



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1872523 B

(45) 授权公告日 2011.08.17

(21) 申请号 200610083691.1

JP 2000-150283 A, 2000.05.30, 说明书

(22) 申请日 2006.06.02

0011 - 0020 段.

(30) 优先权数据

审查员 赵艳

102005025461.6 2005.06.02 DE

(73) 专利权人 EMS- 化学公开股份有限公司

地址 瑞士埃姆斯

(72) 发明人 托马斯·耶尔奇 维尔纳·卡吉

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 刘继富

(51) Int. Cl.

B29C 45/56 (2006.01)

B29C 45/57 (2006.01)

B29C 45/17 (2006.01)

B29K 105/06 (2006.01)

(56) 对比文件

DE 10153706 A, 2003.07.31, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

使注射模制件中的填料取向和 / 或填料分布均匀的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于使注射模制件模塑料中的填料取向和 / 或填料分布均匀的方法, 该模塑料包含填充塑料材料。注射成型期间尤其需要这种方法。根据本发明的方法的特征在于, 在注射模具中注射成型的过程中, 向所述注射模具和模塑料供应声波。该声波的频率处于填料 - 基体体系的前 10 个固有频率谱的范围内。通过供应该声波, 分布在注射模塑料中的填料例如纤维在其取向和分布方面更加各向同性, 使得生产出机械和光学性能明显更好的注射模制件。

1. 使注射模制件模塑料中的填料取向或填料分布均匀的方法,所述模塑料包含填充塑料材料,所述注射模制件在注射模具中生成并包含所述模塑料,在注射模具中注射成型的过程中,向所述注射模具和模塑料供应声波,其特征在于,该声波具有对应于处于熔融状态的填料-基体体系的主共振频率的频率谱。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,在注射模塑料的过程中,以及另外根据需要在所述模塑料固化或冷却阶段的过程中,向所述注射模具和模塑料供应声波。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于,在浇口点处和/或在流动阻碍的流动盲区中和/或在模塑料形成结合线的至少一个区域中,向所述注射模具和模塑料供应声波。

4. 根据权利要求1的方法,其特征在于,向注射模具供应频率谱为 3kHz-1GHz 的声波。

5. 根据权利要求1的方法,其特征在于,向注射模具供应一定频率的声波,该频率偏离模塑料的共振频率和/或模塑料中填料的共振频率至多 10%。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其特征在于,所述模塑料至少含有热塑性塑料、硬塑料、硫化弹性体和或其共混物作为填充塑料材料的基体组分,或填充塑料材料的基体组分包含这些材料。

7. 根据权利要求6的方法,其特征在于,所述热塑性塑料材料选自聚酰胺、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、纤维素酯、纤维素醚、聚甲基丙烯酸酯、聚甲醛、氟烃聚合物及其共混物。

8. 根据权利要求6的方法,其特征在于,所述热塑性塑料材料包含均聚酰胺、共聚酰胺和/或其聚合物共混物。

9. 根据权利要求6的方法,其特征在于,所述热塑性塑料材料选自聚酰胺 46、聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 612、聚酰胺 11、聚酰胺 12、部分芳香族聚酰胺、透明聚酰胺、ABS、SAN、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚乙烯聚丙烯、聚甲醛及其混合物。

10. 根据权利要求6的方法,其特征在于,所述基体组分是透明的。

11. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其特征在于,所述填料至少部分地包含以下材料之一:增塑剂、冲击强度改性剂、稳定剂、阻燃剂、抗静电剂、增强纤维、颜料、矿物、纳米复合材料、着色剂。

12. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其特征在于,所述填料是椭圆形颗粒、球形颗粒、片状颗粒或纤维状颗粒。

13. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其特征在于,所述填料至少部分是纤维,并且所述模塑料是纤维增强模塑料。

14. 根据权利要求13的方法,其特征在于,所述纤维增强模塑料的纤维增强体包含玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维和/或陶瓷纤维作为填料。

使注射模制品中的填料取向和 / 或填料分布均匀的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于使注射模制品模塑料中的填料取向和 / 或填料分布均匀的方法, 该模塑料包含填充塑料材料, 具体而言用于使纤维增强模塑料中的纤维取向各向同性。增强材料可包括例如玻璃、碳、陶瓷、芳族聚酰胺或其它材料。术语“纤维增强体”也应该理解为具有纤维状、椭圆形或片状形状的材料。此外, 本发明还涉及相应的注射成型方法、这些方法的用途以及相应的注射模制品。此类注射模制品例如用作汽车工业的部件。在那里它们取代了先前的金属部件, 因为它们相对于金属部件具有优势: 不仅是因为它们的低比重, 而且通过引入不同组分, 它们的机械和热性能可相应地适应于所述部件的各自负载。

背景技术

[0002] 填充塑料材料用于此类型部件。由此, 模塑料含有热塑性塑料以及填料。作为填料, 可以采用任意形状的填料, 例如椭圆形或球形颗粒。

[0003] 以该方式填充的塑料材料的重要例子是纤维增强模塑料, 其含有热塑性塑料并通过纤维尤其是玻璃纤维而增强。

[0004] 如果此类模塑料在熔融状态下注射至注射模塑工具中, 则通过熔体流动填充模腔过程的结果是塑料材料基体中填料取向和 / 或填料分布不均匀。造成填料颗粒取向或分离等的强剪切和拉伸流动是其根源。这导致部件在例如强度、刚度、收缩率或甚至是热导率和热膨胀方面的性能各向异性。反过来, 各向异性的收缩率是部件变形的主要原因, 如经常在纤维增强注射模制品中所发现的那样。在流动阻碍的流动盲区中, 发生特别明显的各向异性。如同在注射成型技术中的多个模具中所无法避免的那样, 结合线事实上形成平行于结合线走向的纤维取向, 使得在垂直于结合线施加应力的过程中, 这些区域仅具有非增强或非填充基体材料数量级的强度。

[0005] 由注射模塑熔体的流变取向机理产生的其他问题已知与片状增强材料或效应颜料 (effect pigment) 有关。例如, 矿物增强体倾向于在大剪切取向区域中朝向部件表面迁移。这导致部件的光学劣化。在注射模塑材料的情况下, 特别是在掺杂有片状颜料例如金属云母的透明热塑性塑料的情况下, 发现颜料颗粒的流变取向具体在结合线区域或显著剪切和拉伸流动的区域被破坏。颜料相对于表面的优选取向被破坏并且发生光学均匀外观的显著劣化。光学外观的此类破坏例如在 EP 0 994 915 B1 或 US 6, 194, 507 B1 中所述, 然而, 该问题的解决方案一直在改进颜料和塑料材料基体的混合中寻找。

[0006] 具体对于纤维增强塑料材料而言已经知道这些问题, 并且在现有技术中揭示了用来寻求各向同性的纤维取向的各种方法。由此, 例如在“Kunststoffe”11/2004, 72-74 页中提及该问题。在“Plastverarbeiter”2003, volume 54, No. 6, 38-39 页中, 提出为了解决该问题而将结合线放置于组件较不关键的区域中。作为进一步可能的改进, 该文献提出使用反循环 (counter-cycle) 注射成型或 Scorim 方法。作为另一种可能, 在暂时延迟开启的所谓串接排列的多个部分上填充模腔。揭示了其它可选方案, 例如在合流线两侧设置不同的保压压力。作为由此在合流线两侧所产生的不同收缩率的结果, 寻求非正交的纤维取向。

[0007] 此外,由 JP 62249717A 已知在聚碳酸酯制光盘的注射成型过程中通过超声波来使熔融状态的聚合物分子链取向均匀,但是没有填料。

[0008] 然而,此处所提及的方法均不适合制造具有令人满意和足够的各向同性的纤维,并因此影响注射模制品强度的充分提高。

[0009] 已知在颜料填充塑料材料例如具有效应颜料如金属云母或铝片的情况下也存在类似问题,其中由于颜料的不均匀分布和取向,因此在包含透明塑料材料的注射模制品中仍可看见结合线和合流线。这例如从汽车工业中的镜壳(后视镜壳体)中已知。

[0010] 因为可发生在浇口附近的高剪切力,所以已经在注射模制品的浇口点处观察到矿物增强体的迁移。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是提供用于使注射模制品中填料取向和/或填料分布均匀或用于提高注射模制品强度的方法。

[0012] 该目的通过如下的方法来实现。

[0013] 1. 使注射模制品模塑料中的填料取向或填料分布均匀的方法,所述模塑料包含填充塑料材料,所述注射模制品在注射模具中生成并包含所述模塑料,在注射模具中注射成型的过程中,向所述注射模具和模塑料供应声波,其特征在于,该声波具有对应于处于熔融状态的填料-基体体系的主共振频率的频率谱。

[0014] 2. 根据实施方案 1 的方法,其特征在于,在注射模塑料的过程中,以及另外根据需要在所述模塑料固化或冷却阶段的过程中,向所述注射模具和模塑料供应声波。

[0015] 3. 根据实施方案 1 的方法,其特征在于,在浇口点处和/或在流动阻碍的流动盲区中和/或在模塑料形成结合线的至少一个区域中,向所述注射模具和模塑料供应声波。

[0016] 4. 根据实施方案 1 的方法,其特征在于,向注射模具供应频率谱为 3kHz-1GHz 的声波。

[0017] 5. 根据实施方案 1 的方法,其特征在于,向注射模具供应一定频率的声波,该频率偏离模塑料的共振频率和/或模塑料中填料的共振频率至多 10%。

[0018] 6. 根据实施方案 1-5 中任一项的方法,其特征在于,所述模塑料至少含有热塑性塑料、硬塑料、硫化弹性体和/或其共混物作为填充塑料材料的基体组分,或填充塑料材料的基体组分包含这些材料。

[0019] 7. 根据实施方案 6 的方法,其特征在于,所述热塑性塑料材料选自聚酰胺、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、纤维素酯、纤维素醚、聚甲基丙烯酸酯、聚甲醛、氟烃聚合物及其共混物。

[0020] 8. 根据实施方案 6 的方法,其特征在于,所述热塑性塑料材料包含均聚酰胺、共聚酰胺和/或其聚合物共混物。

[0021] 9. 根据实施方案 6 的方法,其特征在于,所述热塑性塑料材料选自聚酰胺 46、聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 612、聚酰胺 11、聚酰胺 12、部分芳香族聚酰胺、透明聚酰胺、ABS、SAN、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚乙烯聚丙烯、聚甲醛及其混合物。

[0022] 10. 根据实施方案 6 的方法,其特征在于,所述基体组分是透明的。

[0023] 11. 根据实施方案 1-5 中任一项的方法,其特征在于,所述填料至少部分地包含以下材料之一:增塑剂、冲击强度改性剂、稳定剂、阻燃剂、抗静电剂、增强纤维、颜料、矿物、纳米复合材料、着色剂。

[0024] 12. 根据实施方案 1-5 中任一项的方法,其特征在于,所述填料是椭圆形颗粒、球形颗粒、片状颗粒或纤维状颗粒。

[0025] 13. 根据实施方案 1-5 中任一项的方法,其特征在于,所述填料至少部分是纤维,并且所述模塑料是纤维增强模塑料。

[0026] 14. 根据实施方案 13 的方法,其特征在于,所述纤维增强模塑料的纤维增强体包含玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维和 / 或陶瓷纤维作为填料。

[0027] 现在,本发明的关键是检测如果在注射至注射模具期间向模塑料供应声波,就可以决定性地改善(例如使得各向同性)引入到注射模具中的包含填充塑料材料的模塑料中的填料取向和 / 或填料分布,所述声波的频率处于填料基体体系的前 10 个固有频率谱的范围内,具体处于 3kHz-1GHz。此类声波部分处于仍然是声谱的上限范围,部分处于超声波范围。但是,下文中,术语“超声波”用于 3kHz-1GHz 的全部波谱。为此,可将声波发生器(或多个声波发生器)置于例如注射模具上,所述声波发生器向整个模腔或仅向所述模腔的局部区域供应声波。由于声波,由流变引起的填料不均匀分布和取向至少部分被抵消,从而降低填料分布和取向的各向异性。尤其有利的是将根据本发明的该解决方案应用于形成结合线,因为由此可以提高相对于合流线方向为横向的结合线强度并且因此可以显著增加对于组件总强度而言十分关键的区域。

[0028] 还可以在模塑料的冷却和固化阶段继续进行声波冲击。结果,注射模制件的结晶度因而还有强度也额外增加。在具体变化方案中,调节声波输出使得通过材料振动产生可用热,因而可以使熔体的冷却过程减慢或可控。

[0029] 如在本文的纤维增强塑料材料的实施例所示,本发明的背景是纤维基体体系由于纤维和基体例如热塑性塑料之间的密度和弹性模量不同而导致可以振动。具体而言,在基体的熔融状态中,纤维可相对自由地运动并可相应地采取固有振动形式。利用合适的振动器,因此纤维可以在注射过程中受激穿过模腔,使得根据熵增加定律,产生较不明显或实际上不可控的纤维取向状态。

[0030] 该理论类似地应用于以任意其它方式形成的填料取向和分布的根据本发明的均匀化。因此,上述片状增强材料或填料朝部件表面的迁移可得以减少或防止。而且,影响了填充有片状颜料的模塑料中合流线和结合线的可见性,使得产生光学均匀外观。

[0031] 有利的是,可使用对应于处于熔融状态的填料-基体体系的主共振频率的声波频率或频率谱。如果例如以简化的纤维基体模型计算该类自然形式和固有频率,则发现固有频率例如对填料和基体之间的刚性比具有大的依赖性。对于诸如通常在熔融状态的玻璃纤维增强模塑料的情况下遇到的条件,计算在常见的超声波范围内的前 6 个固有频率。对于该范围,可以得到技术上容易实现的振动器(声极 sonotrode)。因此,特别有利的是,在注入模具的过程中向注射模具或熔融状态的填充塑料材料供应一定频率的声波,该频率在填充塑料材料和 / 或填充塑料材料中填料的共振频率范围内。适合该目的的声波频率为 3kHz-1GHz,优选 15kHz-10MHz,特别优选 20kHz-60kHz。

[0032] 与现有技术相反,本发明因此寻求用于使填料取向和 / 或填料分布均匀的解决方

案,在这一点上,根本问题即填料各向异性的解决不是采用进一步削弱流体接合的较少不利的排列或采用注射模塑料的特别设计。而是通过在以熔融状态注射的过程中和根据需要在固化和冷却阶段的过程中特殊处理模塑料而改善注射模制件的各向同性和例如由此导致的强度和/或光学外观。因此,技术上更多的是得自相同的已知材料,既不改变注射模制件的设计,也不改变注射模具的构造原理。应用这种声波改善注射模制件的填料分布和取向在现有技术中既非已知也不是显而易见的。

具体实施方式

[0033] 适合作为基体材料的是所有适合用于注射成型的聚合物如热塑性塑料、硬塑料或硫化弹性体或其共混物例如混合物或合金。合适的热塑性塑料是均聚酰胺、共聚酰胺或其聚合物共混物。同样也可以采用聚苯乙烯、聚烯烃、纤维素酯、纤维素醚、聚甲基丙烯酸酯等。可用于根据本发明的方法的有例如聚酰胺(优选 PA46、PA6、PA66、PA612、PA11、PA12、部分芳香族聚酰胺例如 PA6T/6I、PA6I/6T/66、PA6T/66 或 PA9T,以及透明聚酰胺)、聚酯(优选 PET、PBT、PEN 和 PBN)、聚碳酸酯、聚烯烃(优选 PE 和 PP)、聚甲醛(POM)和透明聚合物(优选 ABS、SAN、PC、PMMA 等,还有已提及的透明聚酰胺)。也可以是该聚合物与上述或其它聚合物的共混物(混合物等)。

[0034] 优选的透明聚酰胺是具有脂环族单体结构单元的聚酰胺,如聚酰胺 PACM12 和聚酰胺 MACM 12 以及这些聚酰胺共同对应的共聚酰胺和合金。关于命名法,参考 S. Schaaf; Polyamide, "Werkstoffe für die High-Technology und das moderne Leben", Verlag moderne Industrie, Landsberg 1997。对于与效应颜料一起使用的组分,特别优选使用 **Grilamid® TR**,一种可得自 EMS-CHEMIEAG, CH-7013 Domat/Ems 的透明聚酰胺。

[0035] 对于特别刚性、尺寸稳定的模制件,可以使用 **Grivory® GV** 和 HT,一种可得自 EMS-CHEMIE AG, CH-7013 Domat/Ems 的玻璃纤维增强、部分芳香族聚酰胺。

[0036] 作为用于上述模具的技术性注射成型生产的材料,尤其适合的是热塑性塑料材料,特别是包含玻璃纤维增强聚合物的那些材料,所述聚合物有利地选自聚酰胺和共聚酰胺并具有至少 250℃ 的熔点,例如 PA66 和 PA46。尤其优选使用涉及熔点为 300℃ -350℃ 的部分芳香族、部分结晶的共聚酰胺的聚合物。特别合适的此类玻璃纤维增强聚合物是例如可以商品名 "**Grivory® HTV-5H1**" 购自公司 EMS-CHEMIEAG/EMS-GRIVORY, Domat/Ems, 瑞士的。该材料特别适合生产极度刚性、坚固、耐热和尺寸精确的注射模制件并且其特点还在于极好的耐化学性。

[0037] 所用的塑料材料当然可以含有常用添加剂,如增塑剂、冲击强度改性剂、稳定剂、阻燃剂、抗静电剂(碳黑、碳纤维、石墨原纤)、增强纤维、颜料、矿物、纳米复合材料、着色剂等,在本发明的意义上,这些添加剂代表填料。

[0038] 作为填料,除了可以使用任意形状的填料例如颜料之外,具体而言还可以使用纤维增强模塑料中的纤维,例如玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维和/或陶瓷纤维。

[0039] 此类复合材料已知具有良好的可成型性和高机械强度。

[0040] 在本发明情况下,可以固定频率或恒定频率谱来进行声波冲击,或者可以使用具有可调频率或可调频率谱的声波发生器。利用后者,所述频率可在所考虑的范围内连续或

不连续地变化,使得各模塑料可在对该模塑料而言最优的频率处接受冲击。

[0041] 声源(声极)也可特别有利地置于注射模具的特定位置处,例如合流线附近,使得形成合流线受声波的局部冲击。例如,当合流线形成在网或心轴后方时,可将发射器置于网或心轴后方的区域中。也可在注射模具的多个位置处使用多个发射器(声极)。有利的是具有两个反循环振动的声极的布置。

[0042] 根据本发明生产的注射模制件以多种方式使用,例如用于汽车工业作为先前金属部件的替代品。然而,使用中经历机械负载(例如张力或压力)或经历热负载(例如高温或低温、大温度变化、热变形)的任意其它注射模制件可利用根据本发明的方法在其相关性能上得到明显改善。

[0043] 在许多注射模制件中,表面的光学外观也起着重要的作用。具体而言,当在透明聚合物中使用效应颜料以获得例如金属效果(例如,汽车上的外部后视镜壳体)时,由于取向或浓度差异,会出现破坏性的合流线或结合线。模制件表面上的这种光学不规则也可根据本发明利用声波或超声波来消除。