



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102770256 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201080063467.0

(22)申请日 2010.12.16

(30)优先权数据

61/287,799 2009.12.18 US

61/419,049 2010.12.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.08.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/060732 2010.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/075569 EN 2011.06.23

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 斯坦利·伦登

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 梁晓广 关兆辉

(51)Int.Cl.

B29C 45/00(2006.01)

A61M 5/32(2006.01)

(56)对比文件

CN 1114341 A, 1996.01.03, 全文.

CN 101519498 A, 2009.09.02, 全文.

CN 101240106 A, 2008.08.13, 全文.

DE 19856162 A1, 2000.06.21, 说明书第1页
第45行-第4页第65行以及附图1-6.

WO 02/34017 A2, 2002.04.25, 全文.

CN 1742039 A, 2006.03.01, 全文.

审查员 赵胥英

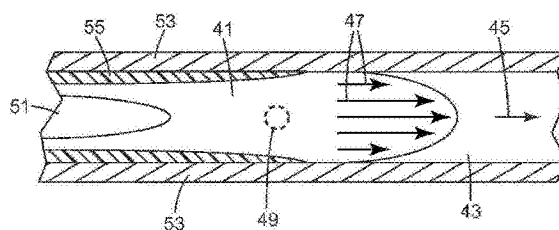
权利要求书2页 说明书27页 附图10页

(54)发明名称

模制热致性液晶聚合物及其制成的制品

(57)摘要

本发明公开了一种模制组合物的方法,所述组合物包含具有介晶基元的热致性液晶聚合物(TLCP),所述方法包括:提供模具,所述模具具有模具腔体,其中特征腔(43)包括细小特征室;加热所述组合物,以形成熔融组合物;用以一定流速移动的熔融组合物填充所述细小特征室,所述流速导致填充所述细小特征室(49)的熔融TLCP中的所述介晶基元的至少一部分相对于移动的熔融组合物的流动方向流动定向;以及硬化所述熔融组合物,使得在所述细小特征室中的至少硬化的TLCP的所述介晶基元保持其流动定向。一种模制品,包括本体和三维结构特征件,所述三维结构特征件从所述本体突出,并且包括具有小尺寸的细小特征元件,其中在整个所述小尺寸上的TLCP介晶基元处于流动定向状态。



1. 一种模制制品的方法, 包括:

提供组合物, 所述组合物包含至少一种热致性液晶聚合物TLCP, 所述TLCP包含多个介晶基元;

提供模具, 所述模具包括模具腔体, 所述模具腔体包括至少一个特征腔, 并且每一个特征腔包括至少一个细小特征室, 所述细小特征室具有最多100微米的小尺寸;

加热所述组合物, 以便形成包含熔融TLCP的熔融组合物;

用所需量的所述熔融组合物填充所述模具腔体, 使得填充所述至少一个细小特征室的所述熔融组合物以一定的流速移动, 所述流速导致对应的熔融TLCP中的所述介晶基元的至少一部分相对于移动的熔融组合物的流动方向流动定向, 其中每一个细小特征元件中的TLCP介晶基元显示具有的平均各向异性因数为至少0.6且小于1.0; 和

硬化所述熔融组合物, 使得所述至少一个细小特征室中的至少硬化的TLCP的介晶基元基本上保持其流动定向。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述模具腔体还包括体腔, 每一个特征腔从所述体腔延伸并且与所述体腔连接, 从而允许熔融组合物从所述体腔流入每一个特征腔中, 并且填充所述模具腔体的步骤包括:

用所需量的所述熔融组合物填充所述体腔, 使得填充所述体腔的所述熔融组合物的至少一部分以导致对应的熔融TLCP中的介晶基元流动翻滚的第一流速移动,

其中填充每一个细小特征室的所述熔融组合物的流速为比所述第一流速快的第二流速。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述体腔对应于所模制制品的自体部分。

4. 根据权利要求2所述的方法, 其中填充所述体腔的所述熔融组合物的所述第一流速为小于或等于108mm/s。

5. 根据权利要求1至权利要求4中的任一项所述的方法, 其中填充所述至少一个细小特征室的所述熔融组合物的流速为至少51mm/s。

6. 根据权利要求1至权利要求4中的任一项所述的方法, 其中所述至少一个细小特征室的小特征尺寸为至少100nm且最多20微米。

7. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述第一流速与所述第二流速之间的差值为至少12.7mm/s。

8. 根据权利要求1至权利要求4中的任一项所述的方法, 其中在所述至少一个细小特征室中硬化的所述TLCP的所述介晶基元相对于填充所述至少一个细小特征室的移动的熔融组合物的流动方向而分子定向, 并且各向异性因数为大于0.4且最多1.0。

9. 一种模制制品, 包括本体和至少一个三维结构特征件, 所述三维结构特征件与所述本体集成并且从所述本体延伸出来, 所述至少一个结构特征件包括至少一个具有最多100微米的小尺寸的细小特征元件, 并且所述至少一个结构特征件包含至少一种具有多个介晶基元的热致性液晶聚合物TLCP, 在整个所述小尺寸上所述介晶基元的至少一部分处于流动定向状态, 其中每一个细小特征元件中的TLCP介晶基元显示具有的平均各向异性因数为至少0.6且小于1.0。

10. 根据权利要求9所述的模制制品, 其中在每一个细小特征元件的整个小尺寸上至少30%的TLCP介晶基元流动定向。

11. 根据权利要求9或权利要求10所述的模制品, 其中每一个结构特征件中的至少10%的所述TLCP介晶基元流动定向, 每一个结构特征件中的其余TLCP介晶基元具有相对各向同性的取向状态。

12. 根据权利要求9或权利要求10所述的模制品, 其中至少一个细小特征元件的所述小尺寸为至少90nm且最多20微米。

模制热致性液晶聚合物及其制成的制品

[0001] 本发明涉及液晶聚合物的用途,具体涉及热致性液晶聚合物的用途,并且更具体地涉及用热致性液晶聚合物进行模制及其模制的制品。

背景技术

[0002] 存在多种用于将聚合物材料模制成模制品的方法和设备。注模是一种广泛地用于模制多种不同类型的聚合物制品的方法。存在两种基本类型的注模技术。一种类型的注模技术使用冷浇道系统10,例如图1A和图1B中所示。通常,冷浇道注模系统10凭借往复式螺杆挤出机(未示出)来经由喷嘴12向模具11中提供熔融聚合物材料,喷嘴12通过喷嘴座13与模具11流体连通。模具11具有限定模具腔体的第一模具半部14和第二模具半部15,该模具腔体包括通过第一模具半部14形成的直浇口通道16,直浇口通道16将来自喷嘴12的熔融聚合物材料导向形成模具腔体一部分的体腔17中。体腔17包括浇道通道18,浇道通道18分别通过单独的浇口开口21和22将来自直浇口16的熔融聚合物材料导向两个型腔19和20。浇口21和22确定注入对应型腔19和20中的熔融聚合物材料的流场。当填充直浇口16和体腔17的熔融聚合物材料已经硬化之后,分离模具半部14和15并移除硬化制品。为了有利于移除模制品,将多个推顶销23安装在第二模具半部15中,并加以使用,以便将模制品推出第二模具半部15。

[0003] 另一类型的注模技术使用热浇道模制系统。热浇道注模系统在构造方面与冷浇道系统类似,不同的是直浇口和浇道腔体经加热,以使得熔融聚合物材料在穿过型腔时保持熔融。因此,在热浇道系统中,注入型腔中的熔融聚合物材料通常仅为硬化的熔融聚合物材料并最终从模具中移除。

[0004] 此类常规的注模和其他模制系统已用于形成多种具有宽泛特征设计和尺寸范围的模制品。另外,已通过使用此类设备将多种不同的聚合物材料用于模制成制品。一种已知的用于制备注模制品的聚合物材料为热致性液晶聚合物(TLCP)。在分子水平上,TLCP由形成聚合物链中的链段的刚性部分构成。这些刚性部分被称为“介晶基元”。已知TLCP可显示具有期望的性质,这些性质可包括以下性质中的一种或多种:高抗冲性、低热膨胀系数、耐化学降解性、低重量、高强度和高模量等其他性质。

[0005] 对可通过常规模制系统、使用已知聚合物模制材料填充的模特征设计和尺寸具有诸多限制。因此,一直需要一种这样的模制系统,尤其是注模系统,其能够模制具有甚至更小且更复杂设计特征的制品。本发明实现了此需求。

发明内容

[0006] 在本发明的一个方面,提供了用于注模或以其他方式模制制品的方法。该方法包括:提供组合物,所述组合物包含至少一种可熔融加工或热致性液晶聚合物(TLCP),其中TLCP包含多个介晶基元;以及提供模具,所述模具包括模具腔体,其中模具腔体包括至少一个特征腔,并且每一个特征腔包括至少一个细小特征室。该方法还包括:加热组合物,以便形成熔融组合物,所述熔融组合物包含熔融TLCP;以及用所需量的熔融组合物填充模具腔

体。填充模具腔体,使得填充至少一个细小特征室的熔融组合物以这样的流速移动,该流速导致对应的熔融TLCP(即,填充至少一个细小特征室的熔融TLCP)中的介晶基元的全部或至少相当大一部分相对于熔融组合物的流动方向流动定向。使熔融组合物硬化,使得至少一个细小特征室中的至少硬化TLCP的介晶基元(即,所得模制品的对应的至少一个细小特征元件中的介晶基元)保持其流动定向。

[0007] 用于此方法中的模具腔体还可包括体腔,其中每一个特征腔从体腔延伸并与其连接。关于此实施例,填充模具腔体的步骤包括用所需量的熔融组合物填充体腔,使得填充体腔的熔融组合物的至少一部分以导致对应的熔融TLCP(即,填充体腔的熔融TLCP)中的介晶基元流动翻滚的第一流速移动。此外,填充每一个细小特征室的熔融组合物的流速为快于第一流速的第二流速。

[0008] 在另一个实施例中,填充模具腔体的步骤包括用所需量的熔融组合物填充体腔,使得填充体腔的熔融组合物的至少一部分以导致填充体腔的熔融TLCP中的介晶基元流动定向的流速移动。关于此实施例,可进行硬化熔融组合物的步骤,使得体腔中的介晶基元的流动定向得以保持或至少减少。为了得到体腔中的介晶基元的至少减少的流动定向,硬化步骤还可包括在填充体腔的熔融组合物硬化之前硬化填充每一个细小特征室的熔融组合物,并且在体腔中的介晶基元的流动定向具有被至少减少的足够时间之后硬化体腔中的熔融组合物。还可通过以下方式至少减少体腔中的介晶基元的流动定向:硬化熔融TLCP,使得每一个细小特征室和体腔中的介晶基元的流动定向都得以保持;再熔融体腔中的硬化TLCP;以及再硬化体腔中再熔融的TLCP。

[0009] 在本发明的另一方面,提供一种模制品,其包括本体和与该本体集成或从本体突出的至少一个三维结构特征件。每一个结构特征件都包括至少一个或多个细小特征元件,其中每一个细小特征元件都具有小尺寸。每一个结构特征件都包含具有多个介晶基元的至少一种可熔融加工或热致性液晶聚合物(TLCP),其中在整个微小尺寸上介晶基元的至少一部分处于流动定向状态(即,与介晶基元流动翻滚产生的定向相比具有相对各向异性定向的状态)。根据上述方法中的任何者都可用体腔形成此制品的本体。根据上述方法中的任何者都还可用于至少一个特征腔形成此制品的至少一个结构特征件。此外,根据上述方法中的任何者都可用至少一个细小特征室形成此制品的至少一个细小特征元件。

[0010] 因为熔融组合物以导致熔融TLCP中的介晶基元流动定向的速度流动,所以熔融组合物能够填充至少一个细小特征室。如果没有这些流动定向的介晶基元,熔融组合物将不能充分填充至少一个细小特征室。即,至少一个细小特征室将不会填充有足够的熔融组合物来形成对应的模制品细小特征元件,以便适于其预期用途。此外,硬化的至少一个细小特征元件中的介晶基元经充分流动定向,从而得到至少一个细小特征元件,该至少一个细小特征元件具有其预期用途所需的物理特性(如刚度、抗弯强度或其他机械性能)。

[0011] 当术语“包含”及其变型型式出现在说明书和权利要求书中时,这些术语不具有限制性含义。

[0012] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可以提供某些有益效果的本发明的实施例。然而,在相同的情况或其他情况下,其他实施例也可以是优选的。此外,对一个或多个优选实施例的表述并不暗示其他实施例是不可用的,且并非意图将其他实施例排除在本发明范围之外。

[0013] 本文所用的“一种(个)”、“所述(该)”、“至少一种(个)”以及“一种或多种(一个或多个)”可互换使用。因此,例如包括“一个”细小特征室组的模具腔体可被理解为该模具腔体包括“至少一个”或“一个或多个”细小特征室。此外,除非单数形式另外明确指出,否则该内容涵盖具有多个指代物的实施例。

[0014] 术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部,或所列要素中的任何两个或更多个的组合。此外,除非术语“或”另外明确指出,否则该内容通常采用的含义包括“和/或”。

[0015] 以端值表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值(如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及该范围内的任何范围。

[0016] 术语“聚合物”应被理解为包括聚合物、共聚物(如使用两种或更多种不同单体形成的聚合物)、低聚物以及它们的组合,以及可以可混溶的共混物形成的聚合物、低聚物或共聚物。

[0017] 以上发明概述并非旨在描述本发明的每一个公开的实施例或每种实施方式。以下具体实施方式更具体地举例说明了示例性实施例。在本专利申请全文的若干处中,通过实施例列表提供指导,可以多种组合使用这些实例。在每一种情况下,被引用的列表均仅用作一个代表性的组,并且不应当被理解为是排他性列表。

附图说明

[0018] 在附图中:

[0019] 图1A为根据现有技术的用于冷浇道注模装置的模具的横截面侧视图;

[0020] 图1B为示出图1A的冷浇道注模装置模具半部的模具腔体正面的透视图;

[0021] 图2A为示出根据本发明的一个实施例的冷浇道注模装置的叠堆层合模具半部的模具腔体正面的透视图;

[0022] 图2B为图2A的冷浇道注模装置的模具半部的区域2B的放大视图;

[0023] 图2C为图2A的模具半部的横截面示意性端视图;

[0024] 图3A为可用于图2A的模具半部的模具半部板堆叠层合物的一个实施例的等角透视图;

[0025] 图3B为可用于图2A的模具半部的模具半部板堆叠层合物的另一个实施例的等角透视图;

[0026] 图3C为可用于图2A的模具半部的模板堆叠层合物的另一个实施例的显微照片的放大俯视图;

[0027] 图4A为由熔融TLCP填充以便对熔融TLCP中的介晶基元进行流动定向的模具腔体的特征腔的横截面平面图;

[0028] 图4B为由熔融TLCP填充以便对熔融TLCP中的介晶基元进行流动定向的模具腔体的细小特征室的横截面平面图;

[0029] 图5为允许空气从其模具半部板之间的特征腔排出的模板的堆叠层合物的透视图;

[0030] 图6A为根据本发明的一个实施例的模制品的俯视图;

[0031] 图6B为图6A的模制品的放大侧视图;

[0032] 图7A为根据本发明的另一个实施例的具有挠性本体的模制品的透视图;

[0033] 图7B为图7A的模制制品的侧视图,该模制制品的本体沿着一个方向挠曲;

[0034] 图7C为图7A的模制制品的侧视图,该模制制品的本体沿着与图7B中本体挠曲的方向正交的方向挠曲;

[0035] 图8A为根据本发明的另一个实施例的模制制品的背部的局部透视图;

[0036] 图8B为图8A的模制制品的横截面侧视图;以及

[0037] 图8C为图8A的模制制品的顶部的透视图。

[0038] 某些实施例的具体实施方式

[0039] 在描述本发明的优选实施例时,为清楚起见,将使用特定的术语。然而,本发明并非意图限制于如此选择的特定术语,并且如此选择的每一个术语都包括所有类似操作的技术等同物。本发明的模制方法可提供一个或多个优点,包括以下优点中的一个或多个:能够在模制期间选择性地控制TLCP中的介晶基元流动定向和/或流动翻滚的程度来调整模制制品的宏观特性;能够可靠地复制所得模制制品中的制品模具腔体的形状;能够制备具有亚微米尺寸的制品特征件;能够制备具有各向异性物理特性的细小制品特征件和/或能够制备具有平衡的介观物理特性的细小制品特征件。

[0040] 方法实施例1

[0041] 在根据本发明的模制(如注模)制品的一种方法中,提供一种组合物,该组合物由至少一种热致性或以其他形式可熔融加工的液晶聚合物(TLCP)组成、基本上由这种TLCP组成、包含这种TLCP、完全由这种TLCP形成、基本上(即,至少约50%和优选至少约60%)由这种TLCP形成或至少部分由这种TLCP形成。这种TLCP包含多个介晶基元或分子介晶基元。此类TLCP介晶基元通常被定义为掺入到TLCP的聚合物主链结构中的各向异性分子部分。合适的TLCP可包括例如由芳族-脂族化合物、芳族聚酯、聚甲亚胺、聚酰胺及其组合组成的共聚物。

[0042] 用于此模制方法的模具包括具有一个或多个特征腔(如微针形腔体)的模具腔体。每一个特征腔包括一个或多个经连接以便与特征腔流体连通的细小特征室。加热组合物,以便形成包含熔融TLCP的熔融组合物。将模具腔体用所需量的熔融组合物填充,使得填充每一个特征腔或至少每一个细小特征室的熔融组合物都以一定的流速移动,该流速快到足以导致填充每一个特征腔或至少填充每一个细小特征室的熔融TLCP中的全部或至少大量的TLCP介晶基元流动定向。当熔融组合物填充每一个特征腔或至少每一个细小特征室时,这些TLCP介晶基元相对于熔融组合物的流动方向都流动定向。可例如通过使用螺杆或其他挤出机、柱塞或活塞装置或任何其他合适的能够填充膜腔的技术来促使熔融组合物进入模具腔体中,从而填充模具腔体。当用熔融组合物将一个或多个细小特征室填充到所需程度时,熔融组合物通过冷却(如通过冷却模)或至少使其冷却(如使模冷却)来硬化。每一个特征腔或至少每一个细小特征室中的熔融组合物都可首先硬化。使熔融组合物硬化,使得至少每一个细小特征室中的全部或至少大量(百分比)的TLCP介晶基元的流动定向都得以完全保持或至少基本上保持。当在至少细小特征室中形成的模制制品的部分显示具有选定应用所需的单向或各向异性物理特性的程度时,相当大百分比的TLCP介晶基元被视为经流动定向。

[0043] 在商业相关的TLCP中,介晶基元构成液晶聚合物的最基本的单元,该单元包括被称为“向列型”排列的结构次序,其特征显示于远程取向次序但仅显示于短程填充或位置次序的中间相单元。介晶基元沿着平均取向方向(或矢量)的定向被定义为“指向矢”,其

可通过分子各向异性因数(从现在起称为“各向异性因数”)表征,该分子各向异性因数的范围是从0(对于介晶基元分子取向的随机分布(即,各向同性))到1(对于理想分子定向)。

[0044] 如本文所用,术语“熔融TLCP”不仅指处于熔融状态(即,其中其介晶基元可流动翻滚)的TLCP的全部,而且还指其介晶基元呈固体取向晶区(如,其中的介晶基元为流动定向)形式的TLCP以及其余熔融TLCP(如呈一个或多个流体非晶区的形式)。

[0045] 如本文所用,术语“流动定向”是指相对于流动方向显示具有的各向异性因数的TLCP介晶基元在从至少约0.4至最多1.0、优选至少约0.5至最多但小于1.0、并且更优选约0.6至小于1.0的范围内。

[0046] 根据本发明,当至少约30%至最多100%、35%至最多100%、40%至最多100%、45%至最多100%、50%至最多100%、55%至最多100%、60%至最多100%、65%至最多100%、70%至最多100%、75%至最多100%、80%至最多100%、85%至最多100%、90%至最多100%或95%至最多100%的填充每一个细小特征室的小尺寸的TLCP介晶基元流动定向时,根据应用情况,填充每一个细小特征室的熔融组合物都视为使其TLCP介晶基元的相当大一部分经流动定向。细小特征室中的此类小尺寸可为(如)细小特征室的形成壁厚、针尖直径等的部分。当至少约30%至最多100%、35%至最多100%、40%至最多100%、45%至最多100%、50%至最多100%、55%至最多100%、60%至最多100%、65%至最多100%、70%至最多100%、75%至最多100%、80%至最多100%、85%至最多100%、90%至最多100%或95%至最多100%的在每一种此类细小特征件(如壁厚、针尖直径等)的整个小尺寸上的TLCP介晶基元流动定向时,相应地,由每一个细小特征室形成的模制品的部分都视为具有相当大一部分的定向TLCP介晶基元。对于一些应用(如微针针尖),可能希望在每一个细小特征室的小尺寸上最多约25%的TLCP介晶基元都被流动翻滚(即,模制品对应部分的最多约25%的小尺寸为各向同性)。对于其他应用,每一个细小特征室中都可容许较高量的流动翻滚的TLCP介晶基元。对于其他应用,甚至每一个细小特征室中都可能需要次最大流动翻滚的TLCP介晶基元。

[0047] TLCP介晶基元将在TLCP熔融的模制温度下从流动定向状态开始快速旋转。因此,至少细小特征室中的熔融TLCP应在细小特征室被填充后硬化,以确保大量的流动定向介晶基元在由细小特征室形成的模制品的部分中保持流动定向。每一个细小特征室的尺寸和限定细小特征室的模具的部分的尺寸以及用于形成该模具的部分的材料都可影响细小特征室中熔融TLCP的冷却速率。例如,因为较少的熔融TLCP被硬化,所以,细小特征室的小尺寸(如限定模制品壁厚特征的尺寸)越小,冷却速率就越快。此外,如果模具由相对于高导热材料(例如(如)铜合金)的低导热材料(例如(如)不锈钢)制成,因为具有较低导热率的模具材料将以较低的速率从熔融TLCP带走热量,所以,较大或较笨重的模具设计将导致冷却速率较慢。此冷却速率将确定是否适量的TLCP介晶基元会保持流动定向,从而得到硬化模制品所需的物理特性。

[0048] 流动定向TLCP介晶基元可存在于整个由每一个特征腔形成或至少由每一个细小特征室形成的制品的模制元件中。或者,由每一个特征腔形成或至少由每一个细小特征室形成的制品的模制元件的流动定向TLCP介晶基元都可存在于包封熔融组合物的核的外部区域或厚度(如皮)中,与外部区域或厚度相比,该熔融组合物含有未流动定向的TLCP介晶基元(如其是大部分或完全流动翻滚的或以其他形式各向同性的)。流动定向TLCP介晶基元的此类外部区域或厚度可在三种可能条件下形成:(1)当小尺寸太大以至于不允许在整个

微小尺寸上具有足够高的流速时；(2)当只有外部冷却快到足以使处于流动定向状态的介晶基元硬化时；或(3)条件(1)和(2)两者。当小尺寸足够小并且熔融TLCP的冷却速率足够快时，在整个微小尺寸上的熔融TLCP中的所有介晶基元都可处于流动定向状态，并且在熔融TLCP硬化时保持流动定向。

[0049] 参见图4A根据本发明的填充特征腔43的熔融TLCP组合物的全部或至少大量外部区域或厚度41沿着流动方向45以一定的流速(由剪切流速矢量47表示)移动，该流速快到足以使TLCP介晶基元从流动翻滚状态过渡到流动定向状态(参见图4B中放大的区域49)。腔体41被设计用于对所模制品的薄壁截面进行模制。外部厚度包封含有TLCP介晶基元的熔融组合物的核51，与外部区域41中的介晶基元相比，所述TLCP介晶基元未流动定向(如核51中的介晶基元可大部分或完全流动翻滚或以其他方式各向同性)。与腔体43的壁53接触的外部厚度41的一部分通常在接触时固化，以形成具有处于流动定向状态的介晶基元的皮55。速度矢量47大致平行于熔融组合物的流动方向45。

[0050] 参见图4B，熔融组合物中TLCP介晶基元的流动定向状态允许将熔融组合物注入模具腔体的极狭窄的空间区域(例如细小特征室(如微针57顶端))中。室57的全部或几乎整个空间均由具有流动定向介晶基元的熔融TLCP组合物59填充(参见区域66)。当熔融组合物59填充室57时，流动定向介晶基元沿着在针尖顶端会聚的流动方向(由箭头67表示)。由于此类会聚，根据室57的尺寸，流动介晶基元往往会互相干扰并且可防止室57的完全填充并留下真空68。流动定向组合物59可包括含有TLCP介晶基元的小核61，与组合物59中的介晶基元相比，所述TLCP介晶基元未流动定向(如核61中的介晶基元可大部分或完全流动翻滚或以其他方式各向同性)。与腔体57的壁63接触的流动定向组合物59的一部分通常在接触时固化，以形成具有处于类似流动定向状态的介晶基元的皮65。

[0051] 方法实施例2

[0052] 方法实施例2是上述方法实施例1的一种型式，其中所提供的模具腔体还包括体腔，每一个特征腔从体腔延伸并且经连接以便与体腔流体连通，使得熔融组合物可从体腔流入每一个特征腔中。在此方法实施例2中，填充模具腔体的步骤包括用所需量的熔融组合物填充体腔，其中用于填充体腔的熔融组合物的全部或至少相当大一部分以第一流速移动，并且第一流速导致填充体腔的熔融TLCP中的全部、大量或至少一些介晶基元流动翻滚。通常，填充体腔的熔融组合物的核或中心区以第一流速移动并且流动翻滚。此核形成填充体腔的熔融组合物的相当大一部分。对于至少一些应用，当核由范围为约65%至约99%的大量熔融组合物形成时，其形成此类相当大一部分。导致TLCP介晶基元从流动翻滚到流动定向过渡所需的速度可取决于多种因素，包括例如熔融组合物的密度、流动性和粘度，这可能依赖于体腔的温度、体积和横截面尺寸(即，几何形状)。

[0053] 同样在此方法实施例2中，当体腔的全部或至少相当大一部分由熔融组合物填充时，连接到体腔的一个或多个特征腔被填充，包括一个或多个细小特征室。填充每一个特征腔或至少填充每一个细小特征室的熔融组合物的流速都增加到比第一流速快的第二流速或增加的流速。此第二流速快到足以导致填充每一个特征腔或至少填充每一个细小特征室的熔融TLCP中的全部或至少大量的介晶基元流动定向。当熔融组合物填充每一个特征腔或至少每一个细小特征室时，TLCP介晶基元相对于熔融组合物的流动方向都流动定向。当所有细小特征室由熔融组合物填充至所需程度时，熔融组合物冷却或至少允许其冷却(如通

过允许模具冷却),以便硬化模具腔体(即,在体腔中,每一个特征腔和每一个细小特征室)中的熔融组合物。

[0054] 无论体腔中的介晶基元是以流动翻滚状态还是流动定向状态硬化,体腔都可用于形成所模制品的体部分,或作为另外一种选择,体腔都可用于形成这样的结构,该结构不形成模制品的一部分(如体腔可被设计为形成直浇口或浇道)。当体腔形成模制品的一部分时,体腔可被设计为形成例如膜形、板形、轮毂形或其他形状的制品体部分。当体腔不形成模制品的一部分时,体腔可被设计为形成例如可废弃或回收的直浇口或浇道。体腔可呈将多个特征腔接合在一起的歧管体腔的形式。在此类歧管体腔中形成的硬化组合物可能不会形成所模制品的一部分。因此,可能有利的是废弃或回收此类歧管体腔中的硬化组合物。相似地,特征腔可呈歧管特征腔的形式,该歧管特征腔将多个细小特征室接合在一起并与体腔连通。在此类歧管特征腔中形成的硬化组合物可能不会形成所模制品的一部分。因此,可能有利的是废弃或回收此类歧管特征腔中的硬化组合物。

[0055] 每一个细小特征室都可限定对应特征腔的至少一个引导部分或全部。每一个细小特征室都还可形成一个或多个很细小的特征件如本文所用,“很细小的”特征件是具有至少一个小于或等于约20微米的小尺寸(如具有一定厚度的壁特征件)的特征件。为了使熔融组合物填充模具的此类细小特征室并且在冷却后形成根据本发明的所得模制品细小特征件,熔融TLCP应显示具有大于1的流动翻滚参数(即, $|\lambda| > 1$),并且用于形成细小特征件的熔融TLCP中的介晶基元应定向,以便显示具有大于或等于(即,至少)约0.25并且优选大于或等于约0.5的各向异性因数。

[0056] 模制品的细小特征件中的此类显著的介晶基元定向(即,向列定向)可允许细小特征件显示具有在其他情况下不足以执行模制品的所需功能或应用的机械性能。例如是足够刚性以起到微针的作用,仅通过施加手压就可使该微针刺入人体皮肤,至少这种微针特征件的前端或顶端(如微针从其顶端返向其基部的至少约0.1体积%至约2体积%)需要由具有介晶基元的TLCP材料制成,所述介晶基元显示具有显著的向列定向,以便与微针的纵向轴线共轴(即,大致平行)(即,以便显示具有至少约0.4、并且优选至少约0.5的各向异性因数)。

[0057] 如本文所用,术语“流动翻滚”是指剪切下的不平衡水力扭矩,其促使向列型指向矢在填充所需模具腔体的熔融TLCP总体流动期间绕着分子TLCP介晶基元的“流动涡度轴”持续旋转。因此,硬化TLCP介晶基元处于“流动翻滚状态”的陈述是指TLCP介晶基元已被硬化同时处于流动翻滚状态(即,进行流动翻滚后)。

[0058] 对于熔融TLCP而言重要的是,在填充每一个特征腔之前或至少在填充每一个细小特征室之前都显示具有流动翻滚,以便在熔融组合物的聚合物相(即,其中掺入介晶基元的聚合物主链)中保持足够高的缺陷密度,以促成体腔中所形成的模制品部分的平衡机械性能(如确保介观特性平衡)。TLCP介晶基元的流动定向,特别是如果存在唯一的流动定向,可导致很高的流致各向异性因数,这可导致所形成的最终制品中的高度单向机械性能。对于一些应用,高度单向机械性能在体腔中所形成的模制品的部分(如微电子传感器、双列直插式存储模块(DIMM)连接器、插座、LED壳体、微型齿轮等)中可能是不可取的。对于其他应用,此类高度单向机械性能在模制品的体部分中可能是有利的(如实心 and 空心微针阵列、微流体混合器、外科手术设备部件等)。

[0059] 当体腔中无需具有平衡机械性能时(如当体腔不形成成品的一部分并且将被废弃或回收时),无需或甚至不可取的是熔融组合物在体腔中流动翻滚。此类体腔可形成例如模具腔体的浇道或直浇口腔体部分。TLCP介晶基元在此类体腔中的流动翻滚可受限于体腔的几何形状和尺寸(如冷浇道或直浇口腔体)。通过迫使熔融组合物穿过横截面面积大的开口(其中进行流动翻滚)并穿过较小的开口(其中进行流动定向),熔融组合物可显示具有从松弛状态到流动定向状态的快速过渡,在所述松弛状态中熔融组合物介晶基元具有平衡流动翻滚特性(如,组合物在受热的挤出筒中熔融时)。例如,熔融组合物可从挤出筒的较大开口内部通过,并穿过从挤出筒引出的喷嘴中的较小孔口,直接进入此类一次性体腔(如冷直浇口或浇道腔体)。

[0060] 优选地,熔融组合物的第一流速直到体腔完全或至少基本上由熔融组合物填充才增加到第二流速。当特征腔中的一者或多者或至少细小特征室将要或开始由熔融组合物填充时,体腔视为基本上由熔融组合物填充。可能有利的是第一流速在从约0.0英寸/秒(毫米/秒或mm/s)至约4英寸/秒(108mm/s)的范围内。可能优选的是第一流速在从约0.25英寸/秒(6.35毫米/秒或mm/s)至约3英寸/秒(76.2mm/s)的范围内。

[0061] 可例如通过增加注射压力或以其他方式紧贴熔融组合物内部施加压力并使其进入模具腔体来提高填充特征腔和/或细小特征室的熔融组合物的流速。作为另外一种选择或除此之外,可通过设计模具腔体几何形状使得熔融组合物的流速在其进入特征腔和/或细小特征室时增加,从而获得增加的流速。例如,与体腔相比,降低小尺寸或以其他方式限制特征腔和/或细小特征室的横截面(在适用时)可有利于进入每一个特征腔和/或细小特征室的熔融组合物的所需的较高流速。还可能有帮助的是每一个特征腔或至少每一个细小特征室的体积都小于体腔的体积,优选其具有显著较小的体积。因此,保持向熔融组合物施加增压,直至每一个细小特征室完全或至少基本上由所需量的熔融组合物填充和/或每一个细小特征室中的熔融组合物都已硬化形成细小特征件。

[0062] 填充每一个特征腔或至少每一个细小特征室的熔融组合物的全部或熔融组合物的至少相当大的外部区域或厚度都以第二流速移动。对于一些应用,当外部厚度是由范围为约5体积%至约20体积%的填充每一个特征腔或至少填充每一个细小特征室的熔融组合物形成的皮区域时,此外部厚度都可能相当大。优选地保持第二流速,直至一个或多个细小特征室基本上或完全由熔融组合物填充。为了确保流动翻滚状态向流动定向状态的过渡,可能有利的是熔融组合物的速度从第一流速快速增加到第二流速,希望该第二流速为大于或等于约3英寸/秒(76.2mm/s)。

[0063] 方法实施例3

[0064] 方法实施例3是上述方法实施例1的另一种型式,其中所提供的模具腔体还包括体腔,每一个特征腔从体腔延伸并且经连接与体腔流体连通,并且填充模具腔体的步骤包括用所需量的熔融组合物填充体腔,使得填充体腔的熔融组合物的全部或至少相当大一部分以一定的流速移动,该流速导致填充体腔的熔融TLCP中进行完全或至少基本的流动定向。

[0065] 方法实施例4

[0066] 方法实施例4是上述方法实施例3的一种型式,其中所述方法还包括:硬化熔融组合物,使得体腔中的介晶基元的流动定向被完全消除、基本上消除或至少显著减少。当体腔中的硬化组合物比细小特征室中的硬化组合物更柔软时,体腔中TLCP介晶基元的流动定向

视为显著减少。

[0067] 方法实施例5

[0068] 方法实施例5是方法实施例4的一种型式,其中硬化步骤包括在填充体腔的熔融组合物硬化之前硬化填充每一个细小特征室的熔融组合物,并且在体腔中的介晶基元的流动定向具有足够的时间完全消除、基本上消除或至少显著减少之后硬化体腔中的熔融组合物。对于一些应用,至少约500毫秒的时间足以使体腔中的介晶基元的流动定向显著减少,而无施加的载荷。

[0069] 方法实施例6

[0070] 方法实施例6是方法实施例3的另一种型式,其中所述方法还包括:硬化熔融组合物,使得体腔中的介晶基元的流动定向完全或至少基本上得以保持。

[0071] 方法实施例7

[0072] 方法实施例7是方法实施例3的附加型式,其中硬化步骤包括硬化熔融TCLP,使得每一个特征腔和体腔中的介晶基元的流动定向都完全或至少基本上得以保持。介晶基元的此流动定向可这样保持:通过在完全相同或基本上相同的时间硬化每一个特征腔和体腔中的TCLP。在此型式中,所述方法还包括:再熔融体腔中的硬化TCLP的全部或至少一部分,并且再硬化体腔中的再熔融TCLP。这样,体腔中的介晶基元的流动定向完全消除、基本上消除或显著减少或至少一定程度地减少。

[0073] 方法实施例8

[0074] 方法实施例8是方法实施例2至7中的任何一个的一种型式,其中体腔对应于所模制品的模腔部分。

[0075] 方法实施例9

[0076] 方法实施例9是方法实施例2至7中任一者的另一种型式,其中体腔用作将熔融TCLP提供到至少一个特征腔的浇道或直浇口,并且体腔中硬化的熔融TCLP不形成所模制品的一部分。

[0077] 方法实施例10

[0078] 方法实施例10是方法实施例2的一种型式,其中填充体腔的熔融组合物的第一流速为小于或等于约108毫米/秒(mm/s),并且优选地在约6.35mm/s至约76.2mm/s的范围内。

[0079] 方法实施例11

[0080] 方法实施例11是方法实施例3至7中的任何一个的一种型式,其中填充体腔的熔融组合物的流速为至少约76.2mm/s,并且优选地在约101.6mm/s至约165mm/s的范围内。

[0081] 方法实施例12

[0082] 方法实施例12是方法实施例1至11中的任何一个的一种型式,其中填充至少一个细小特征室的熔融组合物的流速为至少约51mm/s,并且优选地在约51mm/s至约127mm/s的范围内。

[0083] 方法实施例13

[0084] 方法实施例13是方法实施例1至12中的任何一个的一种型式,其中TLCP选自由芳族-脂族化合物、芳族聚酯、聚甲亚胺、聚酰胺及其组合组成的聚合物和共聚物。

[0085] 方法实施例14

[0086] 方法实施例14是方法实施例1至13中的任何一个的一种型式,其中模具腔体包括

多个特征腔,每一个特征腔包括经连接以便与其流体连通的至少一个细小特征室。

[0087] 方法实施例15

[0088] 方法实施例15是方法实施例1至14中的任何一个的一种型式,其中每一个特征腔包括多个细小特征室。

[0089] 方法实施例16

[0090] 方法实施例16是方法实施例1至15中的任何一个的一种型式,其中至少一个细小特征室的尺寸小特征尺寸(如厚度)为大于或等于约90纳米(nm),或优选地在约100nm至最多(并且包括)约20微米的范围内。

[0091] 方法实施例17

[0092] 方法实施例17是方法实施例1至16中的任何一个的一种型式,其中每一个细小特征室都限定对应特征腔的引导部分。

[0093] 方法实施例18

[0094] 方法实施例18是方法实施例1至16中的任何一个的一种型式,其中每一个特征腔完全由其对应的至少一个细小特征室限定。

[0095] 方法实施例19

[0096] 方法实施例19是方法实施例1至16中的任何一个的一种型式,其中将熔融组合物保持在完全相同、至少大致相同或约相同的温度,直至组合物熔融或至少熔融TLCP硬化。例如,可能有利的是,将熔融组合物保持在所用TLCP熔点的 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 范围内,直至熔融组合物或至少熔融TLCP硬化。

[0097] 方法实施例20

[0098] 方法实施例20是方法实施例1至19中的任何一个的一种型式,其中熔融组合物的温度在从约450°F(232°C)至约800°F(427°C)(且包括约800°F)的范围内。

[0099] 方法实施例21

[0100] 方法实施例21是方法实施例1至20中的任何一个的一种型式,其中将模具腔体至少保持在完全相同、至少大致相同或约相同的温度,直至熔融组合物硬化。例如,可能有利的是,至少模具腔体保持在所用TLCP熔点的大约50°C范围内,直至熔融组合物硬化。优选地,模具腔体保持在TLCP的热变形温度以下(如模具腔体温度在从约40°C最高至150°C(且包括150°C)的范围内)。TLCP的“热变形”温度是指这样的温度:在该温度以下,TLCP在规定载荷下不会发生塑性形变。例如,热变形温度可为这样的温度:在该温度以下,TLCP在所施加的注模压力下不会流动。热变形温度还可为这样的温度:在该温度以下,TLCP在所施加的其它外力下不会流动。

[0101] 方法实施例22

[0102] 方法实施例22是方法实施例1至20中的任何一个的一种型式,其中在硬化至少一个细小特征室中的熔融组合物期间将至少每一个细小特征室都保持在完全相同、至少大致相同或约相同的温度。例如,可能有利的是,在硬化至少一个细小特征室中的熔融组合物期间将至少每一个细小特征室都保持在所用TLCP熔点的 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0103] 方法实施例23

[0104] 方法实施例23是方法实施例1至22中的任何一个的一种型式,其中每一个填充步骤都通过将熔融组合物挤出到模具腔体中进行。换言之,可通过将熔融组合物挤出到模

具腔体中来将模具腔体用所需量的熔融组合物填充。

[0105] 方法实施例24

[0106] 方法实施例24是方法实施例2的一种型式,其中第一流速与第二流速之间的差值为至少约0.5英寸/秒(12.7mm/s),并且优选地在约1.0英寸/秒(25.4mm/s)至约5.0英寸/秒(127mm/s)的范围内。

[0107] 方法实施例25

[0108] 方法实施例25是方法实施例1至24中的任何一个的一种型式,其中熔融组合物与用熔融组合物完全、至少基本上或大致填充模具腔体之间的时间为小于或等于约5.00分钟。可能优选的是这样填充模具腔体的时间为小于或等于约4.5分钟、4.0分钟、3.5分钟、3.0分钟、2.5分钟、2.0分钟、1.5分钟、1.0分钟、0.5分钟、0.45分钟、0.40分钟、0.35分钟、0.30分钟、0.25分钟、0.20分钟、0.15分钟、0.10分钟或0.05分钟。

[0109] 方法实施例26

[0110] 方法实施例26是方法实施例1至24中的任何一个的一种型式,其中熔融组合物;用熔融组合物完全、至少基本上或大致填充模具腔体;以及硬化模具腔体中的熔融组合物所消耗的时间总计为小于或等于约5.00分钟。可能优选的是此时间在从约3秒至约5分钟的范围内。

[0111] 方法实施例27

[0112] 方法实施例27是方法实施例1至26中的任何一个的一种型式,其中至少一个细小特征室中硬化的TLCP的分子介晶基元相对于填充至少一个细小特征室的移动熔融组合物的流动方向而分子定向,各向异性因数在大于0.4至1.0的范围内。根据应用情况,当每个细小特征室中至少约30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或100%的TLCP分子介晶基元分子定向时可获得所需结果,如范围在至少约0.5至但小于1.0内的各向异性因数,以及优选地范围在约0.6至但小于1.0内的各向异性因数所证实的那样。

[0113] 方法实施例28

[0114] 方法实施例28是方法实施例1至27中的任何一个的一种型式,其中在细小特征室由熔融组合物填充后,根据应用情况,每一个细小特征室中熔融组合物发生的硬化时间在小于约5秒、4秒、3秒、2秒、1秒、0.9秒、0.8秒、0.7秒、0.6秒或0.5秒的范围内。在约5秒或更长时间内,流动定向的介晶基元大大松弛,使得其不能充分定向来提供设法通过使用具有定向介晶基元的TLCP而得到改善的物理特性。

[0115] 方法实施例29

[0116] 方法实施例29是方法实施例1至28中的任何一个的一种型式,其中所提供的模具包括多个具有相对主表面的板。板被设计为限定每一个特征腔或至少每一个细小特征室。每一块板的主表面中的至少一者或两者都与板的另一者的主表面接触,使得截留于至少细小特征室和优选至少特征腔中的气体在填充模具腔体期间可通过在板之间穿过并从模具穿出而排放或以其他方式逸出。此类模公开于例如美国临时专利申请No.61/168,268,该专利申请以引用方式全文并入本文中。可能有利的是板限定体腔的至少一部分。可能有利的是一个模具半部中所形成的体腔的全部均由此类板限定。还可能有利的是此类板用于限定通过一个模具半部、另一个模具半部或两个模具半部限定整个模具腔体。

[0117] 方法实施例30

[0118] 方法实施例30是方法实施例29的一种型式,其中每一个特征腔或至少每一个细小特征室都通过多个板之间的亚微米间距通风。

[0119] 通常,当模制品时,需要对模具腔体进行通风。在填充模具腔体期间排放空气的步骤允许排放的空气离开腔体,因此允许用熔融组合物更加均匀地填充模具腔体。通常,模具包括两个配合在一起形成模具腔体的两个模具半部。此类模具半部的通风通常通过主通风口和副通风口或引出路径提供。此类主通风口和副通风口可分别通过深度为约10 μm 和约100 μm 的通道来提供。主通风口和副通风口被切入模具的第一模具半部的主表面中,以引导空气离开腔体。主通风口确保空气逸出的路径,同时由于相比于空气的粘度差异大还阻止熔融聚合物材料的进入。副通风口确保被排出的空气能够通过模具半部的分模线而自由地流出。通风还可以通过用来从模具中移除所得的模制品的推顶销而实现。虽然这些主通风口和副通风口有助于确保对于腔体的宏观部分而言空气的大概排出,但它们并不能有助于缓解各自腔体的短暂填充,因而导致腔体的不完全填充并且所得模制品的特征与对应模具腔体的特征无法紧密配合。

[0120] 各膜腔中的一个或多个或全部的通风可通过多个板之间的亚微米间距来提供。在堆叠层合物中,每一个相应的板的第一主表面和第二主表面都可以是未抛光的,从而为每一个主表面都留下轻微的粗糙度。形成堆叠层合物的板可在每一块板的第一主表面和第二主表面的整个区域、基本上整个区域或选定区域上都具有表面粗糙度。此类表面粗糙度可为小于或等于30RMS(均方根)微英寸(0.762RMS μm)、小于或等于20RMS微英寸(0.508RMS μm)、小于或等于10RMS微英寸(0.254RMS μm)或甚至小于或等于4RMS微英寸(0.102RMS μm)。尽管多个板彼此紧密接触,接触板表面的亚微米粗糙度能够使迫使离开适用模具腔体(如体腔、特征腔和/或细小特征室)的空气在相邻的板之间排放。另外,因为通风处于亚微米范围,所以熔融组合物由于其相对于排出空气的高得多的粘度而被包含在模具腔体内。亚微米通风允许叠堆层合模具内的空气完全排出,其进而允许在10°F至20°F的较冷模制温度下的热塑性注模、减低注射压力25%至30%、更短的周期时间(快20至30秒)、以及提高模具和微型工具二者的寿命。亚微米通风还可使所得模制品中能够具有较细小的特征尺寸(如较锋利的针尖尺寸)。例如,根据本发明制成的微针可具有的针尖直径为20 μm 、10 μm 、7 μm 、5 μm 、2 μm 、1 μm 、0.8 μm 或甚至0.5 μm 或更小。

[0121] 参见图5,叠堆层合模具半部80的实例包括具有相对主表面84的多个板82,相对主表面84由限定特征腔的凹槽86形成。板的暴露端88一起限定由包括模具半部80的模具形成的体腔表面的至少部分。例如通过沿着箭头91指示的方向使用楔块90使开始时松散叠堆的板82紧密叠堆在一起,以便使邻接板82的相对主表面84之间进行接触。通过每一块板82的主表面84加工产生的空穴92都由有助于使板82保持定向和保持在一起的销轴94填充,这有利于使用楔块90。板82可由任何合适的模具材料制成,例如为钢(如弹簧钢H13、S7、420不锈钢、高碳钢等)。除了其暴露端表面88之外,每一块板82的其余部分都通常隐藏在模具半部80内。在此实例中,板82安装在形成模具半部80一部分的块体96内。理想的是块体96由导热金属(如得自Moldmax[®] Thermal Management Solutions(Southfield,MI)的Beryllium CopperMoldstar[®])制成,其用于围绕模具腔体保持适当的温度控制并提供良好的热传递,以用于冷却模制品。就此实例而言,块体96的部分已被移除,以便更容易地观察到板82的堆叠层合物的侧面和空气从板82之间排放后的路径。排放空气路径由箭头98示出。

[0122] 上述示例性方法中的每一种都可用于形成多种不同的模制品。此外,用熔融组合物填充每一个特征腔可形成空心的结构特征件(如空心针)、实心的结构特征件(如实心针或销轴)或两者的组合。空心制品(类似于空心针)可使用诸如美国临时专利申请No.61/168,268中所公开的模具制备,该专利申请此前以引用方式全文并入本文中。

[0123] 模制品实施例1

[0124] 在根据本发明的模制品的一个实施例中,模制品包括本体和至少一个或多个三维结构特征件(如立方体、肋、脊、实心或空心针、销轴、翅片、齿轮、沟槽、承窝、简管、泵、芯片载体、开关等),这些特征件各自与本体集成并且从本体延伸或以其他方式从本体突出。每一个结构特征件都包括至少一个或多个细小特征元件。此类细小特征元件可包括例如三维结构特征件的前缘或顶端(如针或销轴的顶端、齿轮齿、限定通道开口的相对边缘、空心针的孔、与微流体通道流体连通的空心微针的孔等)。每一个细小特征元件都具有小尺寸,并且本体或至少每一个结构特征件都由至少一种具有多个分子敏感介晶基元的可熔融加工或热致性液晶聚合物(TLCP)组成、基本上由这种TLCP组成、包含这种TLCP、完全由这种TLCP形成、基本上(即,至少约50%和优选至少约60%)由这种TLCP形成或至少部分由这种TLCP形成。在整个小尺寸上的分子介晶基元的全部或至少相当大一部分处于流动定向状态(即,与介晶基元流动翻滚产生的定向相比具有相对各向异性定向的状态)。

[0125] 此模制品可使用上述方法中的任何者形成。根据上述方法中的任何者都可用体腔形成此制品的本体。根据上述方法中的任何者都还可使用至少一个特征腔形成此制品的至少一个结构特征件。此外,根据上述方法中的任何者都可用至少一个细小特征室形成此制品的至少一个细小特征元件。

[0126] 模制品实施例2

[0127] 模制品实施例2是模制品实施例1的一种型式,其中不止50%的每一个结构特征件都为至少一种TLCP。

[0128] 模制品实施例3

[0129] 模制品实施例3是模制品实施例1或2的一种型式,其中在每一个细小特征元件的整个小尺寸上至少约30%的TLCP介晶基元都经流动定向。根据所模制的制品,当在每一个细小特征元件的整个小尺寸上至少约30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或100%的TLCP介晶基元都经流动定向时,每一个细小特征元件都被视为使其TLCP介晶基元的相当大一部分流动定向。此类小尺寸可包括(例如):壁厚;针尖、微针针尖的直径;空心针或微针的孔或空穴;微流体通道的通道等。对于一些应用(如微针针尖),可能有利的是使最大至(并且包括)约25%的在每一个细小特征元件的整个小尺寸上的TLCP介晶基元都流动翻滚(即,最多约25%的小尺寸是各向同性的)。

[0130] 模制品实施例4

[0131] 模制品实施例4是模制品实施例1至3中的任何一个的一种型式,其中每一个细小特征元件中的TLCP介晶基元都显示具有平均流动定向,如在至少约0.3至最多1.0且小于1.0范围内的平均各向异性因数和优选在约0.4至小于1.0范围内的各向异性因数所证实的那样。

[0132] 模制品实施例5

[0133] 模制品实施例5是模制品实施例1至4中的任何一个的一种型式,其中在每一

个细小特征元件的整个小尺寸上的流动定向TLCP介晶基元都显示具有平均分子定向,如在至少约0.5至最多1.0且小于1.0范围内的平均各向异性因数和优选在约0.6或0.7至小于1.0范围内的各向异性因数所证实的那样。

[0134] 模制制品实施例6

[0135] 模制制品实施例6是模制制品实施例1至5中的任何一个的一种型式,其中至少一个结构特征件中的TLCP介晶基元的全部或至少相当大一部分处于流动定向状态。即,与流动翻滚导致的各向同性定向相比,这些TLCP介晶基元具有相对各向异性的定向。

[0136] 模制制品实施例7

[0137] 模制制品实施例7是模制制品实施例1至6中的任何一个的一种型式,其中每一个结构特征件中至少约10%的TLCP介晶基元都经流动定向,其中每一个结构特征件中的TLCP介晶基元的核或其余部分都具有相对各向同性的定向,尤其是与至少一个细小特征元件中的流动定向分子介晶基元相比时。根据所模制的制品,当每一个结构特征件中的至少约10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或100%的TLCP分子介晶基元都经流动定向时,每一个结构特征件都被视为使其TLCP介晶基元的相当大一部分流动定向。

[0138] 模制制品实施例8

[0139] 模制制品实施例8是模制制品实施例1至7中的任何一个的一种型式,其中每一个结构特征件中的TLCP介晶基元都显示具有平均流动定向,如在至少约0.2至最多1.0且小于1.0范围内的平均各向异性因数和优选在约0.3或0.4至小于1.0范围内的各向异性因数所证实的那样。

[0140] 模制制品实施例9

[0141] 模制制品实施例9是模制制品实施例1至8中的任何一个的一种型式,其中每一个结构特征件中的流动定向TLCP介晶基元都显示具有平均分子定向,如在至少约0.5至最多1.0且小于1.0范围内的平均各向异性因数和优选在约0.6或0.7至小于1.0范围内的各向异性因数所证实的那样。

[0142] 模制制品实施例10

[0143] 模制制品实施例10是模制制品实施例7的一种型式,其中每一个结构特征件中其余TLCP介晶基元都显示具有随机分子定向,如小于0.2的平均各向异性因数所证实的那样,尤其是与至少一个细小特征元件中的流动定向分子介晶基元相比时。

[0144] 模制制品实施例11

[0145] 模制制品实施例11是模制制品实施例7的一种型式,其中每一个结构特征件中其余TLCP介晶基元都处于完全或至少基本上流动翻滚的状态。如本文所用,当每一个结构特征件中其余TLCP介晶基元都显示具有小于0.2的各向异性因数时,其被视为处于基本上流动翻滚的状态。

[0146] 模制制品实施例12

[0147] 模制制品实施例12是模制制品实施例7的一种型式,其中每一个结构特征件中全部的其余TLCP介晶基元都具有相对各向同性的定向(如具有流动翻滚状态),尤其是与至少一个细小特征元件中的流动定向分子介晶基元相比时。

[0148] 模制制品实施例13

[0149] 模制制品实施例13是模制制品实施例1至12中的任何一个的一种型式,其中本体中TLCP介晶基元的约全部、相当大一部分或至少一部分处于流动定向状态。即,与流动翻滚导致的各向同性取向状态相比,本体中的这些TLCP介晶基元具有相对各向异性的定向。

[0150] 模制制品实施例14

[0151] 模制制品实施例14是模制制品实施例1至13中的任何一个的一种型式,其中本体中至少约10%的TLCP介晶基元经流动定向,其中本体中的TLCP介晶基元的核或其余部分具有相对各向同性的取向状态,尤其是与至少一个细小特征元件中的流动定向分子介晶基元相比时。根据所模制的制品,当至少约10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或100%的本体中的TLCP介晶基元经流动定向时,本体被视为使其TLCP介晶基元的相当大一部分流动定向。对于许多应用,可能难以在本体中获得小于10%的流动定向TLCP介晶基元。

[0152] 模制制品实施例15

[0153] 模制制品实施例15是模制制品实施例1至14中的任何一个的一种型式,其中本体中的TLCP介晶基元显示具有平均流动定向,如在大于0至最多1且小于1范围内的平均各向异性因数 and 优选在约0.1至小于1.0范围内的各向异性因数所证实的那样。

[0154] 模制制品实施例16

[0155] 模制制品实施例16是模制制品实施例1至15中的任何一个的一种型式,其中本体中的流动定向TLCP介晶基元显示具有平均分子定向,如在至少约0.1至最多1.0且小于1.0范围内的平均各向异性因数所证实的那样。

[0156] 模制制品实施例17

[0157] 模制制品实施例17是模制制品实施例14的一种型式,其中本体中的其余TLCP介晶基元显示具有随机分子定向,如小于0.2的平均各向异性因数所证实的那样,尤其是与至少一个细小特征元件中的流动定向TLCP介晶基元相比时。

[0158] 模制制品实施例18

[0159] 模制制品实施例18是模制制品实施例14的另一种型式,其中本体中其余TLCP介晶基元处于流动翻滚状态。

[0160] 模制制品实施例19

[0161] 模制制品实施例19是模制制品实施例1至12中的任何一个的一种型式,其中本体中TLCP介晶基元的约全部具有相对的各向同性取向状态(如具有流动翻滚状态),尤其是与至少一个细小特征元件中的流动定向TLCP介晶基元相比时。

[0162] 模制制品实施例20

[0163] 模制制品实施例20是模制制品实施例1至19中的任何一个的一种型式,其中本体不形成模制制品的一部分。例如,本体可以被回收或在不同情况下为一次性的。

[0164] 模制制品实施例21

[0165] 模制制品实施例21是模制制品实施例20的模制制品,其中本体形成一次性直浇口或浇道。

[0166] 模制制品实施例22

[0167] 模制制品实施例22是模制制品实施例1至21中的任何一个的一种型式,其中至少一个细小特征元件的小尺寸(如厚度)为小于或等于约500微米(μm)。对于一些模制制品可

能优选的是小尺寸为小于或等于约400微米、300微米、200微米或甚至100微米。还可能优选的是至少一个细小特征元件的小尺寸为至少90纳米(nm)或落在约90nm至最多(并且包括)约20微米的范围内。

[0168] 模制制品实施例23

[0169] 模制制品实施例23是模制制品实施例22的一种型式,其中至少一个细小特征元件具有厚度为小于或等于约0.50mm(500微米)的壁。

[0170] 模制制品实施例24

[0171] 模制制品实施例24是模制制品实施例23的一种型式,其中至少一个细小特征元件的壁厚为小于或等于约0.20mm(200微米)。

[0172] 模制制品实施例25

[0173] 模制制品实施例25是模制制品实施例1至24中的任何一个的一种型式,其中至少一个细小特征元件为多个细小特征元件,每一个细小特征元件的纵横比都为大于或等于10:1。

[0174] 模制制品实施例26

[0175] 模制制品实施例26是模制制品实施例1至25中的任何一个的一种型式,其中至少一个细小特征元件具有边缘厚度为小于或等于800nm的边缘。

[0176] 模制制品实施例27

[0177] 模制制品实施例27是模制制品实施例1至24中的任何一个的一种型式,其中其中至少一个细小特征元件为多个细小特征元件,每一个细小特征元件的针尖半径都为小于或等于800nm。

[0178] 模制制品实施例28

[0179] 模制制品实施例28是模制制品实施例1至21的一种型式,其中至少一个细小特征元件的小尺寸(如厚度)在从约90纳米(nm)至最多(并且包括)约20微米的范围内。

[0180] 模制制品实施例29

[0181] 模制制品实施例29是模制制品实施例1至28中的任何一个的一种型式,其中至少一个细小特征元件限定对应结构特征件的引导部分。例如,细小特征元件可为三维结构特征件的前缘或顶端(如针或销轴尖、齿轮齿、限定通道开口的相对边缘、空心针或微针的孔或空穴等)。

[0182] 模制制品实施例30

[0183] 模制制品实施例30是模制制品实施例1至29中的任何一个的一种型式,其中每一个结构特征件都完全由至少一个细小特征元件限定。

[0184] 模制制品实施例31

[0185] 模制制品实施例31是模制制品实施例1至30中的任何一个的一种型式,其中热致性液晶聚合物(TLCP)并未完全或基本上由填料或添加剂材料(如粒子或玻璃纤维、石墨、碳、矿物等)填充。

[0186] 模制制品实施例32

[0187] 模制制品实施例32是模制制品实施例1至30中的任何一个的一种型式,其中热致性液晶聚合物(TLCP)基本上或至少部分由填料或添加剂材料(如粒子或玻璃纤维、石墨、碳、矿物等)填充。

[0188] 参见图2A-2C,冷浇道模具或模具包括一起限定模具腔体的第一或叠堆层合模具半部34和第二模具半部(未示出),所述模具腔体包括通过第一模具半部34形成的直浇口衬套通道36。直浇口衬套36接纳直浇口(未示出),通过该直浇口接纳熔融组合物。来自直浇口(未示出)的熔融组合物通过对应冷浇道通道38经由对应边缘浇口开口31导入四个制品腔体37中。浇口31确定注入对应制品腔体37中的熔融组合物的流场。模具腔体可包括位于每一个制品腔体37的下游侧上的副边缘浇口33和浇道通道39,以确保宏观排气和平衡的部分注射。图2B中示出的制品腔体37的每一个都包括多个与体腔42流体连通的特征腔40(如用于形成实心或空心微针)。体腔42包括至少部分由多个板46的暴露端表面44限定的主表面,多个板46紧密叠堆在一起,以便使相邻板46的相对主表面48之间进行接触。板46一起形成堆叠层合物或层合模具,其经由物理或化学方式(包括例如夹持、粘结或楔阻塞)紧密保持在一起而紧密接触(如参见图5)。特征腔40通过形成于板46的暴露表面44和主表面48内的对应锥形凹口限定。板46可由任何合适的模具材料制成,所述材料例如为钢(如A2、M2、弹簧钢、H13、S7、420不锈钢、高碳钢等)。除了其暴露表面44之外,每一块板46的其余部分都隐藏在模具半部34内,如图5中所示。模具半部34可部分通过由导热金属(如得自Moldmax[®] Thermal Management Solutions(Southfield,MI)的Beryllium CopperMoldstar[®])制成的块体或框架50形成,其用于围绕模具腔体保持适当的温度控制并提供良好的热传递,以用于冷却模制品。

[0189] 参见图3A,本发明的堆叠层合物100的另一个实施例包括一起接触的板110a、110b、110c...和110e(总共多个板110)。每一块板都具有第一主表面和第二主表面。通常,每一块板的第一主表面和第二主表面都是平坦的,但并不需要这样,只要它们基本上相互适形即可。板110a具有第一主表面120a和第二主表面130a。多块板110彼此相邻叠堆,使得板110a的第二主表面130a与板110b的第一主表面120b相邻。多块板110具有第一模具表面140,其中第一模具表面140连接每一块板的第一主表面和第二主表面。在一个实施例中,所述多块板中的每一块板的第一主表面和第二主表面都相互平行,如图3A所示。在另一实施例中,所述多块板中的板的第一主表面和第二主表面并不相互平行,相反在水平方向上、在垂直方向上、或在这两个方向上渐缩。然后相邻的板在反向上渐缩,以便在一块板的第二主表面和相邻板的第一主表面之间保持基本适形。如图3A所示,有利地是应当仔细地形成所述多块板110中的每一块的第一模具表面140,以便提供由各个模具表面构成的连续、不间断的表面。

[0190] 腔体在叠堆层合模具中的示例性形成如下。所述多块板110具有多个腔体150a。每一个腔体150a都包括V形的凹槽,所述凹槽具有在顶端153处汇合的第一平坦腔体表面151和第二平坦腔体表面152。如图3A中所示,腔体150a至少对于第一模具表面140开放。第一平坦腔体表面151和第二平坦腔体表面152与每一块各自的板的第一主表面(如120a)和每一块各自的板的第一模具表面(如140)都相交。所得的腔体形状由第一主表面和相邻板的第二主表面之间的紧密接触限定。例如在图3B中,堆叠层合物160包括由板111e的第一主表面121上的腔体150b和板111d的第二主表面131上的腔体155b所限定的四方锥形腔体。在图3C中,板172的堆叠层合物170包括锥形微针特征腔174。每一个特征腔174都具有形成于每一块板172的一个主表面内的两个长侧壁176和形成于每一块板172的相对主表面内的两个短侧壁178。

[0191] 腔体的表面可以如图3A和图3B所示是平面的或曲面的。腔体可具有任何形状,包括(例如):棱锥形、半棱锥形、梯形棱锥形、棱镜、圆锥、半圆锥、梯形圆锥、截头、标准斜角、短斜角或真正的短斜皮下注射形、三叶形、方尖塔、斜圆柱体、或它们的组合。对腔体的形状和表面不作具体限定,然而,在设计腔体时可以考虑以下内容。首先,腔体形状可能受到加工腔体的简便性的限制。其次,腔体可以设计为便于移除所得的模制品。例如,大于至少0.5度的适当拔模角可以设计到腔体形状中,以确保从模具中恰当移除所得的模制品。这在设计涉及具有近乎直壁的腔体时尤为重要。再次,腔体可被设计为提供对于其预期功能或用途有效的所得模制品。例如,实心或空心微针阵列必须足够强硬以刺穿受试者的皮肤。用于微针阵列的聚合物材料的强度可以决定腔体的角度,如,角度越大,向微针提供的强度就应当越大。然而,角度越大,对患者(或受试者)皮肤造成的创伤就可能越大。因此,可能重要的是提供针尖尖锐和表面积小的实心或空心微针,这对于微针针尖而言破坏角质层的表面所需的力度最小。通过用包含TLCP的组合物模制此类制品并基本上流动定向TLCP介晶基元,以便在至少微针针尖中产生相对各向异性的物理特性(如刚度),角度较小的微针腔体可用于形成较长且较窄的微针。

[0192] 如下参照图3A定义微针腔体的尺寸。腔体长度170定义为沿着第一主表面120a从顶端153到第一模具表面140的距离。腔体底宽172定义为沿着第一模具表面140和各自的板的主表面(如120a)的腔体距离。腔体基部深度174定义为垂直于各自的板的主表面沿着第一模具表面140的腔体距离。在一些实施例中,例如图3B,腔体基部深度是在相邻板上的腔体基部深度之和。

[0193] 当通过使第一模具半部34与对应的第二模具半部(未示出)配合而使模具腔体封闭时,制品腔体37可由熔融组合物填充,使得特征腔40形成实心锥形微针,并且体腔42形成微针从其延伸的支承基部。此支承基部可相对刚性并且具有均匀的厚壁结构(参见(如)图6A),其可相对柔性且具有均匀的薄壁结构(参见(如)图7A),或根据封闭体腔42的第二模具半部的配合表面的构型,该支承基部可为厚度可变的壁结构(参见(如)图8A)。可使此类厚度可变的壁结构沿着支承基部的一条轴线相对柔性,而沿着与支承基部的一条轴线呈一定角度(如正交)的另一条轴线相对刚性。

[0194] 选择以下实例仅为进一步地说明本发明的特征、优点及其它细节。然而,应该清楚地理解,尽管实例用于此目的,但每一个实例的具体内容都不应理解为不当地限制本发明的范围。

[0195] 实例

[0196] 具有均匀刚性壁支承基部的实心微针

[0197] 模具半部A1

[0198] 用于制备从均匀刚性壁支承基部(如图6A和图6B所示)延伸出的实心微针的热浇道模具的一个实施例包括第一或叠堆层合模具半部(模具半部A1),模具半部A1由十四块使用由抗震钢衬垫料制成的钢板44制得,其中每一块板44的主表面46的表面粗糙度都为大约0.25RMS μ m。每一块板长13.80mm,宽10.70mm,厚0.50mm。在每一块板的主表面上都加工两个通孔,以允许使用楔块层合夹持器(如图5中所示)将板固定在一起并进行定向,以形成间隔开的四方锥形特征腔的13 $\times$ 27阵列(即,总共351个锥形腔体)。

[0199] 为形成图6A和图6B的模制品,所用叠堆层合模具半部包括椭圆形体腔,该椭圆

形体腔的长轴长度为22.90mm、短轴长度为11.00mm、厚度为0.76mm。板的堆叠层合物形成的各个特征腔(如图3B中示出的那些)为四方锥形微针腔体,其具有四个侧壁,腔体长度为700 μm ,腔体侧壁宽度为200 μm 。这些特征腔尺寸会形成3.5:1的腔体纵横比。微针特征腔分隔成规则的阵列,相邻腔体的顶端之间的距离为508 μm 。每一个微针特征腔的顶端的直径都为10 μm 或更小。根据本发明的形成于此类特征腔中的微针针尖半径可为约10 μm 或更小。

[0200] 模具半部B1

[0201] 在制备图6A和图6B的模制品的步骤中,使用得自Incoe Corporation(Troy,MI)的热浇道歧管阀控系统(模具半部B1)计量进入制品腔体中的熔融组合物。热浇道系统包括具有致动阀销的阀式浇口喷嘴,以用所需量的熔融组合物填充每一个制品腔体。热浇道系统中的每一个阀销的直径经测量都为508 μm ,并且使用150psi压缩空气对其进行气动驱动,以确保快速注射熔融组合物。每一个阀销都设置在中央处并与对应的椭圆形形体腔的主表面垂直,以将熔融组合物对称递送到体腔和连接的微针特征腔的所有部分。得自Moldmax[®] Thermal Management Solutions(Southfield,MI)的Beryllium Copper Moldstar[®]的块体用于围绕热浇道阀式浇口保持适当的温度控制。图2A示出代表性的块体形状、布置和尺寸。

[0202] 方法1(使用模具半部A1和B1)

[0203] 在用于由上述热浇道模模制的方法中,模具半部A1和模具半部B1安装在100吨注塑机(Krauss-Maffei KM100-180CX,Krauss-Maffei Technologies GmbH(Munich, Germany))的模具基部。如本领域通用那样,模具组件的分模线具有用于在注射熔融组合物期间一般空气排出的主通风口和副通风口二者。叠堆层合模具的板之间的亚微米通风(如针对图5所述)提供额外的通风,这使得能够对模制品的微结构特征中模具腔体细小特征件进行高保真复制。将得自Ticona Engineering Polymers(Florence,KY)的未填充Vectra MT1300 TLCP球剂载入料斗中,随后供给到15mm往复螺杆挤出机中,以实现熔融状态中540°F(282°C)的合适的处理温度。将模具半部A1和模具半部B1加热至180°F(82°C)的温度,该温度低于TLCP的软化点。通过将模具半部A1与模具半部B1闭合来启动模制周期。用30吨的力将模具夹紧在一起以形成夹紧的模室。将来自往复螺杆的熔融组合物总量的第一部分(大约90-95%的制品模具腔体或部分大小的体积)注入夹紧的模室中。将熔融组合物的第一部分以固定的速度(下文中称为“注射速度”)注入夹紧的模室中。在注入熔融组合物的第一部分后,通过施加固定的压力(下文中称为“充填压力”)来迫使其余熔融聚合物材料进入模具腔体中,使工艺自注射速度控制切换到压力控制的工艺,以便填充其余制品腔体。将充填压力施加固定的时间(下文中称为“保持时间”)。随后释放充填压力并且使模室冷却至适当的排出温度(下文中称为“排出时的模具温度”),该温度低于TLCP的软化温度。用于每一个实例的注射速度、充填压力、保持时间、注射处理温度、和排出温度的细节都在表1中给出。

[0204] 模制品实例1至10

[0205] 采用方法1,使用如表1中所列出的注射速度、充填压力、保持时间、注射处理温度、和排出时的模具温度。每一个实例的所得平均整体各向异性因数、微针各向异性因数、平均微针高度,填充的针的百分比和平均针尖半径也都在表1中示出。“平均整体各向异性”因数为在整个模制品厚度上的皮层与核层之间的平均取向度。微针各向异性因数为在整个模制微针中间截面上的平均取向度。填充的针的百分比限定了根据可用微针腔体的总量百分比制成的微针的总数。所模制的实心微针的尺寸经由立体显微镜检查和扫描电子显微镜法

(SEM)测量。使用SEM分析低温冷冻的微切样品以表征平均整体各向异性因数和微针各向异性因数。比较来自实例1-10的细小特征腔形与所得模制品之间的微针高度和针尖半径。比较结果显示,部分至部分的平均可重复性为97%。此值表明TLCP中3%的腔体在测试条件范围内未被充分复制。取九次测量(从每一个单独的阵列取三个)的平均测量值作为测量值,并进行评估,以比较腔体基部直径与实心微针基部直径、比较腔体长度与微针高度并且比较细小特征腔针尖半径与微针针尖半径。

[0206] 表1。

[0207]

实例 序号	注射速度 [英寸/秒, (mm/sec)]	充填压 力[psi, (MPa)]	保持 时间 [秒]	注射处 理温度 [°F, (°C)]	排出时的 模具温度 [°F, (°C)]	平均整体 各向异性 因数	平均值 针 各向异性 因数	平均针 高度 [μm]	填充针 百分比 [%]	平均针 尖半径 [μm]
1	3.25 (82.6)	10000 (68.9)	1	540 (282)	180.0 (82.2)	0.30	0.75	685	94	8.3
2	3.25 (82.6)	10000 (68.9)	4	540 (282)	180.0 (82.2)	0.35	0.82	692	96	6.5
3	4.00 (101.6)	10000 (68.9)	4	540 (282)	180.0 (82.2)	0.45	0.85	695	98	2.2
4	4.00 (101.6)	15000 (103.4)	4	555 (282)	180.0 (82.2)	0.50	0.89	702	100	0.8
5	4.00 (101.6)	15000 (103.4)	2	555 (291)	180.0 (82.2)	0.46	0.86	698	99	1.5
6	4.00 (101.6)	15000 (103.4)	2	540 (282)	160.0 (71.1)	0.38	0.72	674	92	7.4
7	8.00 (203.2)	15000 (103.4)	2	540 (282)	160.0 (71.1)	0.55	0.88	696	96	5.3
8	4.00 (101.6)	15000 (103.4)	2	540 (282)	200.0 (93.3)	0.48	0.85	690	98	3.4
9	3.25 (82.6)	15000 (103.4)	2	555 (291)	200.0 (93.3)	0.38	0.74	687	98	5.2
10	3.25 (82.6)	10000 (68.9)	2	555 (291)	200.0 (93.3)	0.38	0.74	687	98	5.2

[0208] 实例1-10示出使用TLCP组合物和叠堆层合模具来注射模具实心微针阵列。在流入体腔和/或微针特征腔中的期间,快速促进TLCP介晶基元的切变取向(即,流动定向)的能力,使得在整个模制品本体的整体厚度上具有高取向度,甚至在每一个微针特征件内都具有更高的各向异性。虽然较高的充填压力和保持时间导致整体各向异性因数的平均值较高,但对介晶基元取向(即,定向)的最大影响是由于注射流速增加。微针特征腔内较高的流速可延迟TLCP中的介晶基元的流动翻滚的引发,从而促成流动定向状态。介晶基元的此流

动定向状态随后转化为最终模制品中微针的更强的单向机械性能。

[0209] 实例1-10的合并数据表明模制阵列中的实心微针的平均高度为 $691\mu\text{m}$ ($\pm 5\mu\text{m}$)并且平均针尖半径为 $4.6\mu\text{m}$ ($\pm 1\mu\text{m}$)。

[0210] 来自实例1-10的特征腔的形状与所得模制品之间的比较显示,部分至部分的平均可重复性为约97%。此值表明TLCP组合物中3%的腔体在测试条件范围内未被充分复制。取九次测量(即,从3个单独阵列中的每一个取三个模制微针)的平均测量值作为测量值,并进行评估,以比较实心微针基部直径与腔体基部直径、比较微针高度与腔体长度并且比较微针针尖半径与细小特征腔针尖半径。

[0211] 参见图6A和图6B,实例4的实心微针制品或阵列52根据方法1模制,并在光学显微镜(Olympus SZX12,Olympus America Inc.(Center Valley,PA))下进行观察。实心微针阵列52包括椭圆形支承基部或本体54和多个实心微针56。本体54相对较厚并且相对刚性,测得其横截面厚度为 $762\mu\text{m}$ (如与图7A-7C中横截面厚度为 $100\mu\text{m}$ 的本体62相比)。每一个微针56都具有细小针尖特征件58。如图6B中所示,两个实心微针56的针尖58半径为大约 $5\mu\text{m}$ 。观察到微针针尖58的尺寸为低至约800nm。

[0212] 具有均匀薄壁支承基部的实心微针

[0213] 模具半部A2

[0214] 用于制备从均匀薄壁支承基部(如图7A-7C所示)延伸出的实心微针的模具的实施例包括第一或叠堆层合模具半部(“模具半部A2”),模具半部A2使用由二十块由A2钢衬垫料制成的钢板制得,其中每一块板的主表面的表面粗糙度都为大约 $0.30\text{RMS}\mu\text{m}$ 。每一块板长 10.00mm ,宽 10.00mm ,厚 0.50mm 。在每一块板的主表面上都加工两个通孔,以允许使用楔块层合夹持器(如图5中所示)将板固定在一起并进行定向,以形成间隔开的四方锥形特征腔的 14×14 阵列(即,总共196个四方锥形腔体)。

[0215] 为了形成图7A-7C的模制品,所用叠堆层合模具半部包括对于每一个侧壁的长度都为 10.00mm 的方形体腔。体腔表面上的活动壁插件限定了支承基部的若干厚度尺寸,该尺寸在从 0.25mm (最厚)到 0.10mm (最薄)的范围内。叠堆层合模具半部上的各特征腔为锥形微针的各特征腔,其具有两个各自经测量为 $350\mu\text{m}$ 的长侧壁和两个各自经测量为 $140\mu\text{m}$ 的短侧壁(参见图3C),所有四个侧壁会聚成 $500\mu\text{m}$ 的最终腔体长度。微针特征腔分隔成规则的阵列,相邻腔体的顶端之间的距离为 $508\mu\text{m}$ 。微针特征腔的顶端的直径为 $5\mu\text{m}$ 或更小。根据本发明的形成于此类特征腔中的微针针尖的半径可为约 $5\mu\text{m}$ 或更小。

[0216] 模具半部B2

[0217] 在制备图7A-7C的模制品的步骤中,冷浇道板(“模具半部B2”)用于将熔融组合物引导至模具腔体中。冷浇道板包括直浇口通道,其用于将熔融组合物引导至多个制品腔体中,经由对应边缘浇口开口穿过对应冷浇道通道。得自Moldmax® Thermal Management Solutions(Southfield,MI)的Beryllium Copper Moldstar®块体用于围绕冷浇道板保持适当的温度控制并提供良好的热传递,以用于冷却模制品。代表性的块体形状、布置和尺寸在图2A中示出。

[0218] 方法2(使用模具半部A2和B2)

[0219] 方法1用于通过模具半部A2和模具半部B2进行模制。使用以下的模制参数:注射速度为 304.8mm/秒 ,充填压力为 137.8MPa ,保持时间为3秒,注射处理温度为 540°F (282°C),排

出时的模具温度为85℃。

[0220] 参见图7A-7C,实例11的实心微针制品或阵列60根据方法2模制,并且包括均匀薄壁支承基部或本体62和实心微针64的 14×14 阵列。本体62的厚度为约 $100\mu\text{m}$ 。因为本体62是如此的薄,以至于较大百分比的流经形成本体62的体腔的介晶基元将会在本体62内部最终呈流动定向状态。图7B和图7C中的弯曲箭头示出较薄本体62可如何弯曲或挠曲,即便是本体62中具有高浓度的流动定向介晶基元。此实例说明即使流动定向介晶基元可硬化或以其他方式导致TLCP以各向异性方式作用,模制品的各向异性元件(如本体62)也可被设计为消除或至少降低对特定元件不利的各向异性特性。这样,本体62仍然可以是柔韧的。实心微针64的平均高度为约 $495\mu\text{m}$,并且平均针尖半径为约 $3\mu\text{m}$ 。

[0221] 具有可变壁厚支承基部的实心微针

[0222] 模具半部A3

[0223] 从具有可变壁厚的支承基部(如图8A-8C所示)延伸出的用于制备实心微针的模具的实施例包括第一或叠堆层合模具半部(“模具半部A3”),模具半部A3使用包括三十二块由P20不锈钢制成的钢板的堆叠层合物制得,其中每一块板的主表面的表面粗糙度都为 $0.20\text{RMS}\mu\text{m}$ 。每一块板的尺寸为:长 25.40mm ,宽 15.00mm ,厚 1.00mm 。在每一块板的主表面上都加工两个通孔,以允许使用楔块层合夹持器(如图5中所示)将板固定在一起并进行定向,以形成间隔开的棱柱形特征腔的 13×25 阵列(即,总共325个棱柱形腔体)。

[0224] 为了形成图8A-8C的模制品,所用叠堆层合模具半部包括长壁尺寸为 25.40mm 并且短壁尺寸为 12.70mm 的矩形体腔。体腔表面上的活动壁插件限定了一系列凹部,其可变厚度尺寸在从 0.50mm (最厚)至 0.05mm (最薄)的范围内。叠堆层合模具半部上的各微针特征腔为棱柱形微针的各特征腔,其具有三个各自经测量为 $350\mu\text{m}$ 的侧壁,所有三个侧壁会聚成 $900\mu\text{m}$ 的最终腔体长度(参见图3A)。微针特征腔分隔成规则的阵列,相邻腔体的顶端之间的距离为 $254\mu\text{m}$ 。每一个微针特征腔的顶端的直径都为 $1\mu\text{m}$ 或更小。根据本发明的形成于此类特征腔中的微针针尖的直径可为约 $1\mu\text{m}$ 或更小。

[0225] 模具半部B3

[0226] 在图8A-8C的模制品的制备中,冷浇道板(“模具半部B3”)用于将熔融组合物引导至模具腔体中。冷浇道板包括热顶端直浇口衬套,其用于将熔融组合物直接引导至扇形浇口,该扇形浇口通过短尺寸的对应该矩形体腔熔融组合物供给到多个制品腔体中。得自Moldmax® Thermal Management Solutions(Southfield,MI)的Beryllium Copper Moldstar®块体用于围绕冷浇道板保持适当的温度控制并提供良好的热传递,以用于冷却模制品。图2A示出代表性的块体形状、布置和尺寸。

[0227] 方法3(使用模具半部A3和B3)

[0228] 方法1用于通过模具半部A3和模具半部B3模制。使用以下的模制参数:注射速度为 177.8mm/秒 ,充填压力为 103.4MPa ,保持时间为2秒,注射处理温度为 550°F (288°C),排出时的模具温度为 80°C 。

[0229] 参见图8A-8C,实例12的实心微针制品或阵列70使用方法2进行模制。阵列70包括可变厚度壁支承基部或本体72和实心微针74的 13×25 阵列。本体72沿其长度具有交替的较厚区域或脊76和较薄区域或凹槽78。脊76和凹槽78在制品70的整个宽度上横向延伸。本体72的在最厚区域76处的厚度为约 $175\mu\text{m}$ 并且在最薄区域78处的厚度为约 $54\mu\text{m}$ 。实心微针74

的平均高度为约890 μm ,并且平均针尖半径为约1 μm 。

[0230] 具有微尺寸齿轮特征件的齿轮

[0231] 模具半部A4

[0232] 本发明还可用于制备多种不同尺寸的制品,包括例如齿轮(如正齿轮、螺旋齿轮、蜗轮传动装置、伞齿轮、蜗轮、螺旋伞齿轮、内啮合齿轮、抗齿隙游移齿轮等),该齿轮具有从轮毂延伸出的微米或较小尺寸的齿轮齿。除了齿轮齿(如齿轮传动轴、齿轮辐板和壁等)之外,还可将此类齿轮制成具有其他微米或较小的齿轮特征件。用于制备此类微特征齿轮的模具的实施例(未示出)可包括镍电铸模具插件或任何其他常规的模具插件(“模具半部A4”),其通过多个齿轮齿和其他齿轮特征件限定所需齿轮形体腔。镍电铸模具插件可能是有利的,因为其可复制母板的特征以在最终的模具中形成细小特征腔形状。镍模具的齿轮形腔体的表面应平滑,表面粗糙度为(如)大约0.10RMS μm 。使用此模制成的齿轮的直径可为1.00mm,厚度为1.00mm,并具有十二个齿轮齿。每一个齿轮齿沿着引导顶端的最窄点的测量厚度都为约5 μm 或更小。

[0233] 在制备模制齿轮的步骤中,冷浇道板(“模具半部B4”)用于将熔融组合物引导至模具腔体中。冷浇道板包括直浇口通道,其用于将熔融组合物引导至多个制品腔体中,经由对应隧道式浇口开口穿过对应冷浇道通道。得自Moldmax[®] Thermal Management Solutions (Southfield, MI)的Beryllium Copper Moldstar[®]块体用于围绕冷浇道保持适当的温度控制并提供良好的热传递,以用于冷却模制齿轮。图2A示出代表性的块体形状、布置和尺寸。

[0234] 方法4(使用模具半部A4和B4)

[0235] 方法1用于通过模具半部A4和模具半部B4进行模制。使用以下的模制参数:注射速度为101.6mm/秒,充填压力为55.2MPa,保持时间为1秒,注射处理温度为565°F(296°C),排出时的模具温度为90°C。

[0236] 示例性组合物

[0237] 用于以上实例1-10中的热致性液晶聚合物(TLCP)材料是市售的未经填充的Vectra[®]A950天然材料。Vectra A(得自Ticona-Celanese)是由27%羟萘甲酸(HNA)和73%羟基苯甲酸(HBA)组成的无规共聚酯。选择无填料树脂是为了使由于指向矢翻转的取向度劣化最大化,并且防止掩蔽由于存在填料的固有流体动力效应。将呈挤出球剂形式的原样材料在150°C下真空干燥4-6小时,以确保在模制之前移除所需水分。还进行采用Vectra MT1300的实验。Vectra MT1300为具有相同化学物质的Vectra A的VI级医用级型式。

[0238] 将得自Vectra MT1300, Ticona Engineering Polymers(Florence, KY)的TLCP球剂用于实例11和12。TLCP球剂具有以下材料特性(选自文献):

[0239] 1)根据ISO 527-2测量时,拉伸模量为10600MPa(兆帕);

[0240] 2)根据ISO 527-2测量时,断裂拉伸应力为182MPa;

[0241] 3)根据ISO 527-2测量时,断裂拉伸应变为3.4%;

[0242] 4)根据ISO 178测量时,挠曲模量为9100MPa;

[0243] 5)根据ISO 75-2测量时,1.8MPa负荷下的挠曲温度为187°C;

[0244] 6)根据ISO 306以50°C/hr的速度熔融测量时,维卡软化温度为145°C;以及

[0245] 7)根据ISO 11357-3测量以10°C/min的速度测量时,熔融温度为280°C。

[0246] 还将得自Vectra MT1310, Ticona Engineering Polymers(Florence, KY)的30%填

充玻璃的TLCP球剂用于实例1-12。TLCP球剂具有以下材料特性(选自文献):

- [0247] 1)根据ISO 527-2测量时,拉伸模量为15000MPa;
- [0248] 2)根据ISO 527-2测量时,断裂拉伸应力为190MPa;
- [0249] 3)根据ISO 527-2测量时,断裂拉伸应变为2.1%;
- [0250] 4)根据ISO 178测量时,挠曲模量为15000MPa;
- [0251] 5)根据ISO 75-2测量时,1.8MPa负荷下的挠曲温度为235℃;
- [0252] 6)根据ISO 306以50℃/hr的速度熔融测量时,维卡软化温度为160℃;以及
- [0253] 7)根据ISO 11357-3测量以10℃/min的速度测量时,熔融温度为280℃。

[0254] 还将得自Vectra MT4350,Ticona Engineering Polymers(Florence,KY)的40%填充矿物的TLCP球剂用于实例1-12。TLCP球剂具有以下材料特性(选自文献):

- [0255] 1)根据ISO 527-2测量时,拉伸模量为9800MPa;
- [0256] 2)根据ISO 527-2测量时,断裂拉伸应力为105MPa;
- [0257] 3)根据ISO 527-2测量时,断裂拉伸应变为3.2%;
- [0258] 4)根据ISO 178测量时,挠曲模量为10000MPa;
- [0259] 5)根据ISO 75-2测量时,1.8MPa负荷下的挠曲温度为230℃;以及
- [0260] 6)根据ISO 11357-3以10℃/min的速度测量时,熔融温度为335℃。

[0261] 还将得自Zenite SC260 NC010,DuPont Engineering Polymers(Wilmington,DE)的30%矿物强化的TLCP球剂用于实例1-12。TLCP球剂具有以下材料特性(选自文献):

- [0262] 1)根据ISO 527测量时,拉伸模量为10000MPa;
- [0263] 2)根据ISO 527测量时,断裂拉伸应力为130MPa;
- [0264] 3)根据ISO 527-2测量时,断裂拉伸应变为5%;
- [0265] 4)根据ISO 178测量时,挠曲模量为7100MPa;
- [0266] 5)根据ISO 75-2测量时,1.8MPa负荷下的挠曲温度为245℃;以及
- [0267] 6)根据ISO 11357-3测量以10℃/min的速度测量时,熔融温度为335℃。

[0268] 模具设计指南

[0269] 当熔融TLCP从体腔过渡到特征腔或至少细小特征室时,通过显著降低小尺寸或以其他方式限制模具腔体的横截面,可获得根据本发明模制的制品的自体(如750μm或更大的厚壁截面)中的平衡或各向同性特性(即,非定向或流动翻滚介晶基元),同时制品主体表面上的特征件(例如,微针)显示具有各向异性特性(即,流动定向介晶基元)。例如,微针针尖或细小特征腔的狭窄、渐缩壁几何形状(如图4B中所示)可引起此类特性变化(即,介晶基元定向)。如何用熔融TLCP组合物填充模具的方式所导致的局部速率分布可导致复杂的运动行为,该运动行为涵盖两种取向模式,即剪切和拉伸特性。当模具腔体的小尺寸足够狭窄或在整个截面上的腔体以其他方式受到充分限制时,所得施加在熔融组合物上的剪切力是不均匀的,并且可通过腔体横截面中的变化所导致的叠合拉伸来表征。在填充模具腔体期间,剪切和拉伸之间的竞争可显著影响TLCP介晶基元的分子取向(即,定向)。TLCP介晶基元的此分子取向还可能受到模具腔体中发生的同时硬化过程的密切影响。通过经由注射速度的压力驱动流量控制,可调整模制品中TLCP介晶基元的最终取向(即,定向)状态,并且制得具有所需平衡物理特性的部件。这种新的理解方法已使人们能够制备出具有较厚(如0.75mm至1.0mm)模制基体的部件或使得“剪切”和“横切”特性(如拉伸特性)平衡分布的本

体元件,同时还制备出具有“内剪切”TLCP介晶基元取向状态的模制结构特征件(如本体表面上的微针阵列)或至少细小特征元件(如微针针尖),该TLCP介晶基元取向状态通过沿着填充结构特征件或细小特征元件熔融组合物的流动方向各向异性特性来表征(如沿着针和/或针尖的纵向轴线的增强的拉伸特性)。

[0270] 取向动力学

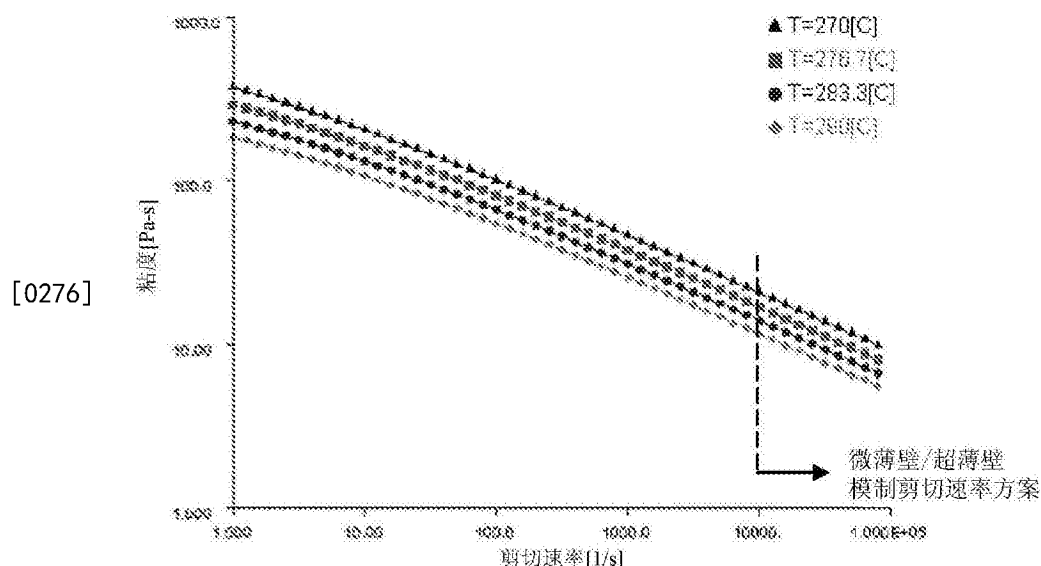
[0271] 可通过控制填充模具的体腔期间(即,在注模循环的第1阶段期间)注射熔融组合物的速度来控制TLCP指向矢取向(即,TLCP介晶基元的取向)。虽然制品腔体和其他模具腔体(如浇道)中的几何形状可导致切变取向,但熔融TLCP中的介晶基元在流动下翻转的自然趋势会使模制部件中最终的机械各向异性劣化。以下为多种控制TLCP介晶基元取向的方式,使得流动翻滚可减弱并且可促进流动定向。

[0272] ○在熔融注射到模具中之前,熔融组合物不应在注射筒中保留过长时间(如通常不长于约1分钟)。否则,酯交换反应与稳定高阶熔融晶粒的形成可能同时发生,这将阻碍在流动下形成介晶基元取向。

[0273] ○以极快的速度(如接近约3至约12英寸/秒)注射熔融组合物可快速促进TLCP介晶基元的流动定向取向状态并缓和流动翻滚的引发。如果可用较大的注入量,就可对各个阶段的速度绘制曲线。优选电力伺服驱动注射系统,以便能够实现针对任何指定的注入量的最快的螺杆加速度。

[0274] ○模(如模具基部和任何模具插件)应保持在一定的平衡温度(如高于约45℃但低于约150℃)下,该温度允许移动通过模具腔体的熔融组合物进行足够的剪切致稀,以确保熔融组合物具有足够低的粘度来充分填充模具腔体。

[0275] ○当在模具的浇口处显示具有极高的剪切速度时,接近70Pa·s下至20Pa·s的典型粘度是可能的。凸块、边缘和隧道浇口可均为容许的构形。下图示出TLCP Vectra A在多种处理温度下的剪切粘度的范围。对于模制具有微尺寸特征件(例如本文所述的那些)的制品而言,剪切速率范围可高于10K1/s。



[0277] ○为了锁定TLCP介晶基元中的流动定向取向状态,模具腔体中TLCP的结晶应在比向列型聚合物网络(即,流动定向介晶基元)临界松弛时间短的时间范围内发生。对于TLCP Vectra A,在注射熔融组合物填充制品腔体后测得此时间为不小于(即,大于或等于)1.5

秒。通过在注射后不久(大约0.2秒的填充时间)便施加正向保持压力和充填压力,这确保进入模具的快速硬化的熔体迅速采用腔体形状,同时锁定给定快速结晶速度的“内剪切”取向场。可通过调整模具温度和注射压力来控制结晶速度,以实现适当的流量进展,这有助于防止聚合物链(即,介晶基元)松散。

[0278] ○当采用模制循环的第2阶段(充填压力阶段)时,可填充其余每一个微腔体一直到模具中具有最尖锐点的腔体。

[0279] 就此处示出的微针实例而言,由于若干因素,在最尖锐点处观察到TLCP模制复制一直到800nm,这些因素包括:

[0280] (1)流动定向分子向列型(即,介晶基元)取向状态在第1阶段模填充期间的发展。

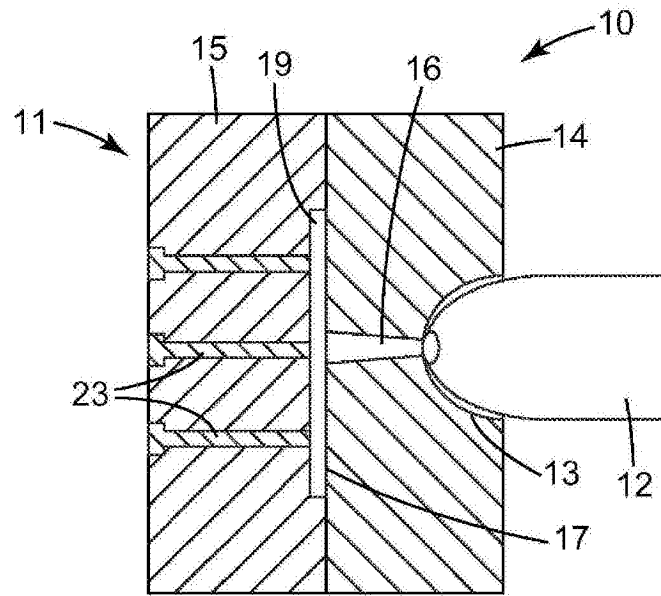
[0281] (2)在填充制品腔体期间采用极快的速度,这可包括TLCP介晶基元中的高度各向异性,其又可有助于降低模具腔体中的局部熔融粘度。

[0282] (3)锁定由于模具中快速结晶动态特性导致的TLCP介晶基元取向。

[0283] (4)经由微腔体通风适当排放任何截留的空气。

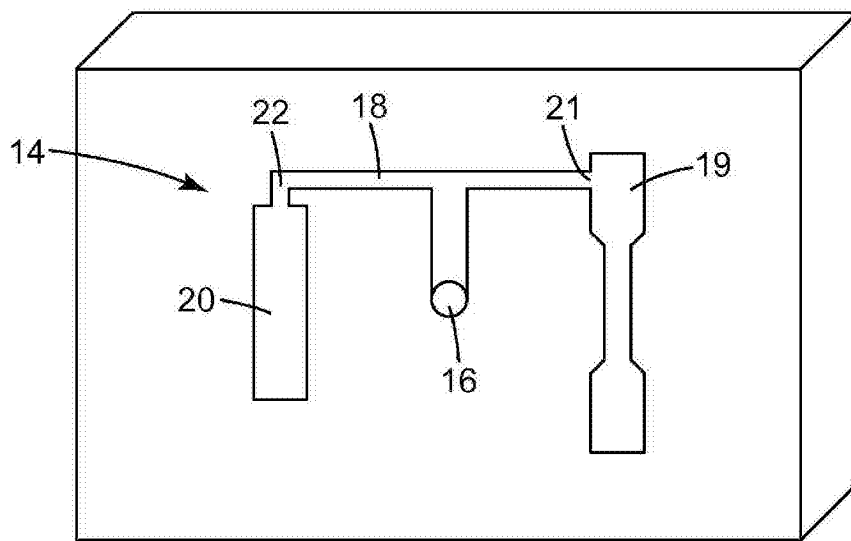
[0284] (5)具有亚微米特征腔分辨率和容许误差的模具的可用性。

[0285] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下,可对本发明进行各种修改和更改。因此,本发明并不仅限于上述说明,而是受以下或未来权利要求书及其任何等同物限定。



现有技术

图1A



现有技术

图1B

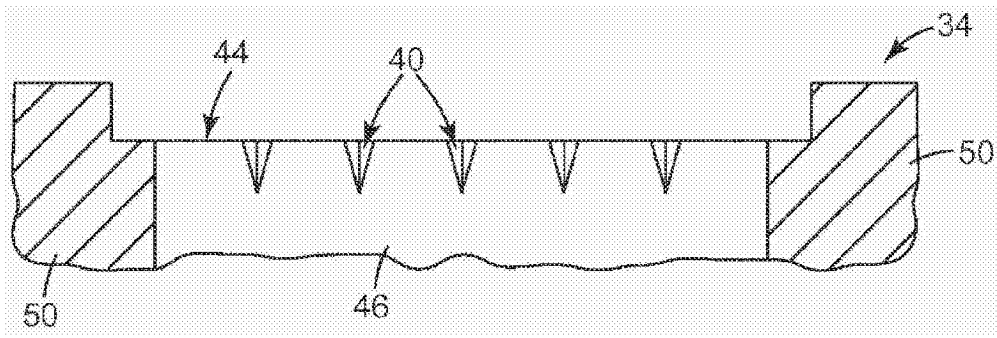


图2C

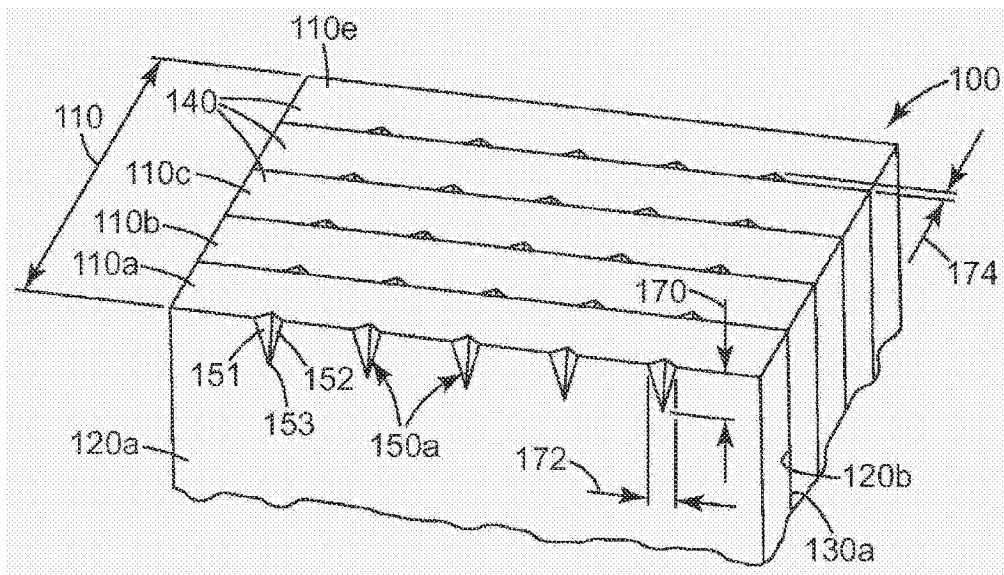


图3A

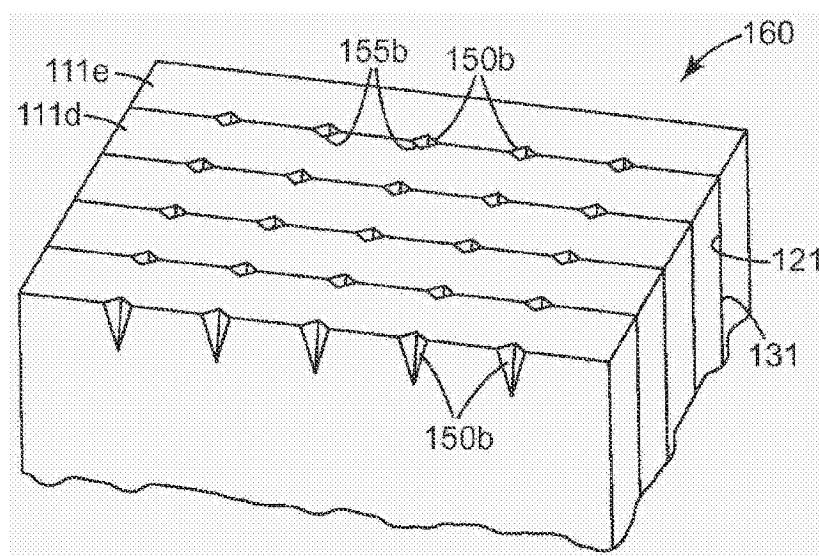


图3B

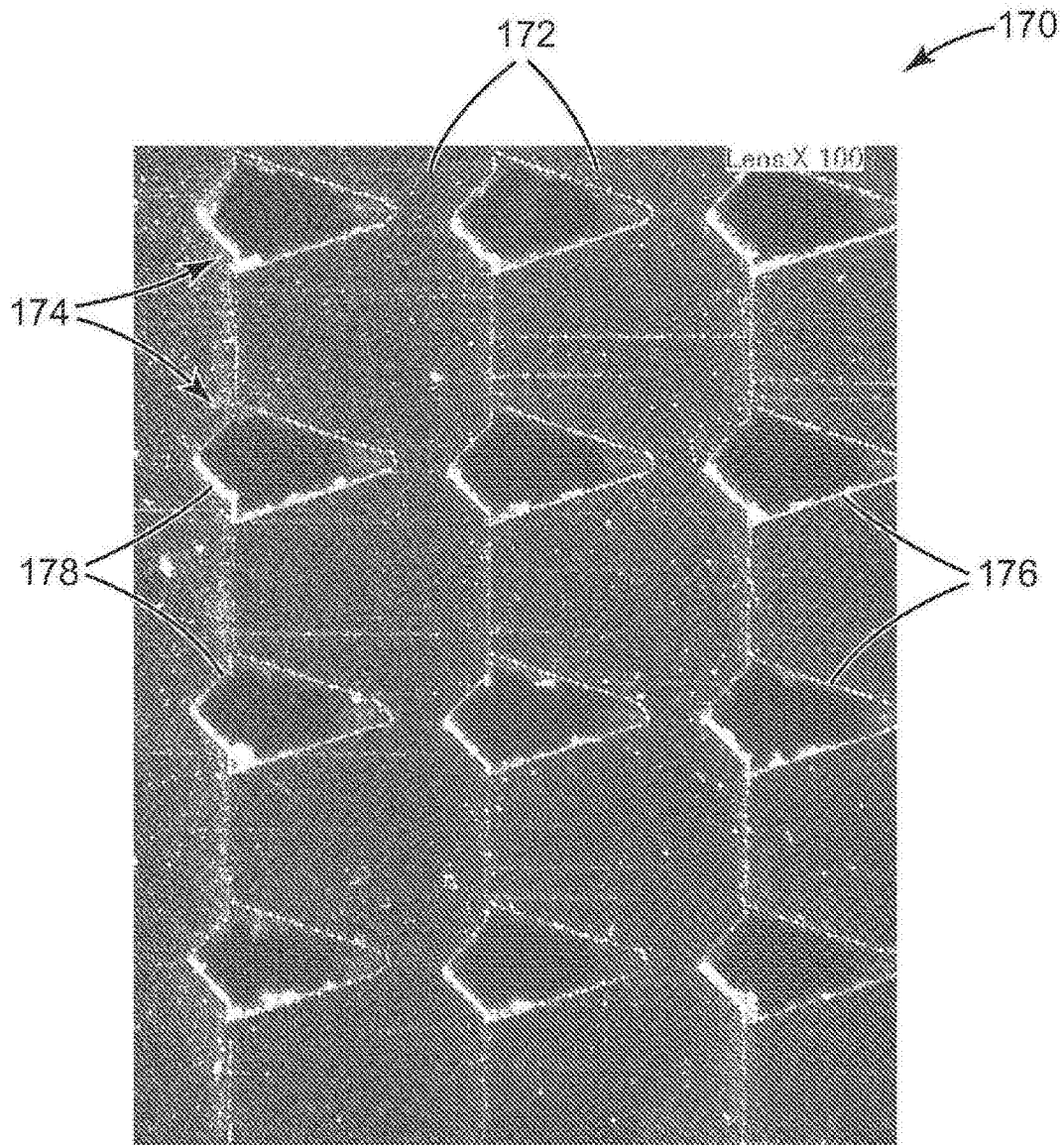


图3C

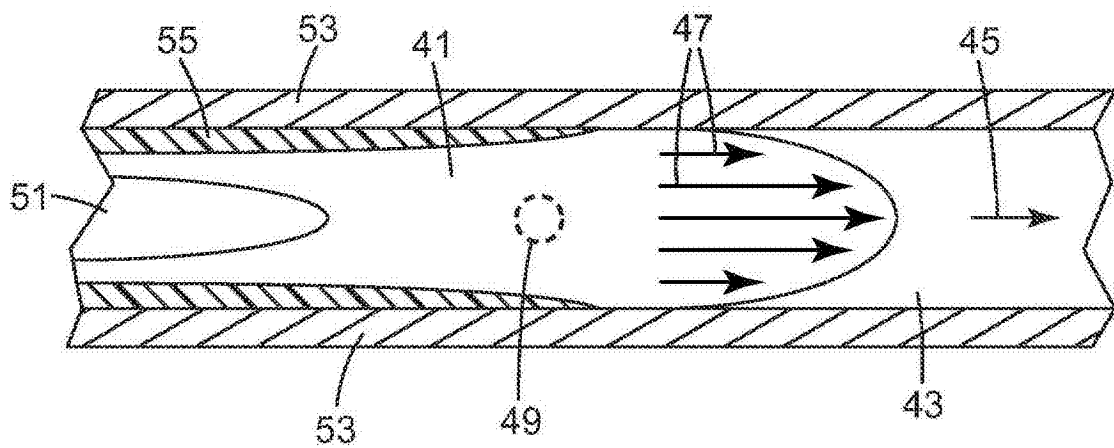


图4A

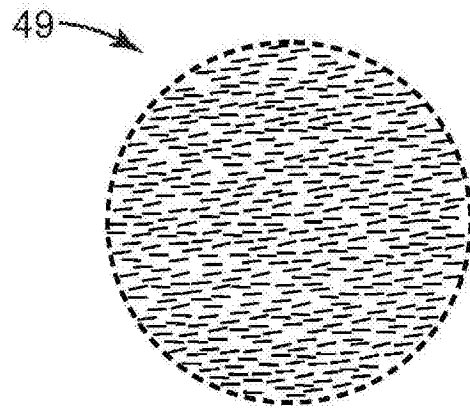


图4B

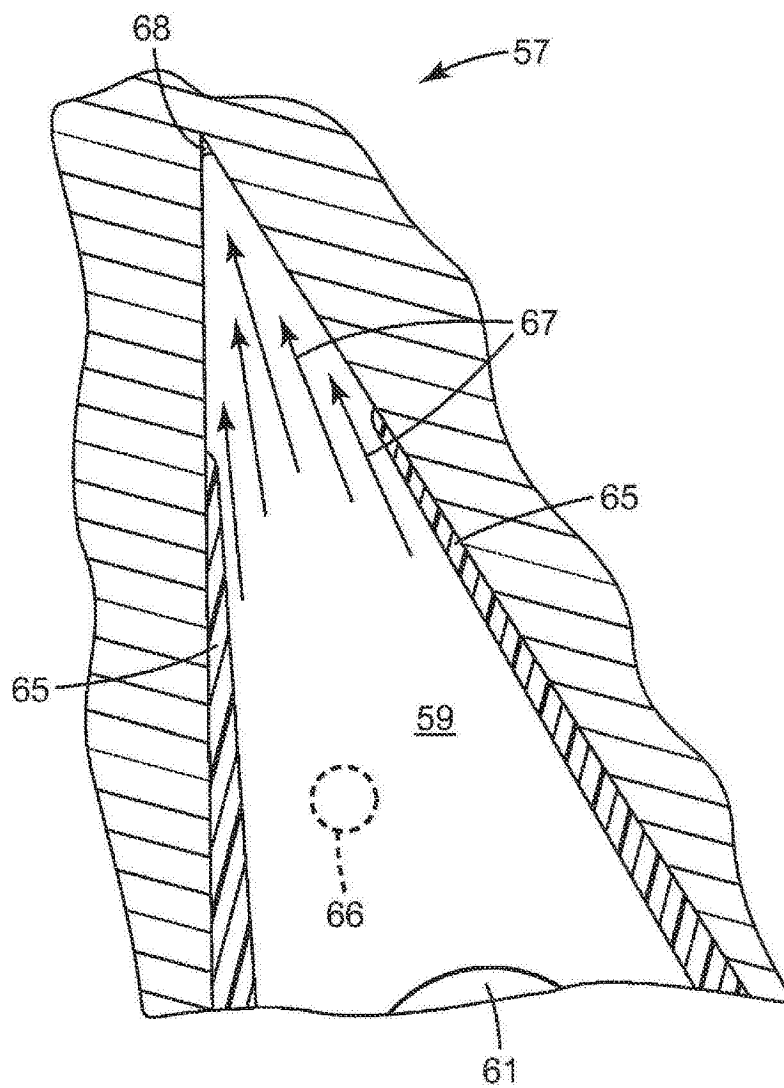


图4C

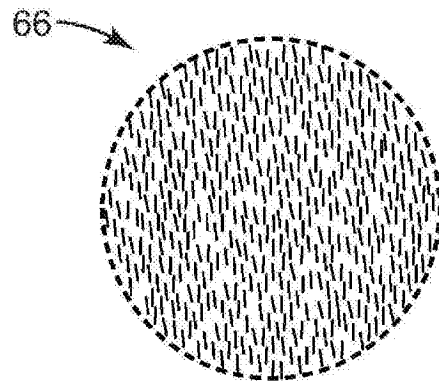


图4D

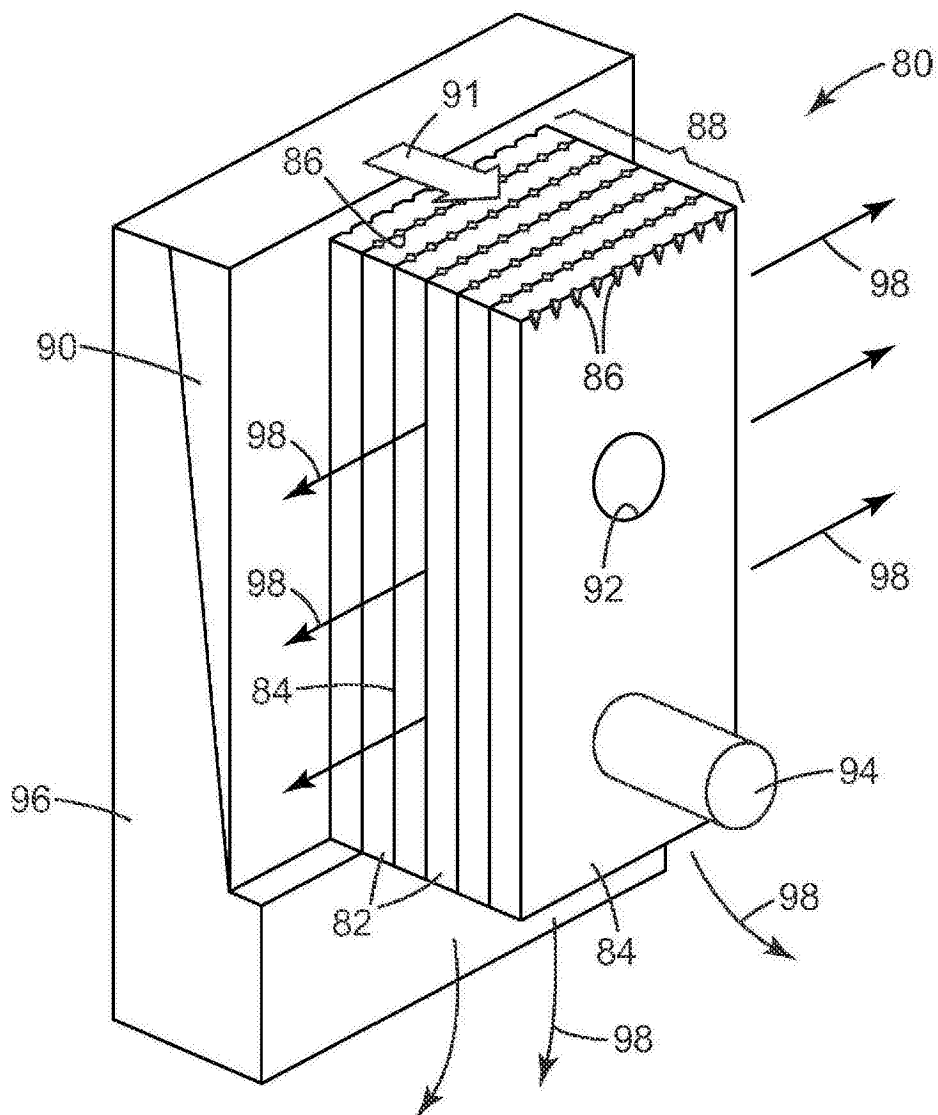


图5

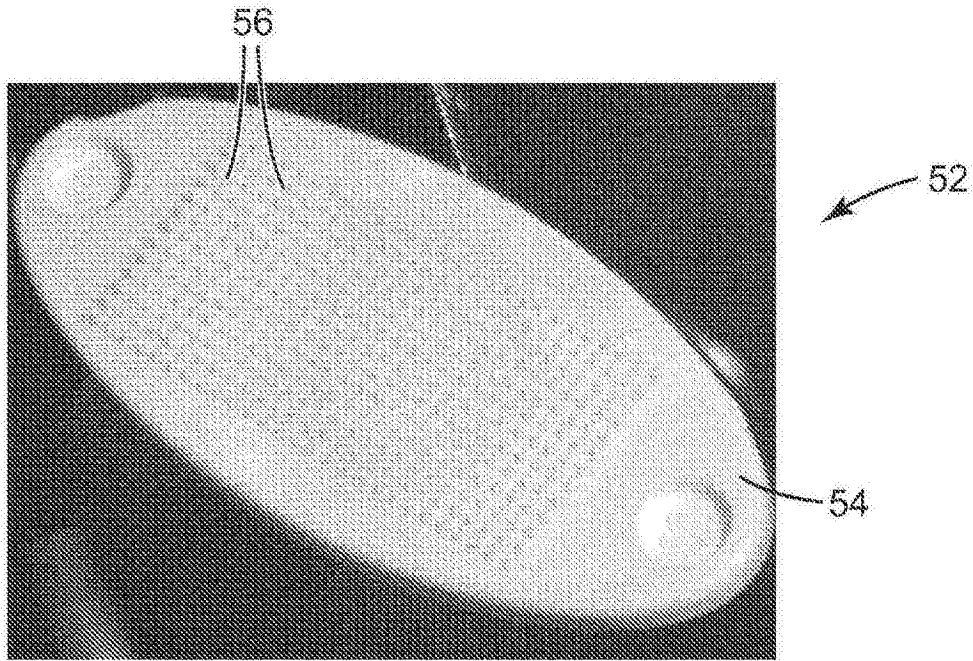


图6A

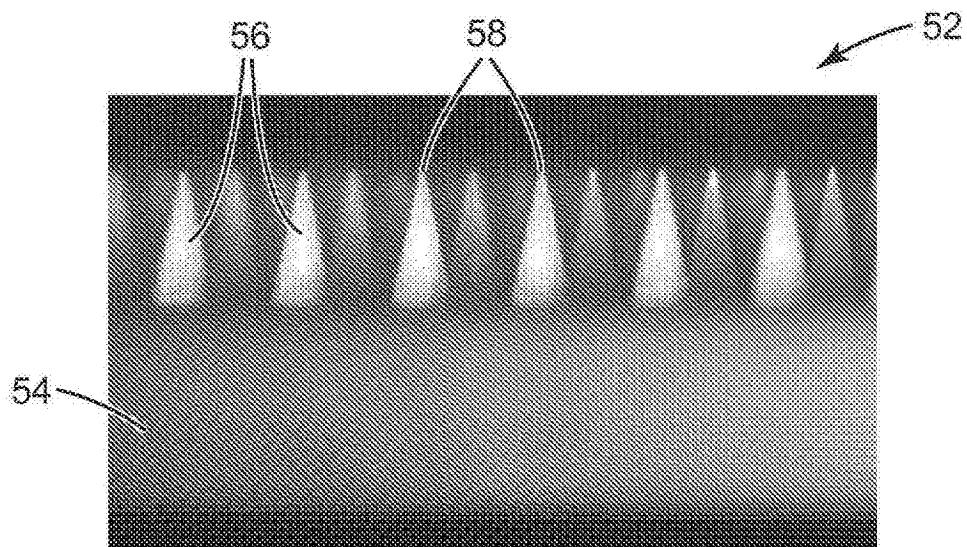


图6B

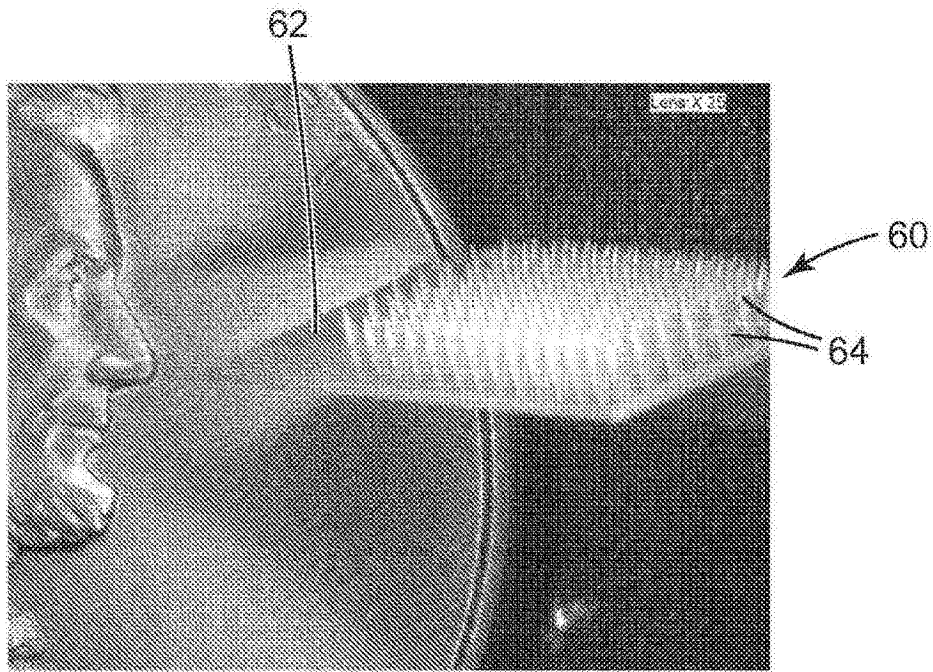


图7A

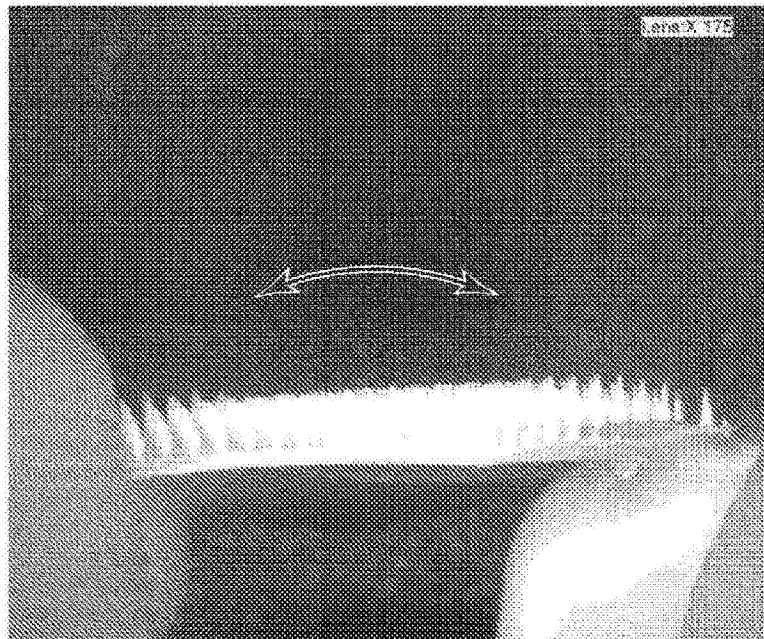


图7B

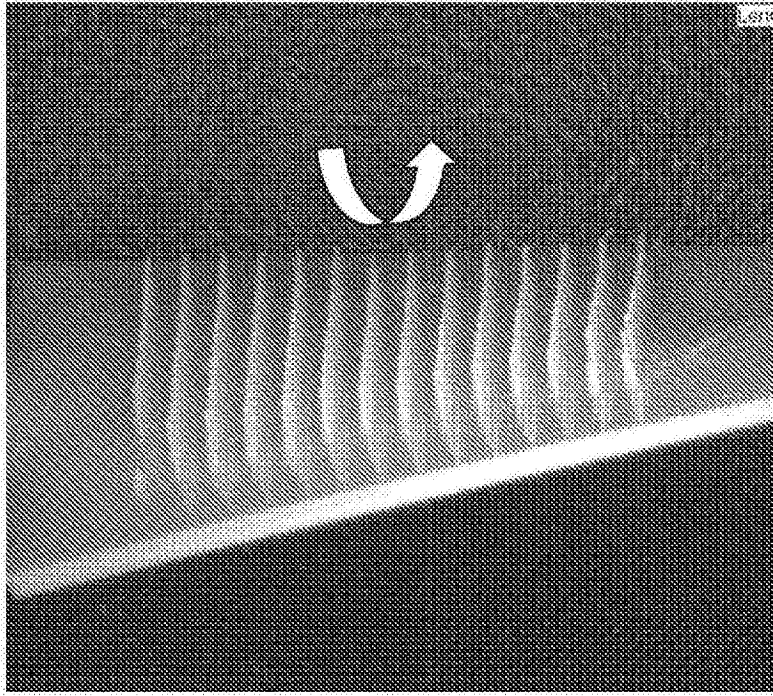


图7C

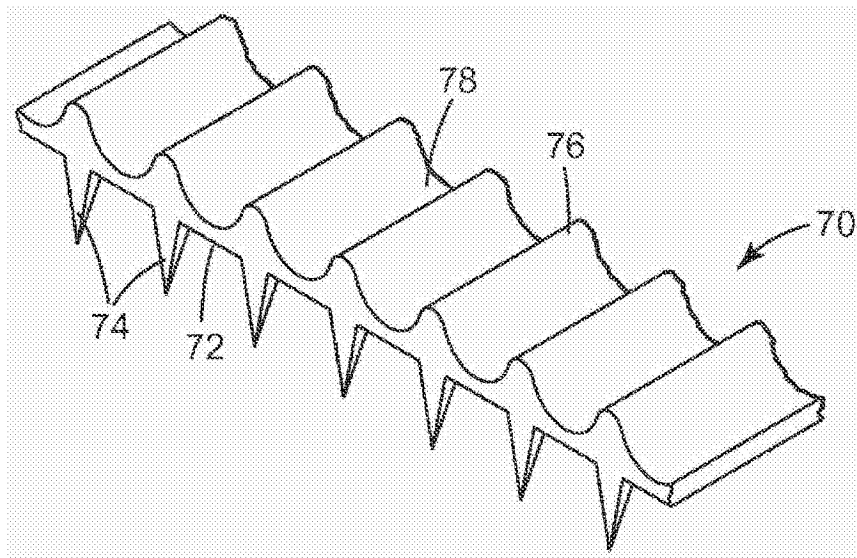


图8A

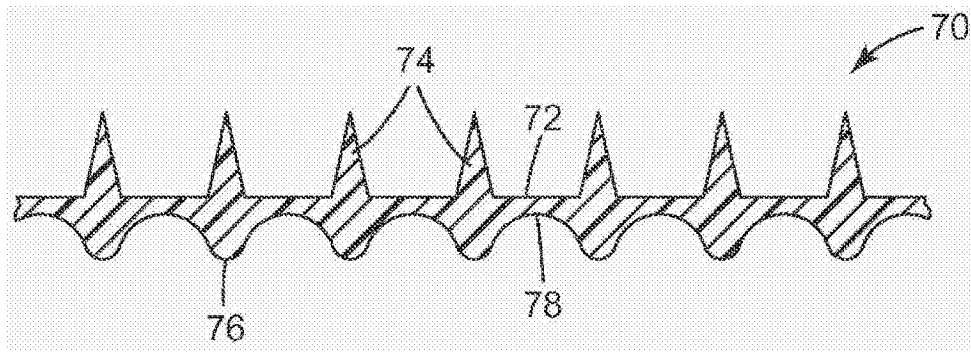


图8B

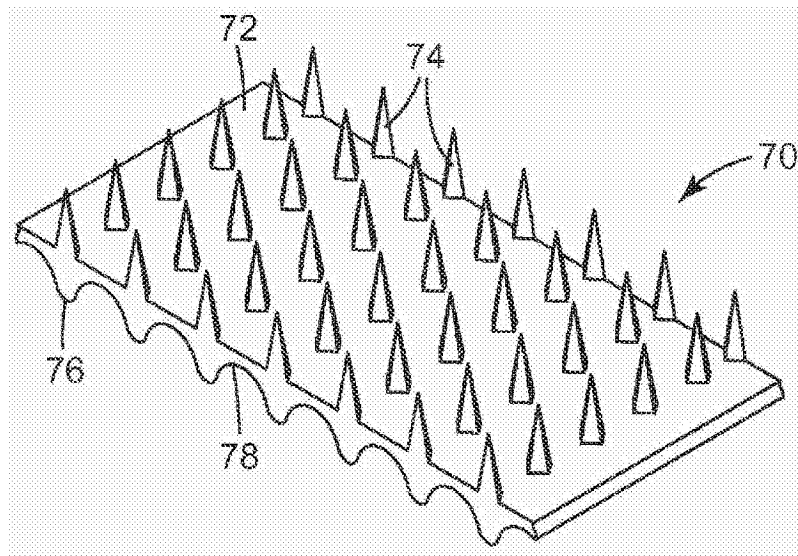


图8C