



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102431178 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201110305882. 9

(22) 申请日 2011. 07. 25

(30) 优先权数据

61/367, 175 2010. 07. 23 US

13/183, 874 2011. 07. 15 US

(73) 专利权人 提克纳有限公司

地址 德国苏尔茨巴赫(陶努斯)

(72) 发明人 阿齐姆·霍夫曼 保罗·C·永

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

B29C 69/02(2006. 01)

审查员 刘家聪

权利要求书3页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

由包含液晶聚合物的挤出片材形成的复合聚合物制品

(57) 摘要

本发明描述了一种形成成型的三维产品的方法,该三维产品由包含至少一种填料和芳香族液晶聚合物的组合物制得。在一个实施方案中,该方法包括通过挤出工艺形成基材,例如薄膜、片材或管材。一旦形成基材,就随后将基材加热并喂入到成型工艺。该成型工艺可以包括热成型工艺或吹塑工艺。为了形成三维产品,芳香族液晶聚合物具有高结晶热、高熔融温度和/或高熔体粘度。

1. 用于生产热成型三维产品的挤出片材,其中所述片材通过挤出含有与填料颗粒组合的芳香族液晶聚合物的聚合物组合物而形成,其中所述芳香族液晶聚合物的结晶热大于 3.3J/g,该结晶热是根据 ISO 试验 No. 11357 测定的,所述芳香族液晶聚合物的熔点大于 300℃,该熔点是依据 ISO 试验 No. 11357 测定的差示扫描量热法峰值熔融温度,并且所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度大于 80Pa·s,该熔体粘度根据 ASTM 试验 No. 1238-70 在比由差示扫描量热法测定的熔点高 20℃的温度和在 1000s⁻¹的剪切速率下测定。

2. 权利要求 1 的挤出片材,其中所述芳香族液晶聚合物的结晶热为大于 3.5J/g 并且小于 4.5J/g。

3. 权利要求 1 的挤出片材,其中所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度为大于 100Pa·s 并且小于 300Pa·s。

4. 权利要求 1 的挤出片材,其中所述芳香族液晶聚合物的熔点为大于 330℃并且小于 400℃。

5. 权利要求 1-4 中任一项的挤出片材,其中所述芳香族液晶聚合物是液晶聚酯,包含化学计量的衍生自芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸、芳香族二氧基化合物和 / 或芳香族胺或羟胺的结构单元。

6. 权利要求 5 的挤出片材,其中所述液晶聚酯包含下列 mol% 的基于下列单体的重复单元:50%至 80%的羟基苯甲酸、10%至 25%的芳香族二羧酸和 10%至 25%的芳香族二醇或者芳香族二醇与羟基芳香族胺的组合。

7. 权利要求 1-4 中任一项的挤出片材,其中所述芳香族液晶聚合物的熔化热大于 3.5J/g。

8. 权利要求 1 的挤出片材,其中所述填料包括滑石、云母或其混合物。

9. 权利要求 1 或 8 的挤出片材,其中所述填料颗粒是板状颗粒形式并且具有的纵横比是 10 : 1 至 50 : 1。

10. 权利要求 1 或 8 的挤出片材,其中所述填料颗粒的平均粒子尺寸小于 10 微米。

11. 权利要求 1 或 8 的挤出片材,其中所述填料颗粒以 20 重量%至 60 重量%的量存在于聚合物组合物中。

12. 权利要求 1 或 8 的挤出片材,其中压延后片材的厚度为 0.4mm 至 1.6mm。

13. 由权利要求 1-12 中任一项的挤出片材生产的三维产品。

14. 权利要求 13 的三维产品,其中所述产品在载荷下的变形温度为 230℃至 300℃,根据 ISO 试验 No. 75 确定。

15. 权利要求 13 或 14 的三维产品,其中所述产品是炊具。

16. 权利要求 15 的三维产品,其中所述产品是烹调托盘。

17. 权利要求 13 或 14 的三维产品,其中所述产品具有厚度小于 200 微米的区域。

18. 一种生产成型聚合物制品的方法,包括:

挤出含有与填料颗粒组合的芳香族液晶聚合物的聚合物组合物,所述芳香族液晶聚合物的结晶热为 3.3J/g 至 4.5J/g,该结晶热是根据 ISO 试验 No. 11357 测定的,所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度为 80Pa·s 至 300Pa·s,该熔体粘度根据 ASTM 试验 No. 1238-70 在比由差示扫描量热法测定的熔点高 20℃的温度和在 1000s⁻¹的剪切速率下测定,所述芳香族液晶聚合物还具有 300℃至 400℃的熔点,该熔点是依据 ISO 试验 No. 11357 测定的差示扫

描量热法峰值熔融温度,在所述芳香族液晶聚合物处于其熔点或低于该芳香族液晶聚合物的熔点 20°C 范围内的同时,挤出所述聚合物组合物,将所述聚合物组合物挤出为厚度小于 7mm 的薄基材;

压延挤出出的薄基材;以及

在挤出出的薄基材处于升高的温度的同时,将挤出出的薄基材成型成三维产品,在施加压力或真空的同时,通过在模芯上方拉伸来成型所述挤出出的薄基材,挤出出的薄基材的至少一部分根据大于 1 : 1 至 20 : 1 的拉伸比进行拉伸,所述产品的在载荷下的变形温度为 230°C 至 300°C,根据 ISO 试验 No. 75 确定。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度为 100Pa·s 至 275Pa·s、熔点为 330°C 至 370°C,其中芳香族液晶聚合物和填料颗粒的混合物的熔体粘度为 80Pa·s 至 250Pa·s。

20. 权利要求 18 的方法,其中所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度为 150Pa·s 至 250Pa·s、熔点为 350°C 至 370°C。

21. 权利要求 18-20 中任一项的方法,其中所述填料颗粒为板状的形状且纵横比为 10 : 1 至 50 : 1。

22. 权利要求 18-20 中任一项的方法,其中所述填料颗粒的平均粒子尺寸小于 10 微米并包含滑石,其中所述填料颗粒在聚合物组合物中的存在量为 20 重量%至 60 重量%。

23. 权利要求 18-20 中任一项的方法,其中所述挤出出的薄基材包含管材、片材或薄膜。

24. 权利要求 18-20 中任一项的方法,其中三维产品的至少一部分具有的厚度小于 200 微米。

25. 一种生产成型聚合物制品的方法,包括:

加热挤出出的薄基材,所述薄基材包含与填料颗粒组合的芳香族液晶聚合物,所述填料颗粒在薄基材中的存在量为 20 重量%至 60 重量%,所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度为 80Pa·s 至 300Pa·s,该熔体粘度根据 ASTM 试验 No. 1238-70 在比由差示扫描量热法测定的熔点高 20°C 的温度和在 1000s⁻¹的剪切速率下测定,所述芳香族液晶聚合物还具有 300°C 至 400°C 的熔点,该熔点是根据 ISO 试验 No. 11357 测定的差示扫描量热法峰值熔融温度,以及所述芳香族液晶聚合物的结晶热为 3.3J/g 至 4.5J/g,该结晶热是根据 ISO 试验 No. 11357 测定的,所述薄基材具有第一面和第二面,所述薄基材的表面积与厚度的比率为至少 1000 : 1,所述薄基材的厚度小于 7mm;以及

在所述挤出出的薄基材处于升高的温度的同时,将挤出出的薄基材成型成具有至少一个轮廓线的三维产品,所述产品的在载荷下的变形温度为 230°C 至 300°C,根据 ISO 试验 No. 75 确定。

26. 权利要求 25 的方法,其中在成型过程中在三维产品上轮廓线所在位置拉伸所述挤出出的薄基材,所述挤出出的薄基材在轮廓线所在位置的拉伸比为大于 1 : 1 至 20 : 1。

27. 权利要求 25 或 26 的方法,其中所述挤出出的薄基材通过如下方法形成:

喂入芳香族液晶聚合物和填料颗粒并将其挤出成连续的片材或薄膜;

压延所述连续的片材或薄膜;并

将所述连续的片材或薄膜切成单独的片材或薄膜。

28. 权利要求 25 或 26 的方法,其中所述三维产品通过如下方法成型:
加热薄基材;以及
将加热后的薄基材放入真空模具,并将所述基材成型为三维产品。

29. 权利要求 25 或 26 的方法,其中所述三维产品通过如下方法成型:
加热薄基材;并
将聚合物片材吹塑为三维产品。

30. 一种生产聚合物制品的方法,包括:

挤出含有与填料颗粒组合的芳香族液晶聚合物的聚合物组合物,所述填料颗粒在所述组合物中的存在量为 20 重量%至 60 重量%,所述芳香族液晶聚合物的结晶热为 3.3J/g 至 4.5J/g,该结晶热是根据 ISO 试验 No. 11357 测定的,所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度为 80Pa·s 至 300Pa·s,该熔体粘度根据 ASTM 试验 No. 1238-70 在比由差示扫描量热法测定的熔点高 20℃的温度和在 1000s⁻¹的剪切速率下测定,所述芳香族液晶聚合物还具有 300℃至 400℃的熔点,该熔点是 根据 ISO 试验 No. 11357 测定的差示扫描量热法峰值熔融温度,将所述聚合物组合物挤出为厚度小于 7mm 的薄膜或片材;

压延挤出片材或薄膜;以及
将挤出片材或薄膜切成单独的制品。

31. 根据权利要求 18-30 中任一项的方法生产的三维产品。

由包含液晶聚合物的挤出片材形成的复合聚合物制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求申请日为 2010 年 7 月 23 日的序列号为 61/367,175 的美国临时专利申请的优先权,其以其整体并入本文作为参考。

背景技术

[0003] 许多烘烤食品,例如面包卷、饼干、比萨等,是在炊具或烘烤用具例如烤盘上烤的。所述烘烤用具可以是平的,例如烤盘,或可以是成型的,例如包含圆顶部分或空腔的烘烤用具。通常情况下,上述烘烤用具具有与表面积相关地比较小的厚度。许多上述烘烤用具产品的尺寸例如可以是 600mm×400mm、600mm×800mm 或例如 800mm×1000mm。

[0004] 传统的炊具和烘烤用具产品由金属制成。例如铝、铜、铸铁和不锈钢都已经用来生产上述产品。例如,金属炊具是结实的,并耐破裂并且导热很好。

[0005] 然而,食品有粘在金属表面上的倾向。为了解决这个问题,现代的金属烹锅和烤锅经常用物质涂覆以使食物粘到器皿表面的可能性最小化。过去已经使用的涂层包括聚四氟乙烯 (PTFE) 或有机硅。例如,这样的材料不仅已经用来涂覆商品和消费品,而且用于许多工业设置中,例如工业面包厂和其它食品加工厂。虽然这些涂层可以提供不粘性能,但不幸的是所述涂层随着时间推移有破裂、剥落和降解的倾向,这需要对金属炊具和烘烤用具进行更换或定期重涂。另外,最近,生产聚四氟乙烯的工艺由于用于生产该产品的各组分相关的可能的健康危害受到详细审查。

[0006] 除了上述之外,金属烘烤用具往往比较重并可能腐蚀化。另外,当操作时,金属烘烤用具产生很大的噪音。而且,当操作不当或当掉落时,金属板也可能弯曲。

[0007] 过去,本领域技术人员已经研究了使用非金属材料来制造炊具和烘烤用具产品。例如,美国专利 No. 4,626,557 和美国专利 No. 5,132,336 描述了可以被制成在传统热烤箱和微波炉中都能重复使用的永久性烤箱器皿的各种塑料组合物,所述文献并入本文作为参考。该塑料材料由全芳香族聚酯树脂组成,所述全芳香族聚酯树脂固有地具有良好的抗粘性能,其可容易地从其所接触的食品上脱离。其它描述了使用液晶聚合物生产烘烤用具和炊具的专利申请和专利描述在美国专利申请公开 No. 2006/0014876、美国专利申请公开 No. 2005/0199133、美国专利 No. 7,540,394、美国专利 No. 6,942,120、美国专利 No. 5,141,985、美国专利 No. 4,922,811 和美国专利 No. 4,741,955,其也全部并入本文作为参考。

[0008] 虽然通过由芳香族液晶聚合物构造炊具和烘烤用具可以获得各种优点和益处,但是仍然存在各种缺陷。例如,过去,含有芳香族液晶聚合物的炊具通过注塑工艺形成。虽然注塑是生产某些炊具产品的有效方式,但注塑一般对于生产与厚度相关地具有大表面积的炊具产品是不令人满意的。例如,由于加工速度,注塑大面积的平面结构可能导致成型部件内的张力。例如,当使用注塑填充大且相对薄壁的模具时,需要高的注射压力,其不可避免地导致产生高残余应力,其可能导致部件翘曲或气泡的形成。过去,已经尝试通过使用模具上的多个注射点来降低应力。但是,使用多个注射点导致产生了接缝,其形成了所得产品中

的薄弱点。

[0009] 就这一点而言,本公开内容涉及生产三维产品的改进方法。如将在下文更详细地描述的那样,本公开内容的方法特别适用于生产表面是大的平面并且厚度相对小的三维产品。

发明内容

[0010] 概述

[0011] 本公开内容一般性地涉及由含有芳香族液晶聚合物的复合材料生产三维产品的方法。如与使用注塑而一步形成制品相对地,本公开内容的三维产品是分步形成的,第一步是挤出芳香族液晶聚合物而形成基材。例如,所述基材可以包括片材、薄膜或管材。一旦形成,所述基材就随后使用热成型技术或吹塑技术成型成三维产品。

[0012] 例如,在一个实施方案中,可以通过将挤出的薄基材热成型或吹塑成具有至少一个轮廓线的三维产品来生产成型的聚合物制品。所述薄基材包含与填料颗粒组合的芳香族液晶聚合物。所述填料颗粒可以以约 20 重量%至约 60 重量%的量存在于薄基材中。

[0013] 在一个实施方案中,可以将芳香族液晶聚合物和填料颗粒配混物混合物加热并挤出成连续的片材或薄膜来形成薄基材。如本文中所示,片材是指厚度大于 500 微米的平面基材,而薄膜的厚度为小于或等于 500 微米。在形成连续的片材或薄膜后不久,为了提高厚度均匀性,随后压延所述片材或薄膜。在一个实施方案中,压延后的片材或薄膜可以具有小于约 5mm 的厚度,例如小于约 2mm。可以在满足片材厚度的变化不超过 1 或 2 微米的条件下压延所述片材。

[0014] 许多芳香族液晶聚合物不能用于上述方法中。例如,液晶聚合物通常在比较快的速率下固化和 / 或结晶。因此,所述材料通常不利于挤出成薄膜或片材并随后压延而材料不形成气泡、撕裂或断裂。当尝试热成型或吹塑由液晶聚合物制成的经济挤出片材或薄膜时,也遇到类似的问题。

[0015] 就这一点而言,本发明人发现用于本公开内容的方法中的芳香族液晶聚合物应当具有各种特性和性能。例如,在一个实施方案中,所述芳香族液晶聚合物具有比较高的分子量。例如,在一个实施方案中,所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度大于 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如大于约 $80\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如大于约 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如大于约 $150\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度也可以小于约 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如小于约 $275\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如小于约 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。更具体地,所述芳香族液晶聚合物的熔体粘度可以是约 $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如约 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $275\text{Pa}\cdot\text{s}$,例如约 $150\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。如本文中所示,芳香族液晶聚合物的熔体粘度根据 ASTM 试验 No. 1238-70 在比由 DSC 测定的熔点高 20°C 和在 1000s^{-1} 的剪切速率下测定。

[0016] 除了具有比较高的分子量之外,所述芳香族液晶聚合物也可以具有比较高的结晶热。例如,所述芳香族液晶聚合物的结晶热可以大于约 3.3J/g ,例如大于约 3.5J/g ,例如大于约 3.7J/g 。所述芳香族液晶聚合物的结晶热一般可小于约 5.0,例如小于约 4.5,例如小于约 4.2。在某些实施方案中,所述液晶聚合物的结晶热可以是约 3.3J/g 至约 4.5J/g ,例如约 3.5J/g 至约 4.2J/g 。如本文所用,结晶热是根据 ISO 试验 No. 11357 测定的。另外,所述芳香族液晶聚合物的熔化热也可以大于约 3.5J/g ,例如大于约 4.0J/g 。所述芳香族液晶聚合物的熔化热一般可以小于约 7.0J/g ,例如小于约 6.5J/g ,例如小于约 5.0J/g 。在某些

实施方案中,所述熔化热可以是约 3.5J/g 至约 6.5J/g。例如,在一个实施方案中,所述聚合物的熔化热可以是约 4.0J/g 至约 5.0J/g。

[0017] 芳香族液晶聚合物和填料颗粒混合物的熔体粘度也应当比较高。例如,在一个实施方案中,所述混合物的熔体粘度可以大于约 80Pa·s,例如大于约 100Pa·s,例如大于约 130Pa·s。在一个实施方案中,所述熔体粘度一般可小于约 300Pa·s,例如小于约 250Pa·s。例如,所述混合物的熔体粘度可以是约 80Pa·s 至约 250Pa·s。所述填料颗粒可以包含各种不同的材料,包括玻璃纤维、玻璃粉末、玻璃薄片、云母、硅灰石、碳酸钙、硅石和粘土。在一个特定的实施方案中,所述填料颗粒包含滑石颗粒。一般而言,所述填料颗粒的平均粒子尺寸小于约 10 微米,例如小于约 7 微米。在一个实施方案中,所述填料颗粒的纵横比可以是约 10 : 1 至约 50 : 1。

[0018] 除了具有比较高的熔体粘度之外,所述芳香族液晶聚合物也可以具有比较高的熔点。例如,所述芳香族液晶聚合物的熔点可以大于约 300℃,例如大于约 330℃。所述芳香族液晶聚合物的熔点一般可以小于约 450℃,例如小于约 400℃,例如小于约 370℃。例如,在一个特定的实施方案中,所述芳香族液晶聚合物的熔点是约 300℃至约 400℃,例如约 350℃至 370℃。如本文中所示,所述芳香族液晶聚合物的熔点是按照 ISO 试验 No. 11357 测定的差示扫描量热法 (DSC) 峰值熔融温度。在 DSC 程序下,使用在 TA Q2000 仪器上进行的 DSC 测量,如 ISO 标准 10350 中所规定在每分钟 20℃的速率下加热和冷却样品。

[0019] 如上所述,一旦形成经挤出的薄基材,就热成型或吹塑基材而生产三维产品。例如,在一个实施方案中,将所述经挤出的薄基材加热至足以使芳香族液晶聚合物变形或拉伸的温度。例如,在一个实施方案中,可以将薄基材加热至高于玻璃化转变温度但低于所述聚合物熔点的温度。例如,在一个特定的实施方案中,将经挤出的薄基材加热至高于所述聚合物的玻璃化转变温度约 100℃至约 200℃的温度。所述片材可以使用任何合适的加热装置加热。例如,所述加热装置可包含烘箱、电阻加热器或红外线加热器。在一个实施方案中,一旦加热聚合物片材,就将所述片材喂入到真空拉伸 / 成型工艺中而生产三维产品。在一个另选的实施方案中,将加热后的基材吹塑成三维产品。

[0020] 本公开内容的方法特别适用于形成比较薄的平面产品。在一个特定的实施方案中,该方法可以用来生产炊具产品。所述炊具产品可以包含例如烤盘。但是,应当理解的是,除了炊具之外,本公开内容的方法还可以用来生产任何合适的制品或部件。例如,本公开内容的方法可以用来生产汽车部件、航空器部件、电路板等。

[0021] 当如上所述挤出、热成型或吹塑产品时,过量的复合材料可以生产为边角料或其它废料,其在工艺过程中累积。特别有有利的是,该回收材料可以再研磨并喂入到生产所述挤出聚合物片材的工艺中。实际上,在一个实施方案中,所述挤出聚合物片材可以包含最多约 50% 的再研磨复合材料。

[0022] 下文将更详细地讨论本公开内容的其它特征和方面。

附图说明

[0023] 在说明书的其余部分,包括参考附图,更具体地阐述了本发明的全面和充分公开的公开内容,包括对本领域技术人员而言本发明的最佳实施方式,所述附图中:

[0024] 图 1 是根据本公开内容制成的炊具托盘的一种实施方案的平面图;

[0025] 图 2 是图 1 中例示的炊具托盘的侧视图；

[0026] 图 3 是根据本公开内容制成的炊具托盘的另选的实施方案；

[0027] 图 4 是根据本公开内容形成挤出出的聚合物片材的工艺的一种实施方案的侧视图；以及

[0028] 图 5 是根据本公开内容的热成型工艺的一种实施方案的侧视图。

[0029] 本说明书和附图中的附图标记的重复使用意在代表本发明的相同或相似的特征或元素。

[0030] 详述

[0031] 本领域技术人员应理解的是，本公开内容仅是对示例性实施方案的描述，而不意于对本发明更宽的方面进行限制。

[0032] 一般性地，本公开内容涉及由含有芳香族液晶聚合物与填料颗粒的复合聚合物组合物生产三维产品的方法。本公开内容的方法特别适用于生产厚度比较小且表面积比较大的产品，例如炊具托盘。这种产品非常难以使用注塑技术生产而不会出现产品含有大量缺陷的情况。如上所述，注塑表面积比较大的薄壁制品需要高注射压力，其可能导致翘曲、断裂、应力破裂等。

[0033] 根据本公开内容，将特殊选择的芳香族液晶聚合物与填料颗粒配混并首先挤出成薄基材。然后将薄基材热成型或吹塑成三维产品。特殊选择的芳香族液晶聚合物允许生产具有优异的表面特性和均匀的厚度的产品。

[0034] 虽然本公开内容的复合材料和方法可以用来生产任何合适的三维产品，但本公开内容特别适用于生产烹调产品，例如炊具和烘烤用具。例如，聚合物组合物一旦模塑成型为所需的形状就能够经受住非常高的温度，包括用于食品加工的任何烤箱环境。除了经受住高温外，所述聚合物组合物也能够从高温向低温过渡以及从低温向高温过渡而不会导致品质下降或在其它情况下发生由于应力造成的降解。所述聚合物组合物也具有好的硬度、耐划伤性、冲击强度和落下强度并具有高拉伸强度和挠曲强度。所述聚合物组合物还具有比较高的在载荷下的变形温度 (DTUL) 和热老化性能。所述聚合物组合物还不仅是耐化学性的，而且是格外惰性的。例如，所述组合物能够暴露在用来制备食品和用于清洗的许多化学品中的任意一种中而不会降解，同时保持耐应力开裂。而且，所述组合物是 FDA 法规遵从性的，并且在加热时不会放出任何挥发性组分，并且不具有任何可提取的成分。

[0035] 除了以上性能，聚合物组合物也具有很大的固有抗粘或脱离性能。因此，当模塑成型为烹调产品时，不需要在产品上施加单独的涂层来防止产品粘到食品上。以这种方式，可以在根据本公开内容的炊具或烘烤用具上制备许多烘烤商品，而无需在烘烤前在平底锅上涂油，从而提供了更卫生的操作环境。所述组合物还大大降低或消除了轧制金属平底锅的角落中捕获的食物或油脂的共同流出 (issue)，因为固体半径角落可以容易地结合入炊具中。

[0036] 可以根据本公开内容制造的烹调产品根据特定的应用可以显著地改变。例如，本公开内容的聚合物组合物可以用来生产烘烤用具、炊具和可用于食品加工设备的任何合适的部件。它也提供当代颜色谱。

[0037] 仅为了示例性目的，图 1-3 中例示了可以根据本公开内容制造的各种不同的炊具产品。例如，图 1 和 2 例示了一般的烹调平底锅或托盘 10 的一个实施方案。如所示，托盘

10 包括由多个壁 14、16、18 和 20 围绕的底部表面 12。所述底部表面 12 被配置以接收用于制备和 / 或供应的食品。

[0038] 如图 1 和 2 所示,在该实施方案中,托盘 10 由唇缘或法兰 22 围绕。法兰 22 可以具有任意的所需形状和 / 或长度,其在制备食物的过程中和 / 或当托盘是热的时候辅助固定所述托盘。

[0039] 参考图 2,例示了烹调托盘 10 的侧视图。如图所示,侧壁 16 形成了一个过渡到底部表面 12 的轮廓。

[0040] 如在下文将更详细描述的那样,本公开内容特别适用于生产大表面积的比较薄的产品。就这一点而言,如图 1 和 2 所示的烹调托盘 10 可以具有至少 24 英寸的长度。例如,在一个实施方案中,烹调托盘 10 的尺寸可以是 32 英寸 × 24 英寸。

[0041] 参考图 3,显示了根据本公开内容制得的炊具产品的一个另选实施方案。在该实施方案中,所述炊具包含烤饼锅 50。所述烤饼锅 50 含有多个用于烘烤各种食品的型腔 52,例如松饼或杯形糕饼。如所示,每个型腔 52 包括由环形壁 56 围绕的底部表面 54。烤饼锅 50 可以具有与烹调托盘 10 类似的总体尺寸。

[0042] 除了图 1-3 中例示的炊具产品之外,应当理解的是,根据本公开内容可以制得任何合适的炊具或烘烤用具产品。例如,根据本公开内容可以制得的其它产品包括蛋糕烤盘、烙馅饼平锅、烹调托盘、小圆面包盘、面包盘等。还应当理解的是,本公开内容的产品不限于炊具和烘烤用具产品。本公开内容的方法可以用来生产各种其它不同类型的三维产品。这种可以根据本公开内容制得的其它产品包括汽车部件,例如发动机罩,航空器部件,电路板等。

[0043] 为了根据本公开内容生产三维产品,将芳香族液晶聚合物与填料颗粒组合并挤出为薄基材,例如片材。该聚合物片材随后热成型或吹塑成产品,例如图 1-3 例示的那些。选择芳香族液晶聚合物使得所述聚合物具有允许根据本公开内容挤出和模塑成型而不会产生撕裂、断裂、应力破裂、气泡等的固化速率和 / 或结晶速率。就这一点而言,本发明人发现,该方法采用具有一定性能的芳香族液晶聚合物效果最好。

[0044] 例如,在一个实施方案中,芳香族液晶聚合物具有比较高的熔体粘度和 / 或分子量。例如,芳香族液晶聚合物的熔体粘度可以大于约 50Pa · s,例如大于约 80Pa · s,例如大于约 100Pa · s,例如大于约 150Pa · s。芳香族液晶聚合物的熔体粘度一般可以小于约 300Pa · s,例如小于约 275Pa · s,例如小于约 250Pa · s。更具体地,芳香族液晶聚合物的熔体粘度可以为约 80Pa · s 至约 300Pa · s,例如约 100Pa · s 至约 275Pa · s。例如,在一个特别的实施方案中,芳香族液晶聚合物的熔体粘度为约 150Pa · s 至约 250Pa · s。

[0045] 当与填料颗粒组合时,所得混合物也应当具有比较高的熔体粘度。例如,在一个实施方案中,当在 $1000s^{-1}$ 和高于 DSC 熔点 $20^{\circ}C$ 的条件下测量时,所得混合物的熔体粘度可以大于约 80Pa · s。例如,在一个实施方案中,混合物的熔体粘度可以大于约 100Pa · s,例如大于约 120Pa · s。例如,混合物的熔体粘度可以为约 80Pa · s 至约 250Pa · s。

[0046] 芳香族液晶聚合物也可以具有比较高的熔点。例如,芳香族液晶聚合物的熔点可以大于约 $300^{\circ}C$,例如大于约 $330^{\circ}C$ 。例如,在一个实施方案中,芳香族液晶聚合物的熔点可以为 $350^{\circ}C$ 至约 $370^{\circ}C$ 。

[0047] 在一个实施方案中,芳香族液晶聚合物可以具有比较高的结晶热。例如,芳香族液

晶聚合物的结晶热可以大于约 3.3J/g,例如大于约 3.5J/g。芳香族液晶聚合物的结晶热一般可以小于约 6.5J/g,例如小于约 5.0J/g,例如小于约 4.5J/g。例如,在一个特定的实施方案中,芳香族液晶聚合物的结晶热可以为约 3.5J/g 至约 4.5J/g。另外,芳香族液晶聚合物也可以具有大于约 3.5J/g,例如约 3.5J/g 至约 6.5J/g 的熔化热。

[0048] 为了达到所需的性能,芳香族液晶聚合物可以使用不同的工艺技术由各种不同的单体形成。

[0049] 本发明中使用的液晶聚酯,包括聚酯酰胺,包含化学计量的衍生自芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸、二氧基结构单元和 / 或芳香族胺或羟胺的结构单元。

[0050] 合适的结构单元衍生自芳香族羟基羧酸,其选自对羟基苯甲酸、4-羟基-4'-联苯基羧酸、2-羟基-6-萘甲酸、2-羟基-5-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、2-羟基-3-萘甲酸、4'-羟苯基-4-苯甲酸、3'-羟苯基-4-苯甲酸、4'-羟苯基-3-苯甲酸,及其烷基、烷氧基、芳基和卤素取代物。这些结构单元中的一种或多种可以包括在液晶聚酯中。

[0051] 合适的结构单元衍生自芳香族二羧酸,其选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、二苯醚-4,4'-二羧酸、1,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-二羧基联苯、双(4-羧苯基)醚、双(4-羧苯基)丁烷、双(4-羧苯基)乙烷、双(3-羧苯基)醚和双(3-羧苯基)乙烷,及其烷基、烷氧基、芳基和卤素取代物。这些结构单元中的一种或多种可以包括在液晶聚酯中。优选衍生自间苯二甲酸或二苯醚-4,4'-二羧酸的结构单元。

[0052] 合适的结构单元衍生自芳香族二氧基化合物,其选自对苯二酚、间苯二酚、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯、3,3'-二羟基联苯、3,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基联苯醚和双(4-羟苯基)乙烷,及其烷基、烷氧基、芳基和卤素取代物。可以包括这些结构单元中的一种或多种。其中,优选对苯二酚、4,4'-二羟基联苯和 2,6-二羟基萘。

[0053] 合适的衍生自芳香族二胺或羟胺的结构单元包括衍生自 3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、1,4-苯二胺和 1,3-苯二胺的那些。这些结构单元中的一种或多种类型可以优选与芳香族二氧基化合物组合包括在液晶聚酯中。衍生自 4-氨基苯酚的结构单元由于其反应性而是优选的。

[0054] 液晶聚酯和聚酯酰胺的制造在商业规模上是众所周知的。将芳香族羟基羧酸和芳香族二醇(和 / 或羟基芳香族胺)的酯衍生物连同芳香族二酸一起加入反应器并将其加热以开始缩聚反应。

[0055] 另选地,已知将芳香族羟基羧酸、芳香族二醇(和 / 或羟基芳香族胺)和芳香族二酸连同乙酸酐和所需的缩聚催化剂一起加入反应器,加热反应器以引起反应物的羟基和 / 或氨基的乙酰化,除去由乙酰化产生的乙酸,升高反应器温度以开始缩聚反应,并使反应进行到所需的聚合物熔体粘度。

[0056] 类似地,已知通过以下方法生产具有衍生自羟基苯甲酸和羟基萘甲酸的单元的聚合物:将芳香族羟基羧酸反应物的酯衍生物加入反应容器中,在真空下加热反应物至乙酸从容器中蒸馏出的温度,随后在保持聚合物在熔体形态的同时升高反应温度,同时进行分步降压,直到达到所需的聚合物粘度,例如美国专利 No. 4,161,470 中教导的那样。

[0057] 用于本发明中的具有所需最小熔体粘度的液晶聚合物必须增长到足够的分子量。由于合适聚合物中的一些的熔点,其可能接近降解温度,因此方便的是,进行首先的熔融聚

合以形成固体粒料,并在第二步中在固态聚合条件下增长粒料分子量,例如通过在惰性气体吹扫几小时的足够时间下,在高于约 280°C 但低于熔点或粒料粘附温度下加热,以达到预先选择的熔体粘度终点。

[0058] 本文所用的优选的液晶聚酯包含下列 mol% 的基于下列单体的重复单元:50% 至 80% 的羟基苯甲酸、10% 至 25% 的芳香族二羧酸和 10% 至 25% 的芳香族二醇,或者芳香族二醇与羟基芳香族胺的组合。最优的芳香族液晶聚酯可以以 VECTRA TREX 901 等级购自 Ticona Polymers Inc。

[0059] 在一个实施方案中,芳香族液晶聚合物可以具有约 3.5J/g 至约 4.2J/g 的加热的结晶,在 1000s^{-1} 下的熔体粘度为约 $150\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$, 聚合物熔点为约 350°C 至约 375°C,在 1.8MPa 下的 DTUL 大于约 230°C,例如约 230°C 至约 300°C。

[0060] 根据本公开内容,将上文所述芳香族液晶聚合物与填料颗粒组合。填料颗粒可以是薄片、粉末、球、板状颗粒或纤维的形式。可以根据本公开内容使用的填料包括玻璃薄片、玻璃纤维、玻璃粉末、玻璃球、滑石、云母、硅灰石、碳酸钙、硅石、粘土、硫酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硅酸钙、硅酸铝及其混合物。可以使用的粘土包括高岭土或其它类似材料。优选的填料包括滑石和 / 或云母。填料颗粒可以是未经处理的或者可以是被涂覆的。例如,填料颗粒可以涂有金属例如铝、硅的氧化物,或氧化锆。另外,填料颗粒可以用有机酸,例如硬脂酸或月桂酸,或有机硅氧烷油处理。

[0061] 填料颗粒的平均粒子尺寸可以为约 0.01 微米至约 10 微米,例如约 3 微米至约 10 微米。例如,在一个特别的实施方案中,填料颗粒的尺寸小于 7 微米。

[0062] 在一个实施方案中,填料颗粒具有层状晶体结构。填料颗粒也可以具有约 3 至约 50,例如约 10 至约 40 的纵横比。填料颗粒也可以具有小于约 6%,例如小于约 3% 的在 1050°C 下的灼烧损失 (LOI),和小于约 0.4% 的湿含量。例如,可以选择湿含量低于约 0.2% 的滑石。

[0063] 填料颗粒可以以最多约 60 重量%的量与芳香族液晶聚合物组合。例如,填料颗粒的存在量可以为约 20 重量%至约 60 重量%,例如约 30 重量%至约 50 重量%。在一个实施方案中,用来形成三维产品的复合材料混合物基本上由填料颗粒和芳香族液晶聚合物组成,其中其它添加剂的存在量小于 2 重量%。就这一点而言,所得三维产品可以含有至少约 40 重量%的芳香族液晶聚合物,例如以约 40 重量%至约 80 重量%的量。

[0064] 在形成三维产品时,填料颗粒和芳香族液晶聚合物可以分开加入到挤出机中或者可以预配混在一起并以粒料形式加入到挤出机中。

[0065] 为了根据本公开内容生产三维产品,首先将芳香族液晶聚合物和填料颗粒挤出为薄基材,例如片材。例如,参考图 4,显示了生产聚合物片材的方法的一个实施方案。如所例示,将芳香族液晶聚合物和填料颗粒喂入到挤出机 110 中。如上所述,芳香族液晶聚合物和填料颗粒可以被喂入到挤出机中。在一个实施方案中,首先将芳香族液晶聚合物和填料颗粒配混在一起并然后喂入到挤出机中。将填料颗粒与液晶聚合物配混在本领域中是众所周知的。另选地,可以将填料颗粒和芳香族液晶聚合物分开喂入到挤出机中。当分开加入时,填料颗粒可以在聚合物的下游加入。

[0066] 挤出机 110 将芳香族液晶聚合物加热到足以使聚合物流动的温度并且还将聚合物与填料颗粒紧密地混合。在一个实施方案中,在挤出机中将芳香族液晶聚合物加热到一

定温度使得聚合物的挤出物温度处于聚合物的熔点或低于聚合物熔点约 20° 的范围内。挤出机 110 生产连续的聚合物片材 112。

[0067] 在芳香族液晶聚合物可能固化之前,将聚合物片材 112 喂入到压延设备 114 的辊隙中。如图 4 所示,在一个实施方案中,压延设备 114 可以包含形成辊隙的一对压延辊。为了生产具有均匀厚度的片材,通过压延设备 114 压延连续的聚合物片材 112。

[0068] 如上所述,包含在连续片材 112 内的芳香族液晶聚合物在进入压延辊隙 114 之前不应固化。如图 4 所示,一旦连续的聚合物片材 112 被压延,则将连续片材 112 切成单独的片材 118。可以使用任何合适的切割设备 116 将连续片材切成恰当尺寸的单独片材。

[0069] 与厚度相比,聚合物片材 118 一般具有比较大的表面积。例如,聚合物片材 118 的厚度一般可以小于约 10mm,例如小于约 5mm,例如小于约 2mm。在一个实施方案中,片材的厚度小于约 1.6mm,例如小于约 1.4mm。例如,聚合物片材 118 的厚度可以为约 0.4mm 至约 1.6mm。聚合物片材的一个面的表面积一般可以大于约 900cm²,例如大于约 2000cm²,例如大于约 4000cm²。例如,在一个实施方案中,聚合物片材的一个面的表面积可以为约 1000cm² 至约 6000cm²。

[0070] 一旦生产出聚合物片材 118,就可以随后将片材喂入到模塑成型工艺中用于形成三维制品。例如,在一个实施方案中,可以将片材热成型为产品。例如,参考图 5,例示了根据本公开内容的热成型方法的一个实施方案。

[0071] 图 5 中显示了聚合物片材 118 被喂入到成型工艺。但是,应当理解的是,图 4 和 5 可以结合在一起形成一个连续的工艺。

[0072] 参考图 5,首先将聚合物片材 118 喂入到加热装置 120 中。加热装置 120 将聚合物片材加热到足以导致聚合物变形或拉伸的温度。一般而言,可以使用任何合适的加热装置。例如,在一个实施方案中,加热装置 120 可以包含烘箱,例如对流烘箱。另选地,加热装置 120 可以包含电阻加热器。在另外又一个实施方案中,加热装置 120 可以包含红外线加热器。

[0073] 一旦在加热装置 120 中加热聚合物片材 118,该片材就随后被喂入到成型设备 122 中,在那里将片材模塑成型为产品。聚合物片材 118 的模塑成型应当发生在片材基本上固化和 / 或结晶之前。因此,芳香族液晶聚合物的性能不仅在生产聚合物片材 118 的过程中是重要的,而且在后续的模塑成型工艺过程中也是重要的。如果聚合物片材 118 太快固化和 / 或结晶,则聚合物可能在模塑成型过程中产生撕裂、断裂、气泡或在其它情况下在最终产品中形成缺陷。

[0074] 如图 5 所示,将聚合物片材 118 喂入到成型设备 122 中。在一个实施方案中,成型设备 122 包含真空模具。特别地,对片材施加吸取力,使该片材符合模具的轮廓线。最终,生产出经模塑成型的三维产品 124,例如烤盘。

[0075] 在成型过程中,至少在模具上轮廓线所在的位置拉伸聚合物片材 118。例如,在轮廓线的位置,拉伸比可以大于 1 : 1 至约 5 : 1。

[0076] 在一个另选的实施方案中,代替将聚合物片材 118 热成型为三维产品 124,也可以将聚合物片材吹塑。当吹塑时,成型设备 122 使用气体,例如空气或惰性气体,在足以导致聚合物片材呈现所需形状的压力下进行。因此,代替使用吸取力,吹塑使用气体压力。在吹塑过程中,聚合物片材可以被拉伸,从而进一步降低形成的产品的某些区域中的片材厚度。

拉伸比可以大于 1 : 1 至约 20 : 1。例如,在一个实施方案中,三维产品 124 可以具有厚度小于约 200 微米的区域,例如约 20 微米至约 100 微米。

[0077] 如上所述,可以根据本公开内容制得各种不同的产品。在一个实施方案中,产品可以具有与表面积相关地比较小的厚度。例如,表面积对厚度的比率可以大于 1000 : 1,例如大于 10,000 : 1,例如大于 100,000 : 1。

[0078] 图 4 中例示的挤出工艺和图 5 中例示的模塑成型工艺可能产生大量的边角料和其它废料。特别有优点的是,这些材料可以回收、研磨成小碎片并喂入到如图 4 所示的挤出机 110 中。实际上,根据本公开内容制得的三维产品可以包含数量为最多约 50 重量%的回收复合材料,例如约 10 重量%至约 30 重量%。

[0079] 特别有优点的是,根据本公开内容制得的三维产品具有很多有益的性能。例如,模塑成型的聚合物组合物的在载荷下的变形温度 (DTUL) 为至少约 230°C,例如约 230°C 至约 300°C。热变形温度定义为在载荷下标准测试杆变形规定距离的温度。它通常用来确定短期耐热性。如本文所用,DTUL 根据 ISO 试验 No. 75 确定。更特别地,本公开内容的聚合物组合物在 1.8MPa 下的 DTUL 通常大于约 255°C,例如大于约 265°C。例如,对许多应用而言,DTUL 可以是约 245°C 至约 300°C。

[0080] 根据本公开内容制得的聚合物组合物通常具有至少约 10kJ/m²的缺口 Izod 冲击,例如约 10kJ/m²至约 60kJ/m²。缺口 Izod 冲击试验可以根据 ISO 试验 No. 527 进行。

[0081] 还具有优点的是,所述聚合物组合物是抗气泡的。例如,聚合物组合物表现出至少约 280°C 的最小抗气泡性。为了测试抗气泡性,将 127×12.7×0.8mm 的测试杆在高于由 DSC 测定的聚合物树脂的峰值熔融温度 5°C 至 10°C 下模塑成型。10 个杆在给定温度下在热硅油中浸泡 3 分钟,随后移出,冷却到环境温度,然后检查可能形成的气泡或表面变形。测试温度以 10°C 增量增加直到在所述测试杆中的一个或多个上观察到气泡。给定材料的无气泡温度定义为所有 10 个测试杆都没有显示起泡迹象的最高温度。

[0082] 本公开内容的聚合物组合物也可以具有比较高的熔体弹性。例如,聚合物组合物的熔体弹性可以大于约 50,000Pa,例如大于约 75,000Pa,例如甚至大于约 100,000Pa。例如,熔体弹性可以为约 75,000Pa 至约 150,000Pa。熔体弹性使用 Ares 流变仪在 340°C 测量。

[0083] 除了上述之外,聚合物组合物的拉伸强度可以为约 100MPa 至约 150MPa,断裂应变可以为约 2.5% 至约 3%,拉伸模量可以为约 9000MPa 至约 15,000MPa,例如约 10,000MPa 至约 12,000MPa。聚合物组合物也可以具有大于约 125MPa,例如约 125MPa 至约 150MPa 的挠曲强度,并可以具有大于约 10,000MPa,例如约 10,000MPa 至约 15,000MPa 的挠曲模量。所有上述性能使用标准 ISO 测试在 23°C 测量。

[0084] 在不背离由所附权利要求中更具体阐明的本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员可以实践对本发明的这些和其它改进和变化。另外,应当理解的是,各实施方案的方面可以整体或部分互换。而且,本领域技术人员将意识到的是,前面的描述仅是示例的形式,而不是意在限制在这样所附权利要求中进一步描述的本发明。

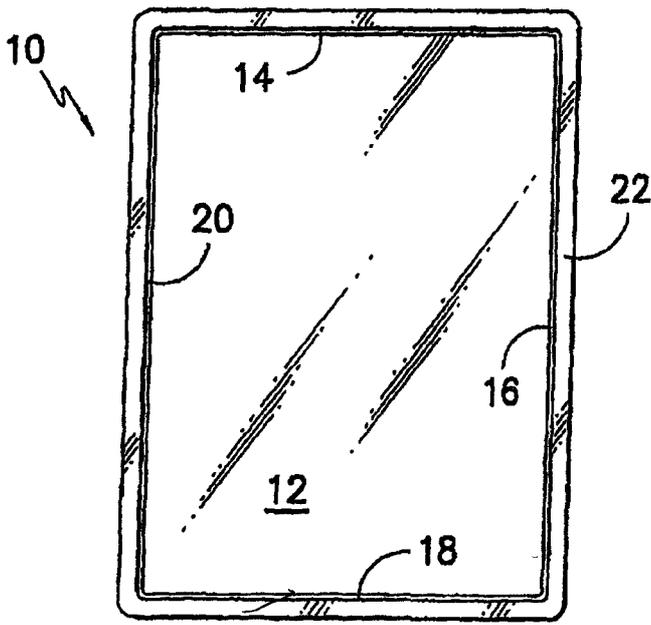


图 1

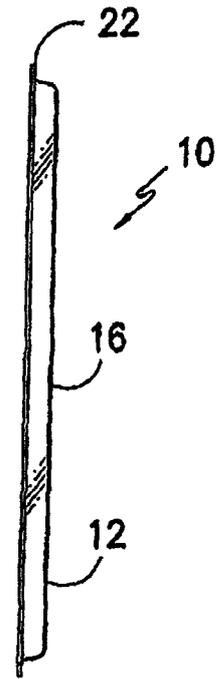


图 2

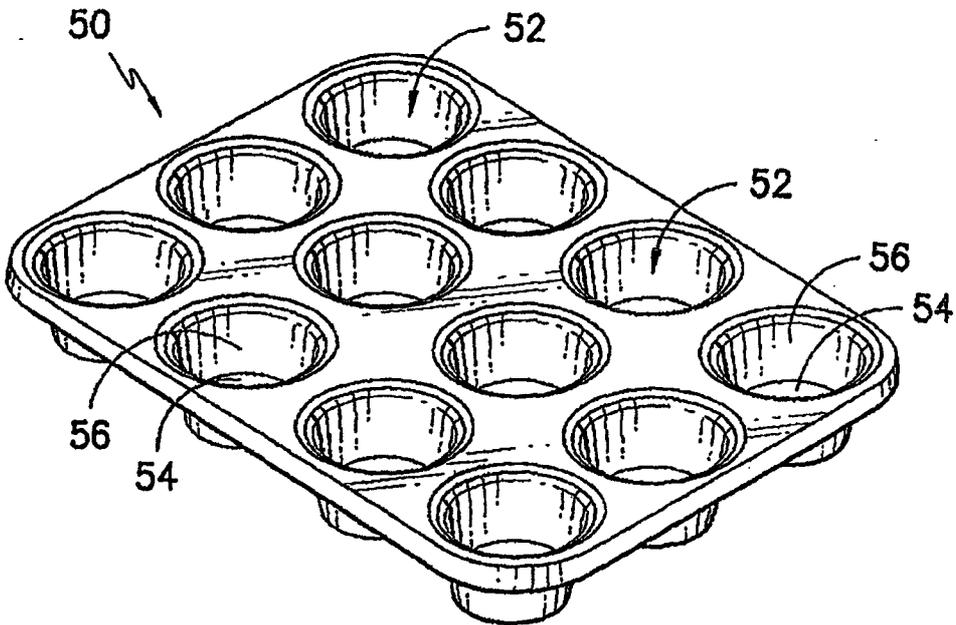


图 3

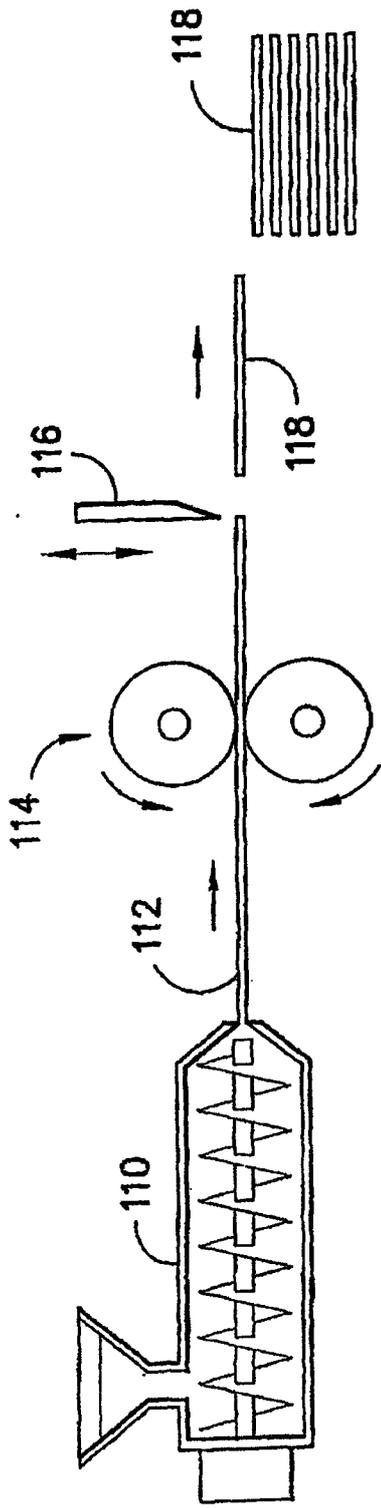


图 4

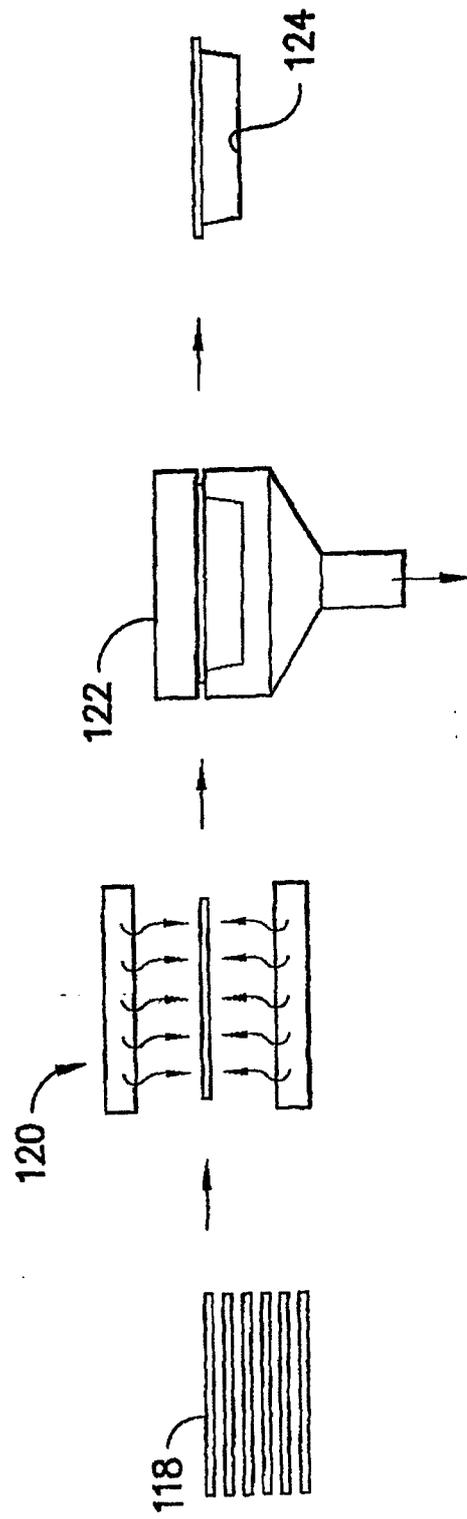


图 5