[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
B29C 33/52
B29C 45/44 //B29K29:00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95192310.2

[43]公开日 1997年3月5日

[11]公开号 CN 1144502A

[22]申请日 95.4.3

[30]优先权

[32]94.4.5 [33]JP[31]66918/94

[86]国际申请 PCT/US95/04194 95.4.3

[87]国际公布 WO95/26864 英 95.10.12

[85]进入国家阶段日期 96.9.27

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 柴原德人 泽尻修成

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 模芯材料和注塑方法

[57]摘要

一种用于注塑的模芯材料，含有聚乙烯醇（PVA）和聚环氧乙烷（PEO）的共聚物，以及由所述模芯材料形成的模芯。

权　利　要　求　书

1. 一种用于注塑的模芯材料，含有聚乙烯醇（ PVA ）和聚环氧乙烷（ PEO ）的共聚物。

2. 如权利要求 1 所述的模芯材料，其特征在于在所述共聚物中 PVA 和 PEO 的摩尔比为 99： 1 至 50： 50 。

3. 如权利要求 1 所述的模芯材料，其特征在于所述 PVA 的皂化度为 65 至 99 %（摩尔）。

4. 如权利要求 1 所述的模芯材料，其特征在于所述模芯材料的玻璃化温度（ Tg ）为 40 至 100 ℃。

5. 如权利要求 1 所述的模芯材料，其特征在于所述模芯材料的熔体指数（ MI ）为 0.1 至 50 。

6. 如权利要求 1 所述的模芯材料，其特征在于还包括噁唑啉化合物、PVA 和/或 PEO 。

7. 一种制备模芯的方法，其特征在于在至少为 150 ℃的温度下将如权利要求 1 所述的模芯材料熔化，并将所述的熔化的模芯材料注入模具内模塑。

8. 用如权利要求 7 所制得的模芯形成的注塑制品。

9. 如权利要求 8 所述的注塑制品，其特征在于它是一种表面紧固件。

10. 一种制备注塑制品的方法，其特征在于将如权利要求 1 所述的模芯置于模具中，并将用于注塑制品的材料注入该模具。

说　明　书

模芯材料和注塑方法

发明领域

本发明涉及一种含有水溶性物质的模芯材料。本发明的模芯材料特别适用于制备用于具有精细结构（例如汽车制造工业领域中所用的表面紧固件（face fastener）（钩环紧固件 Hook-and-Loop fastener）等等）的塑料制品或部件注塑的模芯。

发明背景

对于制备用于高分子量材料制品注塑的模芯的材料，需要满足下面的条件，即容易模塑具有精细结构的模芯，以及在模塑所述的高分子量材料的制品或部件之后，所用的模芯能容易地溶于水并除去。

美国专利 No. 5,242,646 揭示了一种用于生产具有顶端部分、芯柱部分和基座的表面紧固件的方法，在该方法中，PVA 被用作模芯材料。然而，由于 PVA 同时被熔化和分解（热交联），因而其本身难以形成模芯。

在日本未审查专利公开 No.60-155212 和 EP 0314156 中，叙述了一种带有羧基的丙烯酸高分子量材料作为水溶性的用于高分子量材料注塑的模芯材料。在美国专利 No. 4,990,146 和美国专利 No. 4,870,148 中，叙述了含有氨基的可溶于酸性溶剂或碱性溶剂的高分子量材料。另外，在日本未审查专利公开 No. 1-198609 中，叙述了一种作为水溶性模芯材料的通过将填料加入至含有羧基的丙烯酸高分子量材料中得到的材料。

然而，这些水溶性材料是有缺陷的，表现在当形成模芯时，它们没有足够的耐热性和流动性，或者当用水除去用过的模芯时其水溶性差。

发明简述

因此，本发明涉及一种用于注塑的模芯材料，本发明的目的是提供一种模芯材料，它在形成模芯时具有足够的耐热性和流动性，从而有利于精确地形成具有精细结构的模芯，并且当将用过的模芯溶于水中并除去时，该材料易溶于水中。

本发明者研究了解决上述难题的各种方法，结果发现包括聚乙烯醇（PVA）和聚环氧乙烷（PEO）的组合物满足上述要求，由此而完成了本发明。

因此，本发明提供一种用于注塑的模芯材料，它包括聚乙烯醇（PVA）和聚环氧乙烷（PEO）的共聚物，及这种材料的应用。

优选实例的详细说明

在本发明中，使用聚乙烯醇（ PVA ）和聚环氧乙烷（ PEO ）的共聚物作为注塑用的模具等中的水溶性模芯材料。聚乙烯醇（ PVA ）的熔点为 170 ℃至 230 ℃，取决于不同的皂化度。

然而，任何 PVA 在温度超过 200 ℃时开始热分解，在 240 ℃或更高温度时， PVA 发生脱水和交联反应，因此， PVA 具有其水溶性显著降低的缺陷。如上所述，当对 PVA 进行热加工时，由于 PVA 的分解反应与其热处理同时进行，因此 PVA 的热加工非常困难。另一方面，聚环氧乙烷也是一种已知的水溶性树脂。然而， PEO 的注塑流动性与具有相同数量级的分子量的 PVA 相比很差，因此不适于制备精细形状的注塑产品。

聚乙烯醇（ PVA ）和聚环氧乙烷（ PEO ）的共聚物能相对降低导致化学反应的羟基浓度。在保持高的水溶性的同时，由于该共聚物在其结构中带有羟基和醚键，因此，该共聚物比 PVA 更稳定。另外，醚键的导入使该共聚物具有低的熔点，因此，能解决与 PVA 的热加工性有关的难题。构成上述共聚物的 PVA 部分，根据皂化反应进行的程度，包括从部分皂化的带有乙酸基的 PVA 至完全皂化的 PVA 。

在上述共聚物中 PVA 与 PEO 之间的摩尔比较好为 99 至 50 （ PVA ）: 1 至 50 （ PEO ）。在该比值范围内，在形成模芯时能得到足够的热稳定性和足够的流动性，而且用过的模芯具有足够的水溶性，但是当该比率量超过 50 %时，模芯的粘度太高，以致于难以形成具有精细形状的模芯。另一方面，当该比率量低于 1 %时，该模芯材料的热稳定性太低，以致于在形成模芯过程中由于加热而发生热交联，并且用过的模芯的水溶性可能会降低。

在该聚合物中 PVA 与 PEO 之间的摩尔比更好为 95 至 55 （ PVA ）: 5 至 45 （ PEO ）。在该比值范围内，上述特性更为显著。在该聚合物中 PVA 与 PEO 之间的摩尔比还要好为 90 至 70 （ PVA ）: 30 至 10 （ PEO ）。在该比值范围内，上述特性还要显著。

PVA 的皂化度较好为 65 %（摩尔）或更高，如 65 至 99 %（摩尔）。此处，皂化度 99 %（摩尔）是指实际可达到的皂化度的最大值。当皂化度低于 65 %（摩尔）时， PVA 显示出高的疏水性，而 PVA 的水溶性有降低的趋势。 PVA 的皂化度更好为 70 %（摩尔）或更高，如 70 至 99 %（摩尔）。当皂化度为 70 %（摩尔）或更高时，水溶性尤其会提高。 PVA 的皂化度还要好为 80 %（摩尔）或更高，如 80 至 99 %（摩尔）。 当皂化度为 80 %（摩尔）或更高时， PVA 的熔点升高，而其水溶性保持不变，当部件等进行注塑时 PVA 的耐热性提高。

本发明的水溶性模芯材料的优选实例是 Tg 值为 40 ℃至 100 ℃的材料。

因为当 Tg 值低于 40 ℃时，模芯材料的耐热性差，因而不适于作为模芯材料用于注塑模具中。另一方面，当 Tg 值超过 100 ℃时，模芯材料本身的注塑难以进行，更有甚者，模芯材料的水溶性变低。因此，难以使用该模芯材料，尤其难以用于具有精细形状的注塑产品。

本发明的水溶性模芯材料的优选实例包括水溶性高分子量材料，其中上述水溶性模芯材料的 MI 值为 0.1 至 50（根据 ASTM-1238，在 210 ℃温度，2160g 的负荷下）。本发明中将 MI 值限制在 0.1 至 50 的原因在于当 MI 值低于 0.1 时，模芯材料在注塑模具中的流动性变差，导致难以使用该模芯材料，尤其是难以用于具有精细形状的注塑产品，另一方面，当 MI 值超过 50 时，模芯材料的平均分子量变得相对较低，导致模芯材料的耐热性降低。

具体的市售 PVA/PEO 共聚物有由 Nihon Gosei Kagaku Kogyo K.K.（Japan Synthetic Chemistry Ind. Co., Ltd.）生产的水溶性 PVA/PEO，“Ax300”，“Ax2000”等等。为了得到本发明的水溶性模芯材料，可以向上述模芯材料中加入噁唑啉化合物、聚环氧乙烷（PEO）和/或 PVA。噁唑啉化合物定义为在其分子中具有噁唑啉骨架的高分子量材料，作为噁唑啉化合物，可以使用如聚（2-乙基-2-噁唑啉）等等。加入噁唑啉化合物、PEO 或 PVA 的原因在于由此可能提高模芯材料的流动性和水溶性，而不损害其耐热性。

尤其作为 PVA，优选羟基浓度为 70 至 95 %（摩尔）的那些。原因在于当羟基浓度低于 70 %（摩尔）时，PVA 的水溶性降低，另一方面，当羟基浓度超过 95 %（摩尔）时，不仅 PVA 的水溶性降低，而且其耐热性显著恶化。加入噁唑啉化合物、PVA 或 PEO 的比率量较好为 5 至 60 份（重量），基于 100 份（重量）所述水溶性共聚物。因为当噁唑啉化合物、PVA 或 PEO 的加入量小于 5 份（重量）时，所希望通过加入这些物质而得到的改进效果差，另一方面，当该量超过 60 份（重量）时，模芯材料的耐热性显著降低，致使 PVA 不适于生产具有精细形状的注塑产品。

在本发明的水溶性模芯材料中，还可以加入多元醇化合物、填料、颜料和/或染料。加入少量多元醇化合物能提高模芯树脂的流动性。另外，由于多元醇化合物在其分子中带有羟基，因此其沸点相对较高，当在本发明的模具中使用时，不会出现诸如发泡和流失的问题。而且，多元醇化合物由于提高了填料（如无机物或金属氧化物）和颜料的分散性，因而也是更有效的。

多元醇化合物定义为在分子中带有至少 2 个羟基的化合物，作为多元醇，可以使用如甘油、1,2-亚乙基二醇、亚丙基二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-亚戊基二醇等等。

填料对于提高本发明的模芯材料的耐热性、机械强度、加重效应（weighting effect）（降低成本）、流动性和水溶性是有效的，作为填料

可以使用如滑石、玻璃珠、空心玻璃珠、碳酸镁、云母、硅铝酸盐、磷酸钙、沸石、金属盐类，以及如钛、锡、镁和锌等金属的氧化物。填料加入的量虽然没有特别的限制，一般较好为 1 至 150 份（重量），基于 100 份（重量）上述水溶性模芯材料的重量。在上述范围之外，这些填料在提高上述性能方面的效果是差的。另外，对填料进行偶合处理对于提高填料（如玻璃珠）与模芯材料的相容性是有利的。

颜料和染料对于通过目测等方法识别本发明的模芯材料的溶解状态，以及模芯材料与注塑产品（如表面紧固件）的粘合情况是很有效的。例如，使用与注塑产品的颜色不同的模芯，则可以容易地识别模芯材料与该产品的粘合。对于所使用的颜料和染料的种类没有特别的限制，可以使用碳黑、有机颜料、钛白和有机染料（如偶氮染料、酸性染料、碱性染料、噻唑染料和萘酚染料）作为颜料或染料。

颜料或染料加入的量较好为 0.01 至 5 份（重量），基于 100 份（重量）上述水溶性模芯材料的重量。当该量小于 0.01 （重量）时，上述识别效果差，另一方面，当该量超过 5 份（重量）时则相反，这些颜料或染料会与注塑产品粘合，需要时间和人力去除它们。

本发明提供了一种生产模芯的方法，其特征在于在至少 50 ℃的温度下熔化本发明的模芯材料，并将所述熔化的模芯材料注塑成模具。

此处，将模芯材料加热至至少 150 ℃的原因在于使用该方法可以得到较低的熔融粘度，以及可以在短时间内以高精度生产精细的注塑制品（如带有基底部分和有规则地排布的许多凸出部分的表面紧固件部件，凸出部分带有由基底伸出的腿部和与腿的末端连接的蘑菇形头部。

作为加热装置，可以使用加热器、红外线等等。熔化温度为 160 - 260 ℃，较好为 190-240 ℃。在前一范围内，得到较低的熔融粘度，模芯材料在过热时也不交联。在后一范围内，得到更低的熔融温度，模芯材料既不交联，也不褪色。

为了生产模芯，较好的是将熔融的模芯材料在模具中模塑成所需的形状。能在短时间内容易地生产精细成形的制品。需注意的是为了加速模芯的固化并及早及在短时间内取出该模芯，较好的是将模具用如冷却的空气冷却至预定的温度。

如上所述，使用本发明的模芯材料，可以得到水溶性的注塑用模芯，该模芯具有优良的耐热性、流动性和水溶性。

另外，在所述的模芯保留在模具中的同时，可以将用于注塑的熔融材料进行注塑。结果，可以一步注塑出复杂且精细成形的制品（如表面紧固件部件）。需注意的是，当该用于注塑的制品的熔融材料注入时，为了保持该模芯的形状，较好的是在低于该模芯的熔融温度的温度下注入。

需注意的是注塑模芯的方法和用所述的模芯生产成型制品的方法，在美国专利 No.5,242,646 中有详述。

下面参照实施例和对照例对本发明作更详细的说明。

表 1

Ax300: 水溶性 PVA/PEO 共聚物树脂，“ECOMATY”，由 Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.生产

Ax2000：水溶性 PVA/PEO 共聚物树脂，“ECOMATY”，由 Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.生产

AL03-2：聚乙烯醇，由 Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.生产

GL05：聚乙烯醇，由 Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.生产

KP08：聚乙烯醇，由 Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.生产

KL05：聚乙烯醇，由 Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.生产

GBI330TE：水溶性丙烯酸树脂，由 Berrant Co.,Ltd.生产

PEOX200：聚（乙基噁唑啉），由 Dow Chemical Co.,Ltd.生产

PEO-1：聚（环氧乙烷），由 Sumitomo Seika Co.,Ltd.生产

GB731B：玻璃珠，由 Toshiba Barotini Co.,Ltd.生产

滑石：“Talc MS-All”，由 Japan Talc Co.,Ltd.生产

碳：“Asahi Thermal”，由 Asahi Carbon Co.,Ltd.生产

表 2

	Ax200	Ax300	AL03-2	GL05	KL05
	PVA/PEO 共聚物	PVA/PEO 共聚物	PVA	PVA	PVA
皂化度[%，摩尔]	80	80	99	89	79
分解温度(Td)[℃]	318	314	272	303	298
熔点[℃]	192	191	224	194	179
Td-Tm	126	123	48	109	119

实施例 1 和 2 以及对照例 1 至 3

用一台热空气干燥器将由 Nihon Gosei Kagaku Kogyo K.K.(Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.)生产的水溶性树脂“ECOMATY”和 PVA 干燥 24 小时，此后在 210 ℃的温度下使用由 Sumitomo 3M C0.,Ltd.生产的 No.6 模芯模具用由 Nissei Jushi Kogyo K.K.（Nissei Resin Ind.Co.,Ltd.）生

产的“ PS-40 ”型注塑机制备模芯。随后，使用所制备的模芯，用上述由 Nissei Jushi Kogyo K.K.（ Nissei Resin Ind.Co.,Ltd.）生产的“ PS-40 ”型注塑机制备标准表面紧固件（ Sumitomo 3M Co.,Ltd.,的产品），并进行下列评估。

1. 测定皂化度:

由使用 Nihon Denshi K.K.（ Japan Electronic Co.,Ltd.）生产的核磁共振仪“ EX270 ”测得的积分强度比计算皂化度。

2. 测定模芯材料的熔点（ Tm ）和玻璃化温度（ Tg ）:

用 Perkin Elmer Ind.Co.,Ltd.制造的“ DSC-2C ”使模芯材料的温度以 10 ℃/min 的速度从-60 ℃升至 300 ℃,从比热的变化测定 Tm 和 Tg 值。

3. 测定模芯材料的分解温度（ Td ）:

用 Dupon Co.,Ltd.制造的用于热重分析的“ 951 ”装置使模芯材料的温度以 10 ℃/min 的速度升高，并测定在空气中的分解温度。

4. 测定模芯材料的熔体指数（ MI ）:

用 Toyo Seiki Ind.Co.,Ltd 制造的熔体指数测定仪 S-1001,根据 ASTM D-1238（在 210 ℃， 2160g 的负荷下）分别测定模芯材料的熔体指数（ MI ）值。

5. 评估溶解性:

将不溶解的产物（其中表面紧固件（ 1011CH5 ）与模芯结合在一起）在 23 ℃的水中或 70 ℃的热水中浸 24 小时。随后，根据下列判据用肉眼评估各模芯的溶解性，

OK： 完全溶解

Fair: 几乎完全溶解

NG： 部分不溶解

6. 评估耐热性:

使用下述的高分子量材料作为紧固件元件，在下述的温度条件下分别制备表面紧固件。随后，从各表面紧固件的长度方向切出狭带（ stem line ），通过用显微镜从狭带的横截面方向观测，评判其形状和均匀性，根据下列判据评估该模芯材料的耐热性。

Mitsubishi Chemical Ind.Co.,Ltd. 制造的聚丙烯“ 6800i ” 210 ℃

Mitsubishi Chemical Ind.Co.,Ltd. 制造的 6-尼龙“ 1011CH5 ” 250 ℃

Asahi Chemical Ind.Co.,Ltd.制造的 6,6-尼龙“ 1200S ” 280 ℃

OK： 无问题

NG： 部分有问题

结果列于表 3 中。

表 3

	实施例 1	实施例 2	对照例 1	对照例 2	对照例 3
水溶性树脂	Ax300	Ax2000	GL05	KL05	1300TE
[重量份数]	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
Tg[℃]	54	50	68	61	102
MI(210 ℃,2160g)	2.9	21.8	2.4	6.4	12.5
溶解性 23 ℃	OK	OK	NG	Fair	NG
70 ℃	OK	OK	Fair	OK	Fair
耐热性					
6800J	OK	OK	OK	OK	OK
1011CH5	OK	OK	NG	NG	NG
1200S	OK	OK	NG	NG	NG

实施例 3 至 7 以及对照例 4 和 5

用一台热空气干燥器将 Japan Synthetic Chemistry Ind. Co.,Ltd.生产的水溶性树脂“ ECOMATY ”和 PVA 干燥 24 小时或更长时间，干燥温度控制在 50 ℃，接着加入多羟基醇、噁唑啉化合物、碳黑和填料，使之充分混合以制备模芯材料。接着用与实施例 1 中所述的相同方法对制得的模芯材料的下列项目进行评估。

1. 测定模芯材料的熔体指数（ MI ）
2. 评估溶解性
3. 评估耐热性

结果列于表 4 中。

表 4

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	对照例 4	对照例 5
水溶性树脂	Ax300 (100)	Ax200 (100)	Ax300 (100)	Ax2000 (100)	Ax2000 (100)	KL05 (100)	Ax2000 (100)
其它树脂	KP08 (50)	PEOX200 (30)	PEO-1 (10)				PEOX50 (70)
多羟基醇		甘油 (2)	甘油 (1)			甘油 (1)	甘油 (2)
填料			滑石 (15)	GB731B (40)	滑石 (30)	滑石 (30)	
颜料或染料					碳 (1)		
熔体指数 (210 ℃,2160g)	0.2	45.1	1.3	18.5	14.2	3.1	54.4
溶解性 23 ℃	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK
70 ℃	OK	OK	OK	OK	OK	Fair	OK
耐热性							
6800J	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG
1011CH5	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG
1200S	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG

如上所述，根据本发明，通过使用 PVA 和 PEO，由于具有优良的热稳定性和流动性，能容易地制备具有精细形状的模芯，且用过的模芯能容易地用水溶解和除去。