1450	0.90
聚苯乙烯 (PS)	100	55	3200	1.05
聚碳酸酯 (PC)	148	66	2400	1.20
致密性聚氨酯(PUR 5217)	98	37	1250	1.20
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	110	73	3200	1.19

[0031] 资料来源:<https://www.kern.de/de/richtwerttabelle>

[0032] 塑料的抗拉强度往往高于金属合金,弹性模量值小了十的二次方,显示出明显更好的弹性,这在各向异性的压力条件下在成型件的成型期间在上述方法中一方面导致消失模芯的机械稳固性更高(更不容易因剪切力而撕裂结构),但另一方面会导致与工件的给定几何形状的更大偏差。与金属的消失模芯相反,仅仅熔化和排液便将其从工件中去除是不可能的,因为塑料熔体(高分子量)的天然高粘度(约100至数1000Pa·s)比上述金属高了十的5-6次方(塑料平装本;Oberbach, Saechtling, 第28版, Hanser 慕尼黑2001, ISBN 978-3-446-21605-1)。因此,为了能够无残余地去除由塑料制成的模芯,它们必须a.) 要么可溶于溶剂,要么b.) 在高温下完全分解成气态成分(保护性气体,例如在烧结含碳的陶瓷或碳化物时需要;通常不成功,因为会发生炭化)或燃烧(空气)。

[0033] 为了使水溶性塑料或其他塑料溶解在有机溶剂中是经济的,这必须足够快地进行,并且所产生的溶液的处置成本或再制备成本必须保持在可接受的限度内。由于塑料聚合物的溶液也具有高粘度,正如预期的那样,尤其是当溶解过程不再能被机械地产生的湍流流动或热产生的湍流对流加速时,溶解过程相对缓慢。这也适用于材料在溶解并从空腔中脱出时必须多次改变方向的情况。在要生产的工具的空腔或底切结构—其例如位于内部深处,即与表面的距离很大或横截面非常小—的情况下,溶解过程变得越来越受扩散控制,因此更慢。

[0034] 塑料模芯的热分解或燃烧只有在工件能够承受住为此所需要的温度、持续时间和气氛(氧化性、惰性、还原性)时才会发生。在分解过程本身期间,自然会产生大量热气体,这些气体必须能够从工件的空腔或底切中自由逸出,因为否则所产生的压力会导致损坏或毁坏工件。由于在热分解之前所产生的聚合物熔体的高粘度,当气体的逸出因阻塞的仍然熔化的区域而变得更加困难或被阻止时,在要生产的工具的狭窄的和/或有角度的或复杂的、相互连通的空腔或底切结构中会出现问题。

[0035] 原则上,在热去除消失塑料模芯时,需要对所产生的分解气体进行后处理,这些分解气体大多包含有毒成分(例如聚氨酯中的NO_x、多环芳烃、单体等)。

[0036] 由水溶性蜡(例如基于聚乙二醇)或非水溶性蜡(例如石蜡)构成的模芯因其柔软而只能很有限地应用在较低的压力下,例如应用于熔模铸造中。

发明内容

[0037] 因而目的是要提出一种组合物,其克服了前述缺点,并且可以在各种不同的方法中用作消失模。这意味着,可以由该组合物产生模具,该模具既具有良好的机械稳固性,同时具有最好的可去除性。

[0038] 本发明的简短描述

[0039] 该目的通过一种模塑组合物得以实现,该模塑组合物包括:

[0040] -至少一种糖组分,相对于模组合物的重量,其重量份额为至少20%,优选至少50%,特别优选至少80%;和

[0041] -至少一种添加物(aggregate)。

[0042] 该目的也通过一种用于模塑方法的模具得以实现,其中,该模具是由根据本发明的模塑组合物构成的致密的三维结构。这意味着,根据本发明的模塑组合物本身(无其他填料)可以用于制造模具。

[0043] 在另一方面,本发明涉及一种用于模塑工件的方法,该方法包括如下步骤:

[0044] -提供至少一个模具;

[0045] -使得模具与要模塑的材料接触;

[0046] -使得要模塑的材料硬化,以便得到工件;

[0047] -把模具从工具去除;

[0048] 其特征在于,

[0049] 至少一个模具是根据本发明的模具,即由根据本发明的模塑组合物构成的致密的三维结构。

[0050] 根据本发明的模塑组合物包括糖组分,作为主要的组成部分,优选在量上作为主要组成部分。

[0051] 糖组分是指单糖、二糖或寡糖(糖/糖类)或源自此类糖的糖醇、糖或糖醇的水合物或其混合物。糖和糖醇是公知许久的、极其廉价的、无毒的且容易获得的物质,其广泛用于食品生产领域作为甜味剂,或者在药物制剂的生产中例如作为片剂基质或作为其他辅助剂(“药物辅助剂”;Schmidt,Lang,2013,Govi-Verlag制药出版社有限责任公司,Eschborn,ISBN 978-3-7741-1298-8)。

[0052] 已发现,含糖组分的组合物可提供为致密的三维结构,并且本身适合例如在根据本发明的用于模制工件的方法中作为用于各种模制方法的模具。由根据本发明的模塑组合物制成的模具,由于玻璃状表面、低孔隙率、高强度、低密度和良好的成型性,例如在陶瓷工件的生产中,已被证明适用于在模具与待模塑材料接触时传递三维轮廓。这些模具可以特别用于形成位于内部的区域,例如底切和空腔,因为它们由于糖组分而易于熔化、烧尽或可用亲水性溶剂如水溶解。因此该模具优选用作消失模。此外,糖组分非常便宜、容易获得、无毒且易于处理(商业废物、净化设备)。

[0053] 当模塑组合物作为(冷却的)熔体或压缩材料提供时,实现了模具的结构。模塑组合物可通过如下方式来成型:将糖组分熔化,与添加物混合(或者反过来)并且浇注模塑组合物,例如通过浇注到相应的硅胶模具中,以便在冷却后获得机械稳定的模具。其他可考虑的方法包括注塑、3D打印或无需预先熔化的直接压制。这些方法在食品生产(例如硬焦糖)或制药工业中是已知的。

[0054] 根据本发明的模塑组合物和根据本发明的模具还包含至少一种添加物。

[0055] 添加物具有令人惊奇的效果,即由模塑组合物制成的模具具有更高的机械强度。特别地,与仅由一种糖组分制成的模具相比,在不损害可成型性或其他有利特性的情况下,可以通过添加相对少量的添加物来减少在由糖组分制成的结构中形成破损和持续断裂。

[0056] 本发明的详细描述

[0057] 根据本发明,术语糖组分是指,它描述了单糖、二糖或寡糖(同义地也叫糖或糖类)、源自此类糖的糖醇、此类糖或糖醇的水合物或其混合物。这些化合物可以概括为碳水化合物的一个亚组,其通用名称既包括糖类,又包括通过羰基还原得到的糖醇(Alditol)(IUPAC.Compendium of Chemical Terminology(化学术语纲要)第2版(“金书”)),由A.D.McNaught和A.Wilkinson编译,Blackwell科学出版物,牛津(1997),XML在线修正版:<http://goldbook.iupac.org>(2006-),由M.Nie、J.Jirat、B.Kosata创建;更新由A.Jenkins编译,ISBN 0-9678550-9-8,“碳水化合物”;doi:10.1351/goldbook.C00820)。

[0058] 前缀“oligo”表示介于二聚体和高级聚合物之间的化合物。通常,寡聚结构具有3~10个重复单元(IUPAC.Compendium of Chemical Terminology(化学术语纲要)第2版(“金书”)),由A.D.McNaught和A.Wilkinson编译,Blackwell科学出版物,牛津(1997),XML在线修正版:<http://goldbook.iupac.org>(2006-),由M.Nie、J.Jirat、B.Kosata创建;更新由A.Jenkins编译,ISBN 0-9678550-9-8,“oligo”doi:10.1351/goldbook.004282),在这里,寡糖一词也应包括由3~10个糖单位构成的碳水化合物。因此,糖组分可具有1-10个糖单元。

[0059] 糖或糖醇可以描述为通用式子I的化合物:

[0060] $C_{(n*a)}H_{(n*a*2)+2b-2c}O_{(n*a)-c}$ (I),

[0061] 其中,

[0062] n等于1~10,优选1或2,

[0063] a等于4、5或6,

[0064] b等于0或1,并且

[0065] c等于n-1或n。

[0066] 在单糖或由单糖衍生的糖醇中,n等于1,而在双糖或由双糖衍生的糖醇中,n等于2。在低聚糖中,根据重复单元的数量而定,n等于3-10。

[0067] 对于相应的重复单元,作为变体,包括四个碳原子(丁糖)、五个碳原子(戊糖)和六个碳原子(己糖),因此,a可以等于4、5或6,优选4或6,甚至更优选6。虽然术语糖组分就各个重复单元的碳原子数而言还包括混合的二糖和寡糖,但式子I仅适用于其中重复单元具有相同碳原子数的那些糖组分。

[0068] 在二糖和寡糖中,一个或多个水分子通过缩合而正式分裂。对于每次缩合,总式中至少两个H和一个O,这反映在式I中,因为在二糖和寡糖中,n大于1,因此由于c等于n-1,c的值

大于等于1。然后在式I中,每次缩合正式扣除一个 H_2O 分子。

[0069] 环糊精是一组具有6-8个葡萄糖单元的低聚糖,这些葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接并形成环。通过形成环,使得另一个水分子分裂。因此在环状寡糖的情况下,c等于n。具有6个葡萄糖单元的 α -环糊精具有总式 $C_{36}H_{60}O_{30}$,即对应于式子I,其中,n等于6、a等于6、b等于0且c等于n等于6。

[0070] 糖醇是由相应的糖通过还原得到的,这在总式中用两个额外的氢原子正式表示。因此对于糖醇,式子I中的b等于1,而对于糖,即酮糖或醛糖,b等于0。

[0071] 此外,糖组分可以是糖或糖醇的水合物,或者是通式I的化合物。糖类如葡萄糖以无水形式(无水物)或作为水合物存在。这里的术语“水合物”既可以表示含有结晶水的变体,也可以表示通过加成反应结合水的有机水合物,这例如可以发生在醛糖中。糖组分或式子I的化合物的无水形式是优选的。

[0072] 至少一种糖组分同样可以是至少两种糖或糖醇或通式I的化合物或其水合物的混合物。

[0073] 异麦芽酮糖醇是一种氢化异麦芽酮糖(Palatinose®),它由大致相等的部分6-0- α -D-吡喃葡萄糖基-D-葡萄糖醇(GPS,异麦芽糖醇)和1-0- α -d-吡喃葡萄糖基-D-甘露糖醇(GPM)组成。这因而是分别源自二糖的两种糖醇的优选混合物。

[0074] 尤其当混合物与各种糖组分相比具有较低的熔点时,混合物是优选的,即所谓的低共熔混合物。

[0075] 由于非对称取代的碳原子,单糖、二糖、寡糖(糖类)或源自此类糖的糖醇或者通式I的化合物,通常可以以不同的立体异构体(对映异构体)存在。通用名称或式子包括所有可想到的对映异构体,但天然存在的对映异构体总是优选的。

[0076] 在一个优选的实施方式中,至少一种糖组分选自于由如下各项构成的组:蔗糖、D-果糖、D-葡萄糖、D-海藻糖、环糊精、赤藓糖醇、异麦芽酮糖醇、乳糖醇、麦芽糖醇、甘露糖醇、木糖醇及其混合物。

[0077] 至少一种糖组分通常具有分解温度范围和/或熔点。术语“分解温度范围”描述了糖组分在化学分解例如(强)焦糖化情况下软化的温度范围。在焦糖化时,在糖组分的各个分子之间发生各种不同的反应,例如缩合和聚合以及较小分子的分裂,从而使原来的糖组分被分解。糖组分热分解的最终产物在氧化条件下是 CO_2 和水,在还原条件下是碳。在实践中,分解温度范围和熔点之间通常没有区别,并且这两个值在文献中通常都以mp的形式给出,对于英文为“melting point(熔点)”。此处,熔点定义为在糖组分从固体转变为液体或凝胶状聚集状态而不分解时的温度范围。如这里所用,熔点既包括从结晶固态到液态的转变,又包括从玻璃态固态到液态的转变(也称为玻璃化转变温度)。因此,糖组分的粘度在熔点发生变化。通常,如果将糖组分从低于熔点的温度加热到高于熔点的温度,则粘度下降10的至少一次方。

[0078] 在一种优选的实施方式中,至少一种糖组分具有熔点和分解温度范围,其中,熔点低于分解温度范围。

[0079] 许多糖以其无水的形式在其熔点以下就已经强烈分解,并在此过程中焦糖化。蔗糖的实际熔点为185-186 $^{\circ}C$,其中,从160 $^{\circ}C$ 起出现分解。D-果糖(mp 106 $^{\circ}C$)或D-葡萄糖(mp146 $^{\circ}C$)也不能通过熔化进行加工,因此不优选作为糖组分。通过彼此的低共熔混合物,

可以将熔点降低到可以解决该问题的程度,例如蔗糖(30%w)-葡萄糖(mp 137°C)、蔗糖(30%w)-果糖(mp 97°C)、葡萄糖(27%w)-果糖(mp 93.2°C)(参见J.Appl.Chem.,1967,vol.17,125)。

[0080] 例如,D-海藻糖(mp 214-216°C)可熔化而不焦糖化,在284°C时才分解;还有大多数无水糖醇,如赤藓糖醇(mp 122°C)、异麦芽酮糖醇(mp 145-150°C)、乳糖醇(mp144-146°C)、麦芽糖醇(mp 148-151°C)、甘露糖醇(mp 165-168°C,Td 300°C)或木糖醇(mp93-94.5°C),没有显示远超过其熔点的热分解,因此可以根据本发明进行加工(“药物辅助剂”;Schmidt,Lang,2013,Govi-Verlag制药出版社有限责任公司,Eschborn,ISBN 978-3-7741-1298-8)。

[0081] 因此,特别优选的糖组分包括D-海藻糖、异麦芽酮糖醇、赤藓糖醇、乳糖醇、甘露糖醇以及蔗糖与D-葡萄糖的低共熔混合物。

[0082] 在一种优选的实施方式中,模塑组合物不吸湿,或从80%的环境空气相对湿度起才吸湿。

[0083] 模具组合物的吸湿特性,即其从环境中吸收水分的特性,主要由糖组分决定,但也可能受到添加物的影响。一些糖或糖醇具有高度吸湿性,也就是说,即使在环境空气的相对湿度(rF)较低的情况下,它们就已经吸收。该特性大多在文献中有所介绍,或本领域技术人员可采用常用方法确定该特性。

[0084] 对于根据本发明的应用,吸湿性糖组分通常不太合适,因为玻璃化转变温度随着对水的不受控制的吸收而下降(参见<https://de.wikipedia.org/wiki/Gordon-Taylor-Gleichung>;“Critical water activity of disaccharide/maltodextrin blends(双糖/麦芽糊精混合物的临界水活性)”);Sillick、Gregson、碳水化合物聚合物79(2010)1028-1033),在低于室温时,糖或糖醇就会从玻璃态转变为可塑性变形的橡胶态。由此,由包含此类糖组分的模塑组合物构成的紧密三维结构的特性不太适合某些应用。如果模具具有相对较大的表面积、暴露于潮湿空气相对较短的时间或根本不暴露于潮湿空气和/或应用允许公差,则具有吸湿特性的模塑组合物必要时也可以是合适的。

[0085] 作为高度吸湿的糖或糖醇的例子,可以提及D-果糖、D-山梨糖醇和D-乳糖,在较小程度上还有D-葡萄糖。稍微吸湿并因此优选的例如是已经提到的糖和糖醇:蔗糖(从85%rF起)、D-海藻糖(从92%rF起)、麦芽糖醇(从80%rF起)和木糖醇(从80%rF起)。糖醇赤藓糖醇、乳糖醇和甘露糖醇不吸湿。吸湿性糖和/或糖醇与非吸湿性糖和/或糖醇的混合物(例如低共熔混合物)本身不吸湿,因此可以是优选的。

[0086] 表3:各种不同的糖组分的特性

糖组分	总式	类别	还原	吸湿性	mp* (°C)
蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	双糖	是	弱, 从 85% rF 起	160-186
D-葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	单糖	是	弱, 从 90% rF 起 ⁵	146
D-葡萄糖 单水合物	C ₆ H ₁₂ O ₆ · H ₂ O	单糖的水合物	是	是	83-864
果糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	单糖	是	强	106
麦芽糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	双糖	是		160-165 ⁴
麦芽糖 单水合物	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ · H ₂ O	双糖的水合物	是		102-103 ⁴
[0087] 甘露糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	单糖	是		132-133 ⁴
α-D-半乳糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	单糖	是		167 ⁴
β-D-半乳糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	单糖	是		143-145 ⁴
乳糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	双糖	是	很弱, 从 80% rF 起	232 ⁶
海藻糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	双糖	否	弱, 从 92% rF 起	214-216 ¹
赤藓糖醇	C ₄ H ₁₀ O ₄	糖醇	否	否	122
山梨糖醇	C ₆ H ₁₄ O ₆	糖醇	否	强	
甘露糖醇	C ₆ H ₁₄ O ₆	糖醇	否	否	165-168 ²
麦芽糖醇	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	糖醇	否	弱, 从 80% rF 起	148-151
木糖醇	C ₆ H ₁₄ O ₆	糖醇	否	弱, 从 80% rF 起	93-94.5
异麦芽酮糖醇	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	糖醇混合物	否	否	145-150
乳糖醇	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	糖醇	否	否	
[0088] α-环糊精	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	寡糖	否	否	277 ³
蔗糖(30%w) – 葡萄糖		低共熔单糖 混合物	是	大概是平均水平	137
葡萄糖 (27%w) – 果糖		低共熔单糖 混合物	是	大概是强	93.2
蔗糖 (30%w) – 果 糖		低共熔单糖 混合物	是	大概是强	97

[0089] *熔点或分解范围。

[0090] ¹Molecules (分子) 2008, 13(8), 1773-1816.

[0091] ²G. Kumaresan, R. Velraj 和 S. Iniyar, 2011 年. Thermal Analysis of D-mannitol for Use as Phase Change Material for Latent Heat Storage (D-甘露糖醇作为潜热储存相变材料的热分析)。Journal of Applied Sciences (应用科学杂志), 11:3044-3048.

[0092] ³<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20064>(2018年12月调取)。

[0093] ⁴Römpf Online 4.0, <https://roempf.thieme.de>(2018年12月调取)。

[0094] ⁵B. J. Donnelly、J. C. Fruin和B. L. Scallet. 1973 Reactions of Oligosaccharides(寡糖的反应)。III. Hygroscopic Properties(吸湿特性)。Cereal Chem(谷物化学) 50:512-519。

[0095] ⁶Peter C. Schmidt、Siegfried Lang, Pharmazeutische Hilfsstoffe(制药辅助剂) 2013:mp 223°C(纯无水 α -乳糖), mp 252.2°C(纯无水 β -乳糖), mp 232.0°C(典型商业产品)。

[0096] 在另一个实施方式中优选的是,根据本发明的模塑组合物还包含水,相对于模塑组合物的重量,水的重量份额优选为至多10%。

[0097] 特别是在由冷却的熔体制造模具时,向模塑组合物中加入少量水已经显示出对弹性特性的明显改善,即与由无水的对应模塑组合物制成的模具相比,由含水模塑组合物制成的模具在刮擦后表现出更好的抗冲击性或抗断裂性(见例子2)。

[0098] 根据本发明的模塑组合物的另一组分是添加物。相对于模塑组合物的重量,优选包含至多20%、优选至多10%重量份额的添加物。

[0099] 对于根据本发明的模塑组合物,对于所描述的三种组分的重量份额,尤其产生以下组合物:

[0100] 糖组分:约70%至约99%,优选约85%至约99%;

[0101] 添加物:约1%至约20%,优选约1%至约10%;

[0102] 水:0%至约10%,优选约0%至约5%。

[0103] 从0%的值开始的重量份额涵盖的意思是,该组分不包括在组合物中(0%)或被包括(>0%)。以%为单位的重量份额分别作为在模塑组合物的总质量中的重量份额(m/m)给出。

[0104] 添加物可以是粉末、纤维或其他形式,其中,添加物优选在室温下为固体和块状,也就是说,可以例如作为纤维或粉末予以提供。优选使用纤维长度或粒度<5mm的添加物,例如作为长度为0.2mm~3mm的纤维。在这种尺寸下,添加物可以很好地即均匀地分布在模塑组合物中。在一个优选的实施方式中,至少一种添加物是粉状或纤维状的。

[0105] 少量添加物对由根据本发明的模塑组合物制成的模具的机械特性就已经具有显著的效果(参见例子1C和1D)。添加物尤其抑制玻璃状物体通常易于破裂或在突然压力下破碎。实现这种效果的确切机制尚不清楚。由于在结构中因糖组分而预计既有结晶区域又有无定形区域,因此机械特性可以仅通过影响这些区域的分布或界限而改变。

[0106] 发明人检查了用于添加物的各种不同的材料和形式,并且对于广泛选取的多种材料和形式(例子1C-D)表现出了众多优点。

[0107] 一般而言,发明人预期,特别是作为固体存在的这种材料很适合作为添加物,具有良好的机械特性(高的抗压和/或抗拉强度),并与糖组分发生相互作用,如静电的相互作用(例如离子-偶极子相互作用)和/或氢键,但也有弱相互作用如范德瓦尔斯相互作用和疏水相互作用。

[0108] 优选的是,添加物不溶于糖组分,或在模具制造期间不溶解。因此,模塑组合物优选为异构混合物,其中,选择添加物,以使其可以均匀分布在糖组分或糖组分的熔体中。

[0109] 在此,无论亲油性的材料如煤或聚乙烯,还是亲水性的材料如纤维素,都适合作为添加物。相反,既疏水又疏油的材料,如全氟化聚合物(如聚四氟乙烯和聚偏二氟乙烯)已被证明是不合适的。对于此类材料,预计不会乃至几乎不会与糖组分发生相互作用。例如,添加物的材料和液化糖组分之间的润湿角可以被视为相关标准,其优选小于 160° ,更优选小于 120° 。

[0110] 也优选的是,添加物具有良好的热稳定性。在一种实施方式中,添加物具有高于糖组分的熔点或热分解点,这意味着,添加物即使在通过熔化制造模具期间也是固体并且不会热分解。

[0111] 用于添加物的合适材料可以是本领域技术人员已知的那些,例如作为与塑料相关的填料和/或增强材料(例如在DIN EN ISO 1043-2:2012-03Kunststoffe Teil(塑料部分)2中描述:Füllstoffe und Verstärkungstoffe(填料和增强材料))或作为纤维复合材料中的纤维材料(例如在<https://de.wikipedia.org/wiki/Faserverbundwerkstoff>中描述),如纤维塑料复合物(例如在<https://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>中描述)是已知的。

[0112] 已知的填料和增强材料例如选自于由下述各项构成的组:芳族聚酰胺、硼、碳(结晶、部分结晶或无定形,例如碳纤维、石墨、炭黑、活性炭、石墨烯)、氢氧化铝、氧化铝、粘土、玻璃、碳酸钙、纤维素、金属、矿物、有机天然物质如棉花、剑麻、亚麻等、云母、硅酸盐、合成有机物质(如聚乙烯、聚酰亚胺)、热固性塑料、滑石、木材、白垩、沙子、硅藻土、氧化锌、二氧化钛、二氧化锆、石英、淀粉。

[0113] 已知的纤维形的添加物例如选自于由下述各项构成的组:无机增强纤维(例如玄武岩纤维、硼纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、石英纤维、硅酸纤维)、金属增强纤维(例如钢纤维)、有机增强纤维(例如芳纶纤维、碳纤维、PBO纤维、聚酯纤维、尼龙纤维、聚乙烯纤维、聚甲基丙烯酸甲酯纤维)和天然纤维(例如亚麻纤维、木纤维、剑麻纤维、棉纤维以及由这些经化学和/或物理处理而改性的纤维制成的产品)。

[0114] 优选地,在根据本发明的模塑组合物中仅使用一种添加物,即某种形式的材料(例如粉末或纤维)。然而不排除模塑组合物包含多种添加物,即例如由不同材料制成的和/或不同形式的添加物。

[0115] 在一种优选的实施方式中,至少一种添加物选自于由下述各项构成的组:纤维素、碳(Carbon)、玻璃、芳族聚酰胺、氧化铝、二氧化硅和聚乙烯,优选纤维素和碳,更优选玻璃纤维、纤维素纤维和碳纤维。

[0116] 适合于应用在模塑方法中的根据本发明的模具是由根据本发明的模塑组合物制成的致密的三维结构。术语“致密的三维结构”是指,该模具形成具有特定设计/几何形状的形状稳定的主体。该主体优选均匀地、一体地由模塑组合物形成。

[0117] 在根据本发明的模具中,模具组合物的异构特征也可以在宏观上或在光学显微镜下观察到。在一种实施方式中,它是一种异构的(两相)结构,其中,添加物作为分散相分布地存在于糖组分中(作为连续相或基质)。

[0118] 对于根据本发明的模具—它是由根据本发明的模塑组合物构成的结构,预期的重量份额等于模塑组合物的重量份额。在此自然地,在组合物和模具之间可能会出现波动。例如,与模具组合物相比,在模具生产中的水份额可以通过水的蒸发而降低,因此在模具中较

低。

[0119] 为了获得结构,模塑组合物的组分被提供、混合并成型为三维体。这种用于制造模具的方法的最后一步可以通过至少两种不同的方式实现。

[0120] 优选将模塑组合物作为熔体引入另一个三维铸模中,该三维铸模形成了三维体的阴模并冷却,根据本发明的模具要接纳该三维体。融化是按如下方式来实现的:将模塑组合物加热到糖组分熔点范围内的优选高于熔点的温度。然后通过浇注将液化的模塑组合物模塑。为了熔体成型,例如硅胶模具适合作为铸模,这些硅胶模具由于其弹性,一旦三维结构冷却并进而呈固态,也可以又从复杂的三维结构中去除。在这种情况下,该结构是冷却的熔体。糖组分的冷却的熔体也称为糖玻璃。这种从冷却的熔体生产三维结构的方法例如由食品生产(例如对于硬焦糖或糖饰品)已知的,并且如此处所示,不仅可用于糖组分,而且可用于还含有添加物的模塑组合物。

[0121] 本领域技术人员可以想到其它的变型,在这些变型中,由模塑组合物通过注塑或3D-打印来产生由熔体构成的结构。

[0122] 替代地,模塑组合物也可以通过压制形成为三维结构。例如由制药工业已知,糖组分可以通过压力形成为致密的三维结构。在这种情况下,该结构是一种压缩物。对于压缩物或压制件中的内聚,内聚力、粘附力、实心桥或形状配合的结合都被考虑在内(Bauer KH、Frömming K.-H.、Führer C., Pharmazeutische Technologie (制药技术), 第5版, 1997年, Gustav Fischer出版社, 第332页“Bindung in Tabletten(结合成片剂)”)。特别是对于具有相对简单的三维形状的模具,通过压制来制造模具将是优选的。

[0123] 在一种优选的实施方式中,对于根据本发明的模具以及用于模塑工件的方法,所述结构是模塑组合物的熔体或压缩物。

[0124] 根据本发明的用于模塑工件的方法包括如下步骤:

[0125] -提供至少一个根据本发明的模具;

[0126] -使得该模具与待模塑的材料接触;

[0127] -使得待模塑的材料硬化,以便得到工件;

[0128] -把模具从工件去除。

[0129] 在一种实施方式中,用于模塑工件的方法可以在如下过程中使用:

[0130] 1. 熔芯-注塑方法;

[0131] 2. 粉末注塑方法;

[0132] 3. 压制方法;

[0133] 4. 通过层压来制造纤维-塑料-复合材料;或者

[0134] 5. 针对熔模铸造,制造陶瓷模壳。

[0135] 已经在上面介绍过各种模制方法(1.-5.)原则上是已知的。根据本发明的模具是由根据本发明的模塑组合物制成的致密的三维结构,可以在这些方法中替代已知的模具,特别是已知的消失模。关于工件、待模制的材料、硬度步骤或可能的后处理的实施方式因此部分地产生于现有技术。

[0136] 待模制的材料优选以可流动、自由流动或至少可塑性变形的状态提供,用于接触一个模具或必要时多个模具,以便在接触模具时实现材料和模具之间的形状配合,并且在材料硬化时传递模具的三维设计。

[0137] 在根据本发明的方法中,硬化步骤被视为根据本发明的模具将其轮廓永久地转移到待模制材料上的步骤。在优选的实施方式中,例如在压制以及粉末注塑时,还可以规定用于进一步加工最初得到的工件(生坯)的附加步骤,这些步骤同样(可以)称为硬化步骤,但要区别于根据本发明的硬化步骤。

[0138] 根据模制方法的类型而定,材料可以按不同的方式进行硬化。硬化优选以机械方式或机械-热方式进行。

[0139] 在该实施方式中,硬化优选通过把压力施加到模具和待模制材料的总成上来进行,该压力在模具与材料接触时产生,例如在压制方法特别是等静压的压制方法中就是这样。当通过压力硬化时,模塑组合物的有利的机械特性起到了特殊作用。

[0140] 在模制方法如熔芯注塑方法、粉末注塑方法或通过层压来制造纤维塑料复合材料的方法中,要模制的材料(聚合物、原料或分层敷设的基质材料)通常是在升高的温度下提供,以便该材料在塑化状态下接触模具。然后通过冷却(即以机械热方式)进行硬化。在热硬化的情况下,本领域技术人员将注意到,优选使用根据本发明的这种模具,其中,糖组分具有不明显低于在与材料接触期间采用的温度的分解温度范围和/或熔点。

[0141] 在根据本发明的方法的一种优选实施方式中,模具的结构在移除模具时被损坏。

[0142] 在该实施方式中,至少一个根据本发明的模具—它是由根据本发明的模塑组合物制成的致密的三维结构—因而是所谓的消失模。该消失模至少会失去其三维设计、形状或几何形状即结构—在将它们转移到材料上之后。任选地,模塑组合物的组分在被损坏时也分解。该方法的至少一个模具由于糖组分—它是模塑组合物的基本成分或主要成分—而可以通过各种不同的工艺步骤去除。

[0143] 模具可以优选地通过以下方式去除:

[0144] -用亲水性溶剂优选水溶解模塑组合物,

[0145] -通过加热来熔化糖组分,并在必要时倒出模具组合物,

[0146] -通过加热来分解糖组分,并在必要时摇出模具组合物(气化),

[0147] -或这些措施的组合。

[0148] 在所有情况下,模具的结构都会被破坏,并且模具组合物可以与添加物一起被去除。溶解和熔化是优选的,其中,以液态去除模具。对于热敏感的工件,溶解是优选的,因为这里不必使用高温。另一方面,如果对工件的进一步加工本来就规定了热处理,则通过熔化去除模具可以是有利的。于是,对于陶瓷和金属工件,在初始硬化即产生生坯后,通常规定另一个热硬化步骤(烧结),在根据本发明的方法中,热硬化步骤可以伴随从工件中去除模具。糖组分的分解通常需要比熔化更高的温度,因此不太优选,但可良好地用于去除可能的通过熔化仍未完全去除的残留物。

[0149] 在分解过程中,模塑组合物至少部分地以气态去除,即在此也可以从特别难以进入的空腔中去除。

[0150] 在根据本发明的方法中,至少一个根据本发明的模具优选用作位于内部的模具。位于内部的模具也称为模芯或支撑结构,并形成待模制工件的内部的产品几何形状。

[0151] 在该实施方式中,可以附加地使用外部模具,该外部模具优选地由与根据本发明的模具不同的材料构成。外部模具也可以设计成多个部分,例如分开的永久模具。在使用另一个模具的方法设计中,当模具与材料接触时,形成一种布置,其中,模具的整个外表面的

大部分,优选超过80%与要模制的材料接触。因此,根据本发明的模具在与材料接触时至少部分地被材料包围。该模具在待模制的工件中形成空腔模型,而附加外部模具形成了待模制的工件的外部阴模型。

[0152] 下面公开了一些实验,这些实验说明了根据本发明的组合物和/或有助于理解本发明。不言而喻,设计变体是示例性的。

附图说明

[0153] 附图显示了用于模制工件的方法的各阶段,具体地:

[0154] 图1以侧视图示出了两个模具,即内部模具和外部模具;

[0155] 图2以横截面图示出了在硬化之前(A)、在硬化并且去除外部模具之后(B)以及在再硬化之后(C)和在从工件完全去除模具之后(D)模具与待模制材料的接触;和

[0156] 图3以侧视图示出了模制的工件。

具体实施方式

[0157] 例子1-模具的制造和表征

[0158] A. 模具制造(测试条)

[0159] 使用两种不同类型的糖用于测试测量。一方面使用市售的异麦芽酮糖醇(“异麦芽酮糖醇ST-M”, Beneo有限责任公司),另一方面使用蔗糖(“Wiener Feinkristallzucker(维也纳细砂糖)”, Agrana Zucker有限责任公司)和葡萄糖(“Dextropur(右旋肉碱)”, Dextro能源有限责任两合公司)的混合物。

[0160] 异麦芽酮糖醇ST-M含有约2.5%重量的水,并在155°C下在封闭的铝制容器中熔化过夜,以便在熔化过程期间保持水含量恒定。蔗糖/葡萄糖混合物与水以62%重量的蔗糖、14%重量的葡萄糖和24%重量的水的比例混合(公知为“糖煮沸”)。将糖混合物在烧杯(1000毫升,低型)中在可加热的实验室磁力搅拌器上加热至150°C的温度,同时剧烈搅拌(其中,大量水蒸发),然后立即进一步处理所得到的熔体。如此得到的熔体通常含有2-3%重量的水。

[0161] 在这两种糖熔体(“异麦芽酮糖醇ST-M”和蔗糖/葡萄糖)的基础上,结果现在产生了尺寸为4.7cm x 2.5cm x 1.0cm(触觉测试)和7.0cm x 3.8cm x 3.5cm(测量强度和V模量)的测试棒,使用市面上常见的硅胶模具作为阴模。

[0162] B. 没有添加物的模具的表征

[0163] 已发现,特别是异麦芽酮糖醇ST-M在浇注和冷却后非常脆,从而测试体虽然明显具有很高的强度(用手是不可能折断的),但在用锋利的物体划伤或点状损伤表面后,测试体很容易断裂;此外,在用硬物(例如用螺丝刀)短暂快速地敲击之后,测试体如玻璃会碎裂成许多碎片。在此也观察到,由异麦芽酮糖醇ST-M制成的测试体在所描述的这些特性方面具有非常强的分散性,这可能表明热应力。

[0164] 因此,现在已尝试通过退火来去除这些应力。为此,将生产的测试体在环境条件下(室温)冷却一次,一次保持在40°C(24小时),并在冷柜中固化一次(4°C,24小时),以明确差异。不同生产的测试体的硬度通过触觉评估(用手折断、刮擦表面且用手折断、快速敲击)。然而,对测试体的退火显然对硬度和脆性以及所研究的测试体的这些特性的分散没有积极

影响。

[0165] 在另一系列的实验中,将异麦芽酮糖醇ST-M在密闭容器中熔化,并与水混合,以获得5%重量或10%重量的水含量。此外,将异麦芽酮糖醇ST-M在开口容器中熔化,以获得0%重量的水含量。使用不同的异麦芽酮糖醇ST-M类型(0、2.5、5、10%重量的水)生产测试体,然后又触觉地评估其硬度。含水量较高的测试体(5%重量或10%重量)明显比标准异麦芽酮糖醇ST-M软,明显不再脆,但可惜也不再足够坚固,因为它们可以相对容易地用手变形或折断。没有水的测试体极易受到冲击或机械应力的影响,这可以推断出脆性增加。

[0166] 在使用蔗糖/葡萄糖混合物的类似的另一测试系列中,观察到与异麦芽酮糖醇ST-M相同的效果或趋势。

[0167] 此外,在由异麦芽酮糖醇ST-M制成的测试体的工作和储存时,对照蔗糖/葡萄糖混合物,在吸湿性方面发现了明显差异:尽管前者在实践中表现出可忽略不计的吸水趋势,但蔗糖/葡萄糖测试体在与开放的大气接触之后,在短时间内观察到了粘稠的稠度,该稠度导致测试体表面在数小时内逐渐塑化,从而这些测试体无法使用。实际上,由蔗糖/葡萄糖制成的模具尤其是在湿度增加的情况下因此必须立即加工或密封包装以便储存。

[0168] C. 由具有添加物的模塑组合物制成的模具的触觉描述

[0169] 在一系列测试中研究了以异麦芽酮糖醇ST-M和蔗糖-葡萄糖(如上所述)作为基质(糖组分)的各种不同的添加物(表4)。

[0170] 表4: 调查的添加物

添加物	供货来源
活性炭 Norit® CASPF	Cabot 公司, Alpharetta 乔治亚州, 美国
芳族聚酰胺-纤维填料 F AR 700 / 250 (1.5 mm)	Schwarzwälder 纺织厂, Schenkzell, 德国
碳酸钙粉末, 编号: 21060	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹
碳-填料 SFR 0.20 MFC (0.2 mm)	Schwarzwälder 纺织厂, Schenkzell, 德国
碳-短切 SFC 3 EPB (3 mm)	Schwarzwälder 纺织厂, Schenkzell, 德国
纤维素纤维介质, 编号: C6288	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹
玻璃纤维-短切 FGCS ECR 416/3 (3 mm)	Schwarzwälder 纺织厂, Schenkzell, 德国
[0171] 玻璃纤维 磨碎 编号: 2101101 (0.2 mm)	R&G 有限责任公司, Waldenbruch, 德国
玻璃纤维切屑 编号: 2101001 (3 mm)	R&G 有限责任公司, Waldenbruch, 德国
碳纤维 磨碎 编号: 2101351 (0.2 mm)	R&G 有限责任公司, Waldenbruch, 德国
碳纤维切屑 编号: 210137-NA-2 (3 mm)	R&G 有限责任公司, Waldenbruch, 德国
聚乙烯粉末, 编号: 434272	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹
聚四氟乙烯粉末, 编号: 430935	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹
聚偏二氟乙烯粉末, 编号: 182702	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹
氧化钛(IV)粉末, 编号: T8141	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹
硅胶 60 粉末, 编号: 60738	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹
氧化铝粉末, 编号: 06320	Merck KGaA, Darmstadt, 德国 ¹

[0172] ¹通过Sigma-Aldrich公司订购

[0173] 为了生产模塑组合物,如上所述将相应量的异麦芽酮糖醇ST-M熔化,提供适量的添加物,并小心地将其均匀分布在带有玻璃棒的烧杯中。添加物的量被限定为最多10%重量,但一些添加物只能以较小的量仍均匀地分布在糖基质中。

[0174] 为了防止材料过早硬化,将产生的混合物流畅地倒入相应的硅胶模具中,并制作出小试棒(4.7cm x 2.5cm x 1cm)。类似于上述方法,对测试棒的机械特性予以触觉评估(用手折断、刮擦表面且用手折断、快速敲击),并与仅由糖组分构成的对应模具的特性进行比较(表5)。

[0175] 表5:含有各种添加物的糖棒的触觉-机械测试结果。

组合物	与没有添加物的糖基质的比较
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的活性炭	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+0.5%重量的芳族聚酰胺	改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的碳酸钙	改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+2%重量的碳-填料SFR	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+2%重量的碳-短切	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的纤维素纤维	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的玻璃纤维(0.2mm)	改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的玻璃纤维(3mm)	改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的碳纤维(0.2mm)	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+2%重量的碳纤维(3mm)	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的聚乙烯	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的聚四氟乙烯	明显较差的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的聚偏二氟乙烯	明显较差的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的氧化钛(IV)	改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+10%重量的硅胶60粉末	明显改善的特性
异麦芽酮糖醇ST-M+氧化铝粉末	明显改善的特性
蔗糖-葡萄糖+10%重量的纤维素	明显改善的特性

[0177] D. 对由具有添加物的模塑组合物构成的模具的机械描述

[0178] 由一些在触觉测试中表现优于不含添加剂的糖基质的备选者中,产生较大的测试棒(7.0cm x 3.8cm x 3.5cm)。对所描述的每一个都测量了压缩强度、弯曲强度和V模量。为了确定抗压强度,采用了Form&Test测试系统公司的测试系统(www.formtest.de)。型号:DigiMaxx C-20,根据DIN EN 993-5(1998),最大活塞行程为15mm,最大力为600kN,最大进给压力为1MPa/s。为了测量,浇注具有以下尺寸的测试棒:7cm x 3.8cm x 3.5cm。

[0179] 为了确定弯曲强度或V模量,使用了Messphysik公司的弯曲强度机器(www.messphysik.com,Model Midi 5),其测量单元高达500kN。此处使用0.15MPa/s的进给压力(根据DIN EN 993-6,1995)进行加工。V模量(也称变形模量)与E-模量有关,并且如图E模量,是应力对延展度或变形度的一阶导数。在此,V模量是通过在曲线区域中在 $\epsilon_{Br}/2$ 处的创建回归线来确定的,其中, ϵ_{Br} 是断裂时发生的变形度。

[0180] 相应的测量结果在下表6中示出:

[0181] 表6:各种不同的模塑组合物的压缩强度或弯曲强度和V模量(\pm 标准偏差,绝对和相对)的结果(作为条予以测量)

组合物	压缩强度 [N/mm ²]	弯曲强度 [N/mm ²]	V 模量 [N/mm ²]
异麦芽酮糖醇 ST-M	4.4 ± 2.5 (± 57%)	14.0 ± 15.3 (± 109%)	2464 ± 2549 (± 103%)
异麦芽酮糖醇 ST-M + 10%重量的纤维素	29.9 ± 17.7 (± 59%)	13.4 ± 4.1 (± 31%)	2381 ± 1562 (± 66%)
异麦芽酮糖醇 ST-M + 10%重量的玻璃纤维 (0.2 mm)	49.6 ± 12 (± 24%)	7.2 ± 4.3 (± 60%)	2060 ± 883 (± 42%)
异麦芽酮糖醇 ST-M + 10%重量的玻璃纤维(3 mm)	42.3 ± 6.7 (± 16%)	7.2 ± 0.7 (± 10%)	1990 ± 146 (± 7%)
[0182] 异麦芽酮糖醇 ST-M + 10%重量的碳纤维 (粉末)	79.9 ± 13.2 (± 17%)	20.5 ± 3.8 (± 19%)	3596 ± 1294 (± 36%)
异麦芽酮糖醇 ST-M + 2%重量的碳纤维(3mm)	27.7 ± 9.6 (± 35%)	8.8 ± 0.4 (± 5%)	3435 ± 451 (± 13%)
异麦芽酮糖醇 ST-M + 0.5%重量的芳族聚酰胺填料	11.1 ± 5.1 (± 46%)	5.7 ± 2 (± 35%)	3686 ± 2266 (± 61%)
异麦芽酮糖醇 ST-M + 10%重量的聚乙烯	20.2 ± 8.8 (± 43%)	3.2 ± 0.4 (± 13%)	1335 ± 212 (± 16%)
蔗糖-葡萄糖	9.9 ± 8.9 (± 90%)	5.3 ± 0.7 (± 13%)	290 ± 231 (± 80%)
蔗糖-葡萄糖 + 10%重量的纤维素	37.7 ± 5.7 (± 15%)	7.7 ± 1.5 (± 19%)	1377 ± 469 (± 34%)

[0183] 4倍测定,异麦芽酮糖醇ST-M 10倍测定

[0184] 据观察,与纯糖组分相比-但也与由糖组分和水构成的模塑组合物相比-所有研究的添加物或糖组分的抗压强度均增加。因此,根据本发明的模塑组合物更适用于需要高抗压强度的方法。

[0185] 对于由异麦芽酮糖醇制成的模具,弯曲强度表现出非常高的分散度,这表明模具内部存在机械应力。虽然通过添加物未对所有材料的弯曲强度达到定量效果,但发现不同测量之间的分散度减少了。弯曲强度的改善的可再现性表明,与那些没有添加物的模具相比,模具的机械性能得到了优化。对于一些模具组合物(含有纤维素和粉状碳纤维),实现了在数量级上可与金属熔合金的抗拉强度相仿的弯曲强度(参见表1)。

[0186] 根据糖组分而定,添加添加物会在V模量上表现出不同的效果。对于异麦芽酮糖醇,V模量趋于降低,即弹性增加,但这里特别是还实现了分散度的减少。对于蔗糖/葡萄糖,添加物(10%重量的纤维素)具有相反的效果。然而,在这两种情况下,使用添加物所达到的V模量都处于为用作消失模的塑料指定的E模量的数量级(见表2)。

[0187] 例子2-用于模制陶瓷工件的方法

[0188] 工业陶瓷通常通过等静压压制来制造(也参见上述第3点)。

[0189] 根据本发明的模具在这样的方法中用作陶瓷坯件内部的内部模具,这在此将参照附图予以详述。

[0190] 首先(图1),如例子1中所述,根据本发明的模具1由模具组合物,通过熔化和浇注到硅胶模具中而制得,该模具组合物具有作为糖组分的异麦芽酮糖醇STM和作为添加物的碳纤维(磨碎的碳纤维)。以受控方式(5小时)将模具组合物加热至160°C,用简单的实验室混合器搅拌,并倒入新的硅胶模具(20×15×120mm)中。在熔体冷却后,产生高强度且坚硬的铸件,即棒状模具1。此外,提供外部的橡胶模具2,其中根据本发明的模具居中地布置在该橡胶模具中。

[0191] 在第二步(图2A)中,将陶瓷颗粒3作为待成型材料倒入外部模具中,从而产生根据图2B的总成。外部模具被一直填充到边缘。陶瓷颗粒基于氧化铝石墨及树脂粘合剂。

[0192] 橡胶模具用互补的橡胶模具封闭,并用防水膜包裹。然后使用360巴的水压压制该总成。

[0193] 橡胶模具2由于其柔韧性可以容易地移除。在压制过程之后,陶瓷物质3包围模具1,模具没有可见的变形(图2B)。

[0194] 为了移除模具2,把该总成在硬化炉中加热至240°C,在此,模塑组合物4不完全地流出待模制的工件3,在模具2消失。残留物可以溶解在水中,或在随后的燃烧后才溶解。

[0195] 硬化后,在还原条件下将产品加热至1000°C进行烧制。在此,所用残留物大多数蒸发,只有少量灰分残留在产品5中(图2D)。这些灰分可以通过水射流轻松去除。

[0196] 通过该技术,最终产品5(也参见图3)可以具有不同复杂度的内部几何形状。所产生的空腔的轻微收缩是由于所用陶瓷物质的收缩而引起,而不是因可熔工具的变形引起。因此,在规划最终几何形状时可以考虑收缩,以便实现精确的几何形状。

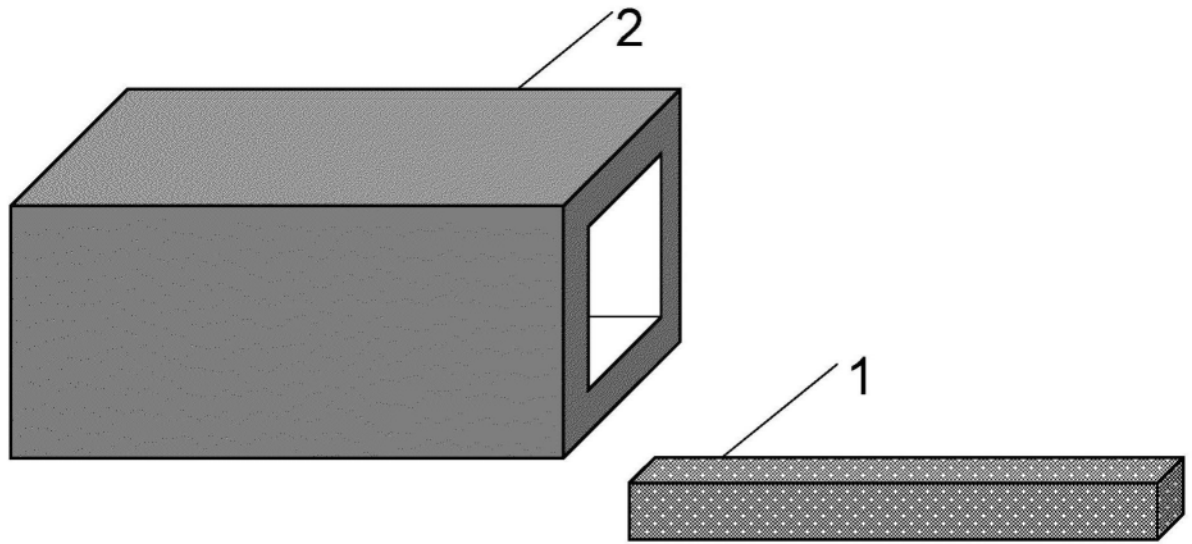


图1

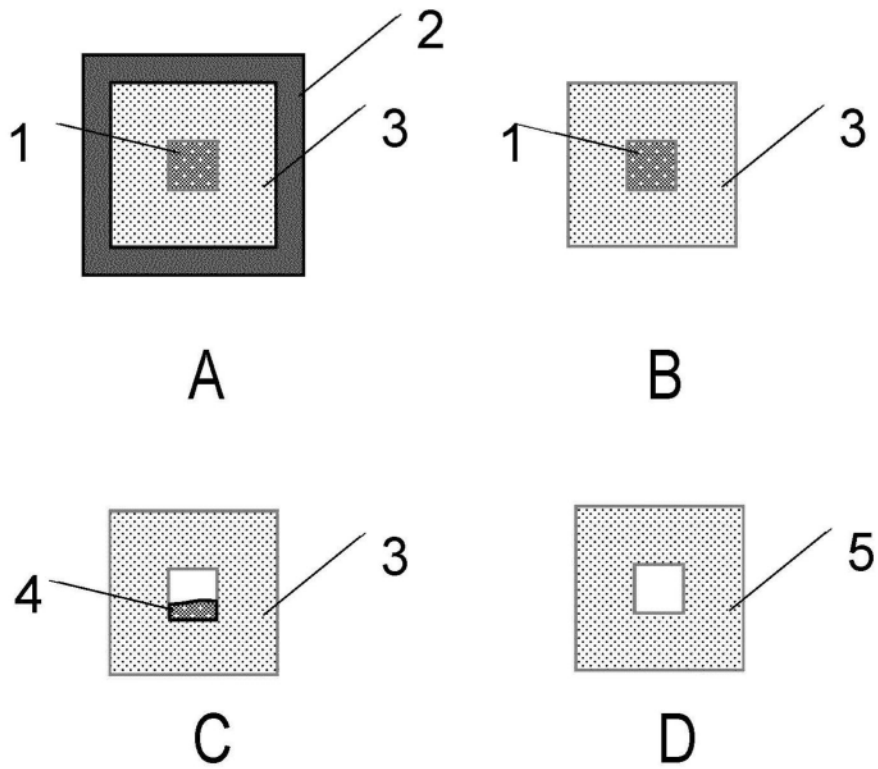


图2

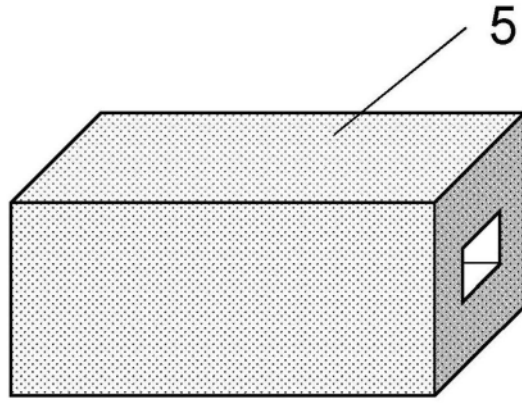


图3