



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102642267 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201210036270. 9

(22) 申请日 2012. 02. 17

(30) 优先权数据

11154822. 8 2011. 02. 17 EP

(71) 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 R. 金策尔 A. 贝格 R. 普罗特

T. 克利马施

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 林森

(51) Int. Cl.

B29C 45/14 (2006. 01)

B29C 45/72 (2006. 01)

B29K 69/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

(54) 发明名称

用于塑料模制品局部收缩补偿的方法

(57) 摘要

本发明涉及生产塑料模制品的方法, 其中已经进行了局部收缩补偿, 和涉及通过这种方法所生产的塑料模制品。

1. 生产塑料模制品的方法,其中
 - A) 将塑料膜在一个面上用至少一种热塑性塑料进行背面注射,该塑料膜的一个或多个局部区域未进行背面注射,和
 - B) 冷却步骤 A) 中所获得的该塑料模制品,其特征在于
 - C) 然后再次加热步骤 B) 中所获得的该塑料模制品的至少那些未进行背面注射的区域。
2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于形成了步骤 A) 中所用的该塑料膜。
3. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,其特征在于步骤 A) 所用的该塑料膜是在一个面上印刷的。
4. 根据权利要求 1-3 中至少一项的方法,其特征在于在步骤 C) 中,将步骤 B) 中所获得的该塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域加热到在该区域中的至少某温度,该温度高于比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 低 70°C 的温度。
5. 根据权利要求 1-4 中至少一项的方法,其特征在于在步骤 C) 中,将步骤 B) 中所获得的塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域加热到在该区域中的至少某温度,该温度在比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 低 50°C 到比该玻璃化转变温度 T_g 高 50°C 的范围内。
6. 根据权利要求 1-5 中至少一项的方法,其特征在于将步骤 B) 中所获得的该塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域在所述温度下加热小于 20 秒,优选小于 15 秒,特别优选小于 10 秒。
7. 根据权利要求 1-6 中至少一项的方法,其特征在于该塑料膜的厚度是 $50\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$,优选 $75\ \mu\text{m}$ - $400\ \mu\text{m}$,特别优选 $100\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求 1-7 中至少一项的方法,其特征在于该塑料膜包含至少一种聚碳酸酯或者共聚碳酸酯。
9. 根据权利要求 1-8 中至少一项的方法,其特征在于该热塑性塑料包含至少一种聚碳酸酯或者共聚碳酸酯,聚丙烯酸酯或者共聚聚丙烯酸酯,聚(甲基)丙烯酸酯或共聚(甲基)丙烯酸酯或者丙烯腈-苯乙烯共聚物 (ABS)。
10. 根据权利要求 1-9 中至少一项的方法,其特征在于该塑料膜至少在没有进行背面注射的区域中的局部区域中是透明的或者半透明的。
11. 根据权利要求 1-10 中至少一项的方法,其特征在于在步骤 A) 中,该塑料膜没有进行背面注射的区域覆盖以一个或多个压模或者滑块。
12. 根据权利要求 1-11 中至少一项的方法,其特征在于该塑料膜没有进行背面注射的局部区域完全被该塑料模的背面注射的局部区域所包围。
13. 根据权利要求 1-12 中至少一项的方法,其特征在于在步骤 A) 中,该塑料膜的多个非相邻的局部区域是未进行背面注射的,并且该塑料膜没有进行背面注射的局部区域被该塑料膜的背面注射的局部区域所完全包围。
14. 根据权利要求 1-13 中至少一项的方法,其特征在于步骤 A) 中的该背面-注射是通过窗口技术来进行的。
15. 塑料模制品,其可通过根据权利要求 1-14 中至少一项的方法来获得。

用于塑料模制品局部收缩补偿的方法

[0001] 本发明涉及生产塑料模制品的方法,在其中已经进行了局部收缩补偿,和涉及通过这种方法所生产的塑料模制品。

[0002] 在部件的生产中(在其中在最终的部件中局部的透明度是令人期望的,例如诸如在汽车领域的操作控制台中,其操作按钮通过局部背光而是用户可见的),现有技术是任选印刷的塑料膜是通过窗口技术,用热塑性塑料来背面注射(back-injected)的。通过注塑方法用热塑性塑料来背面注射塑料膜的方法被称作插膜模塑(film insert moulding)(FIM)。所谓的窗口技术提供了覆盖随后用压模(dies)或者滑块(sliders)来背光(back-lit)的区域的可能性,因此使得它们没有热塑性塑料。

[0003] 但是,这种方法的问题在于在通过注塑方法的热塑性塑料加工中,部件在冷却时收缩,但是所述膜没有同时在未进行背面注射的区域中收缩。结果,在那些区域中发生凸起或者凹陷,其导致了所述部件表面的明显不平坦。

[0004] 迄今为止,这个问题已经通过用玻璃纤维填充用于背面-注射的热塑性塑料而得以缓解,因为由此降低了塑料的收缩,或者通过使用非常厚的膜来防止形成凸起或者凹陷而得以缓解。但是,迄今为止还不能通过所述两种可能性中的任何一种来完全消除所述的问题,而不在最终使用方面同时引起另外的问题。使用玻璃纤维作为附加的填料不仅涉及到附加的材料成本和设备方面额外的支出,而且还导致了在该填充的塑料组合物的加工过程中提高的工具磨损。另外,凸起或者凹陷的形成在许多情况中通过这种手段得以减少,但是不能完全避免。以及对于更大的箔厚度来说涉及附加的材料成本,使用更厚的塑料膜降低了其透光率,特别是当所述膜还另外进行了印刷时更是如此,并且需要更强光源用于足够的背面透光。另外,所述部件没有进行背面注射的区域处于应力下,其涉及到在这些区域中发生裂纹或者破裂的风险。

[0005] 因此,这里需要提供生产部件的方法,在其中在最终的部件中局部透明度是期望的,其不表现出上述的缺点。

[0006] 本发明的目标因此是发现这样的生产部件的方法,在其中在最终的部件中局部透明度是期望的。特别地,避免了最终部件中形成凸起或者凹陷,而不必承担另外的材料成本。另外,所述部件在待背光区域中的光透射率是尽可能高的,以使得甚至在使用弱的、节能光源时也能够背光。

[0007] 令人惊讶的,这个目标已经通过生产塑料模制品的方法来实现了,在其中任选印刷的塑料膜是用热塑性塑料在它的表面部分上进行背面注射的,并且在冷却之后,通过至少部分加热来进行后收缩(after-shrinkage)。

[0008] 本发明所以提供生产塑料模制品的方法,其中

A) 将塑料膜在一个面上用至少一种热塑性塑料进行背面注射,该塑料膜的一个或多个局部区域未进行背面注射,和

B) 冷却步骤 A) 中所获得的塑料模制品,
其特征在于

C) 然后再次加热步骤 B) 中所获得的塑料模制品的至少那些未进行背面注射的区域。

[0009] 未进行背面注射的区域中的凸起或者凹陷可以通过本发明的方法来完全除去。本发明的方法不需要另外的填料来降低热塑性塑料的收缩和提供使用具有良好透光率的薄塑料膜的可能性,该薄塑料膜可以是甚至用弱光源来背光的。本发明方法另外的优点是此外,所述部件的没有进行背面注射的区域不是处于应力下的,这样不存在与在那些区域中裂纹或者破裂的有关风险。

[0010] 步骤 A) 所用的塑料膜可以在一个或者两个面上用着色剂或者颜料来印刷或者着色。优选步骤 A) 所用的塑料膜是在一个面上印刷的。在步骤 A) 中使用在一个面上印刷的塑料膜的情况中,可以用热塑性塑料在印刷面上或者非印刷面上进行背面注射。在印刷面上进行背面注射的情况中,热稳定的印刷油墨,例如 WO-A 2009/138217 中描述的油墨,特别适于印刷。

[0011] 在本发明方法优选的实施方案中,成形了步骤 A) 中所用的塑料膜。该成形可以通过本领域技术人员已知的方法来在可能的印刷之前或者之后来进行,但是优选在可能的印刷之后进行。能够提及的可能的成形方法的例子是机械成形,液压成形和高压成形 (HPF) 方法。高压成形方法 (其描述在例如 WO-A2009/043539 或者 EP-A371425 中) 是优选的。

[0012] 在步骤 C) 中,将步骤 B) 所获得的塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域加热到至少某温度,在该温度下,通过冷却,能够实现没有进行背面注射的区域中该塑料膜的收缩和 / 或缩小。优选在步骤 C) 中,将步骤 B) 中所获得的塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域加热到在该区域中至少某温度,该温度高于比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 低 70°C 的温度,优选加热到在该区域中至少某温度,该温度高于比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 低 50°C 的温度,也就是说,至少大于该塑料膜的塑料材料的 T_g 减去 70°C 的温度 (至少在区域中的温度 $>T_g-70^\circ\text{C}$), 优选至少大于该塑料膜的塑料材料的 T_g 减去 50°C 的温度 (至少在区域中的温度 $>T_g-50^\circ\text{C}$)。在优选的实施方案中,在步骤 C) 中,将在步骤 B) 中所获得的塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域加热到至少某温度,该温度在从比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 低 50°C 到比该玻璃化转变温度 T_g 高 50°C 的范围内。优选的,步骤 C) 中的加热进行到至少某温度,该温度从比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 低 40°C 到比该玻璃化转变温度 T_g 高 40°C 的范围内。在本发明优选的实施方案中,步骤 C) 中的加热进行到至少某温度,该温度在从比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 低 10°C 到比该玻璃化转变温度 T_g 高 40°C 的范围内。最特别优选的,加热进行到至少某温度,该温度比在以上指定范围内该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 高,该以上指定范围高于该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 。最特别优选给出的是比该塑料膜的塑料材料的玻璃化转变温度 T_g 高出达到 50°C , 优选高出达到 40°C 的温度。在该塑料膜包含至少一种聚碳酸酯或者共聚碳酸酯的情况中,在步骤 C) 中将没有进行背面注射的区域加热到优选至少高于 60°C , 特别优选高于 70°C , 最特别优选高于 100°C 的温度。

[0013] 玻璃化转变温度 T_g 是依靠差示扫描量热法 (DSC), 根据标准 ISO113557-2, 以 $10\text{K}/\text{min}$ 的加热速率来测量的, 并且将 T_g 定义为中点温度 (切线法)。

[0014] 将步骤 B) 所获得的塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域在步骤 C) 中加热所达到的温度可以例如通过市售的红外照像机来测量, 优选用于不接触温度测量的市售红外线照像机。这里适于该目的是例如来自 Bartec Messtechnik und Sensorik 的

相应的红外照像机,例如诸如来自 Bartec Messtechnik und Sensorik 的线高温计(line pyrometer)或者来自 Dias Infrared GmbH 的红外线照像机。

[0015] 优选将步骤 B) 中所获得的塑料模制品的至少那些没有进行背面注射的区域在步骤 C) 中在所述的温度下加热小于 60s, 优选小于 20s, 特别优选小于 15s, 最特别优选小于 10s。尽可能短的时间是令人期望的和有利的, 尤其出于加工效率和考虑到塑料原料的温度负荷的原因。但是, 也可以将步骤 B) 所获得的塑料模制品的没有进行背面注射的区域在所述温度下加热更长的时间。

[0016] 步骤 C) 中的加热可以通过任何合适形式的供热来进行。加热可以在没有进行背面注射的区域和周围的区域中或者在该部件的整个表面上部分地进行。上述选项之间的任何期望的可能性也是可能的。加热可以在注塑工具内部和注塑工具外部中进行。在注塑工具内部, 通过例如陶瓷加热元件来供热是可行的。在注塑工具外部, 通过例如红外辐射器或者热空气来供热是可行的。

[0017] 在步骤 C) 中再次加热之后, 将所获得的塑料模制品冷却。冷却优选进行到低于 50°C, 特别优选低于 40°C, 最特别优选低于 30°C 的温度。

[0018] 步骤 A) 中所用的塑料膜优选的厚度是 50 μm-500 μm, 特别优选 75 μm-400 μm, 最特别优选 100 μm-300 μm。

[0019] 步骤 A) 中所用的塑料膜优选是含有一种或多种热塑性塑料的塑料膜, 特别优选其基本组成为一种或多种热塑性塑料和常规的塑料添加剂的塑料膜。

[0020] 用于该塑料膜的合适的热塑性塑料和用于背面注射的热塑性塑料彼此独立地是选自下面的热塑性塑料: 烯属不饱和单体的聚合物和 / 或双官能反应性化合物的缩聚产物。

[0021] 特别合适的热塑性塑料是基于二酚的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯, 聚-或者共聚-丙烯酸酯和聚-或者共聚-甲基丙烯酸酯, 例如诸如和优选地, 聚甲基丙烯酸甲酯, 与苯乙烯的聚合物或者共聚物, 例如诸如和优选地, 透明的聚苯乙烯, 聚苯乙烯丙烯腈 (SAN) 或者丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS), 透明的热塑性聚氨酯, 以及聚烯烃, 例如诸如和优选地, 透明的聚丙烯型或者基于环烯烃的聚烯烃 (例如 TOPAS[®], Hoechst), 对苯二甲酸的聚合或者共聚-缩合产物, 例如诸如和优选地, 聚-或者共聚-对苯二甲酸乙二醇酯 (PET 或者 CoPET), 二元醇改性的 PET (PETG) 或者聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT 或者 CoPBT) 或者上述的那些的混合物。

[0022] 最特别优选给出的是聚碳酸酯或者共聚碳酸酯, 特别是平均分子量 M_w 为 500-100000, 优选 10000-80000, 特别优选 15000-40000 的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯, 或者含有至少一种这样的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯的共混物。优选还进一步给出的是上述聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与对苯二甲酸的至少一种聚合-或者共聚-缩合产物, 特别是至少一种分子量为 M_w 10000-200000, 优选 26000-120000 的该对苯二甲酸的聚-或者共聚-缩合产物的共混物。在本发明特别优选的实施方案中, 该共混物是聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯的共混物。这样的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯的共混物可以优选是这样的共混物, 其含有 1-90wt% 的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯和 99-10wt% 的聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯, 优选含有 1-90wt% 的聚碳酸酯和 99-10wt% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯, 总量是 100wt%。特别优选的, 该聚碳酸

酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯的共混物可以是这样的共混物,其含有 20-85wt% 的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯和 80-15wt% 的聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯,优选含有 20-85wt% 的聚碳酸酯和 80-15wt% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯,总量是 100wt%。最特别优选的,该聚碳酸酯或者共聚碳酸酯与聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯的共混物可以是这样的共混物,其含有 35-80wt% 的聚碳酸酯或者共聚碳酸酯和 65-20wt% 的聚-或者共聚-对苯二甲酸丁二醇酯,优选含有 35-80wt% 的聚碳酸酯和 65-20wt% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯,总量是 100wt%。

[0023] 在优选的实施方案中,芳族聚碳酸酯或者共聚碳酸酯特别适于作为聚碳酸酯或者共聚碳酸酯。

[0024] 在已知的方式中,该聚碳酸酯或者共聚碳酸酯可以是线性的或者支化的。

[0025] 这些聚碳酸酯的制备可以以已知的方式,由二酚,碳酸衍生物,任选的链终止剂和任选的支化剂来进行的。制备聚碳酸酯的细节大约 40 年来在许多的专利文献中已经述及。作为例子,在这里仅仅提及 Schnell,“Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Polymer Reviews, 第 9 卷, Interscience Publishers, 纽约, 伦敦, 悉尼 1964, 提及 D. Freitag U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, “Polycarbonates”, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 卷第二版, 1988, 第 648-718 页和最后提及 Dres. U. Grigo, K. Kirchner 和 P. R. Müller “Polycarbonate”, Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Cellulose ester, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1992, 第 117-299 页。

[0026] 合适的二酚可以例如是通式 (I) 的二羟基芳基化合物



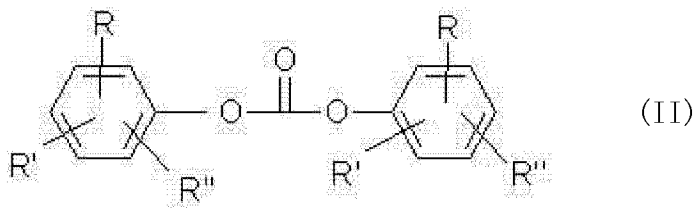
其中 Z 是具有 6-34 个碳原子的芳基,其可以包含一种或多种任选取代的芳核和脂肪族或者环脂族基团或者烷基芳基或者杂原子作为桥联成员。

[0027] 特别优选的二羟基芳基化合物是间苯二酚, 4, 4'-二羟基二苯基, 双-(4-羟基苯基)-二苯基-甲烷, 1, 1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷, 双-(4-羟基苯基)-1-(1-萘基)-乙烷, 双-(4-羟基苯基)-1-(2-萘基)-乙烷, 2, 2-双-(4-羟基苯基)-丙烷, 2, 2-双-(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷, 1, 1-双-(4-羟基苯基)-环己烷, 1, 1-双-(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-环己烷, 1, 1-双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基-环己烷, 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-3-二异丙基-苯和 1, 1'-双-(4-羟基苯基)-4-二异丙基-苯。

[0028] 最特别优选的二羟基芳基化合物是 4, 4'-二羟基二苯基, 2, 2-双-(4-羟基苯基)-丙烷和 1, 1-双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基-环己烷。

[0029] 最特别优选的共聚碳酸酯可以使用 1, 1-双-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基-环己烷和 2, 2-双-(4-羟基苯基)-丙烷来制备。

[0030] 合适的碳酸衍生物可以例如是通式 (II) 的碳酸二芳酯



其中

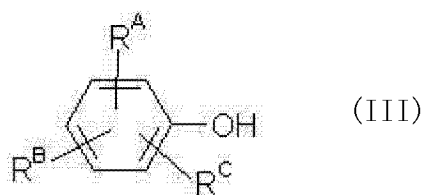
R、R' 和 R'', 其可以相同或者不同, 彼此独立地表示氢, 线性或者支化的 C₁-C₃₄- 烷基, C₇-C₃₄- 烷基芳基或者 C₆-C₃₄- 芳基, R 另外还可以表示 -COO-R''', 其中 R''' 表示氢, 线性的或者支化的 C₁-C₃₄- 烷基, C₇-C₃₄- 烷基芳基或者 C₆-C₃₄- 芳基。

[0031] 特别优选的二芳基化合物是碳酸二苯酯, 4-叔丁基苯基-苯基碳酸酯, 二-(4-叔-丁基苯基)碳酸酯, 联苯-4-基-苯基碳酸酯, 二-(联苯-4-基)碳酸酯, 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基-苯基碳酸酯, 二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]碳酸酯和二-(水杨酸甲酯)碳酸酯。

[0032] 碳酸二苯酯是最特别优选的。

[0033] 可以使用一种碳酸二芳酯和不同的碳酸二芳酯。

[0034] 为了控制或者改变端基, 另外还可以例如使用链终止剂, 一种或多种单羟基芳基化合物, 其没有用于制备所用的碳酸二芳酯。这样的化合物可以是通式 (III) 的这些



其中

R^A 表示线性或者支化的 C₁-C₃₄- 烷基, C₇-C₃₄- 烷基芳基, C₆-C₃₄- 芳基或者 -COO-R^D, 其中 R^D 表示氢, 线性或者支化的 C₁-C₃₄- 烷基, C₇-C₃₄- 烷基芳基或者 C₆-C₃₄- 芳基, 和

R^B, R^C, 其可以相同或者不同, 彼此独立地表示氢, 线性或者支化的 C₁-C₃₄- 烷基, C₇-C₃₄- 烷基芳基或者 C₆-C₃₄- 芳基。

[0035] 优选给出的是 4-叔丁基酚, 4-异辛基酚和 3-十五烷基酚。

[0036] 合适的支化剂可以是具有 3 个或者更多个官能团的化合物, 优选具有 3 个或者更多个羟基的那些。

[0037] 优选的支化剂是 3, 3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2, 3-二氢吡啶和 1, 1, 1-三-(4-羟基苯基)-乙烷。

[0038] 在本发明优选的实施方案中, 合适的对苯二酸的聚合-或者共聚-缩合产物是聚对苯二甲酸亚烷基酯。合适的聚对苯二甲酸亚烷基酯例如是芳族二羧酸或者其反应性衍生物(例如二甲基酯或者酸酐)与脂肪族、环脂族或者芳脂族二醇的反应产物和这些反应产物的混合物。

[0039] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过已知的方法, 由对苯二酸(或者其反应性衍生物)和具有 2-10 个碳原子的脂肪族或者环脂族的二醇反应来制备(Kunststoff-Handbuch, 第 VIII 卷, 第 695 页及以下, Karl-Hanser-Verlag, Munich 1973)。

[0040] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯包含基于二羧酸组分至少 80mol%, 优选 90mol% 的对苯二酸基团, 和基于二醇组分至少 80mol%, 优选至少 90mol% 的乙二醇和/或 1, 4-丁二醇基团。

[0041] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以包含除了对苯二酸基团之外的, 达到 20mol% 的具有 8-14 个碳原子的其他芳族二羧酸的基团或者具有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸的基团, 例如诸如邻苯二酸, 间苯二酸, 萘-2, 6-二羧酸, 4, 4'-二苯基二羧酸, 琥珀酸, 己二

酸,癸二酸,壬二酸,环己烷二乙酸的基团。

[0042] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以包含除了乙二醇和 / 或 1,4- 丁二醇基团之外的,达到 20mol% 的具有 3-12 个碳原子的其他脂肪族二醇或者具有 6-21 个碳原子的环脂族二醇基团,例如 1,3- 丙二醇,2- 乙基 -1,3- 丙二醇,新戊二醇,1,5- 戊二醇,1,6- 己二醇,环己烷 -1,4- 二甲醇,3- 甲基 -2,4- 戊二醇,2- 甲基 -2,4- 戊二醇,2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇和 2- 乙基 -1,6- 己二醇,2,2- 二乙基 -1,3- 丙二醇,2,5- 己二醇,1,4- 二 -([β]- 羟基乙氧基) - 苯,2,2- 双 -(4- 羟基环己基) - 丙烷,2,4- 二羟基 -1,1,3,3- 四甲基 - 环丁烷,2,2- 双 -(3-[β]- 羟基乙氧基苯基) - 丙烷和 2,2- 双 -(4- 羟基丙氧基苯基) - 丙烷的基团 (参见 DE-OS2407674, 2407776, 2715932) 。

[0043] 该聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过引入相对少量的三 - 或者四 - 羟基醇或者三 - 或者四 - 元羧酸来支化,例如如 DE-OS1900270 和 US-PS3692744 中所述。优选的支化剂的例子是均苯三酸,偏苯三酸,三羟甲基 - 乙烷和三羟甲基 - 丙烷和季戊四醇。

[0044] 优选使用基于酸成分不大于 1mol% 的支化剂。

[0045] 特别优选给出的是这样的聚对苯二甲酸亚烷基酯,其仅仅由对苯二甲酸和其反应性衍生物 (例如其二烷基酯) 与乙二醇和 / 或 1,4- 丁二醇来制备,以及这样的聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0046] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯还是共聚酯,其由至少两种上述酸组分和 / 或由至少两种上述醇分来制备 ; 特别优选的共聚酯是聚对苯二甲酸 (乙二醇酯 /1,4- 丁二醇酯) 。

[0047] 优选用作组分的该聚对苯二甲酸亚烷基酯优选的特性粘度是大约 0.4-1.5 dl/g, 优选 0.5-1.3 dl/g, 在每种情况中在 25°C 下的苯酚 / 邻二氯苯 (1 :1 重量份) 中测量。

[0048] 在本发明方法优选的实施方案中,该塑料膜包含至少一种聚碳酸酯或者共聚碳酸酯。

[0049] 在本发明方法优选的实施方案中,该热塑性塑料包含至少一种聚碳酸酯或者共聚碳酸酯,聚丙烯酸酯或者共聚聚丙烯酸酯,聚 (甲基) 丙烯酸酯或者共聚 (甲基) 丙烯酸酯或者丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS) 。

[0050] 该塑料膜没有进行背面注射的区域优选在步骤 A) 中覆盖以一个或多个压模或者滑块,以使得该塑料膜的一个或多个局部区域不是背面注射的。

[0051] 在本发明方法的优选的实施方案中,在背面注射之后,该塑料膜没有进行背面注射的局部区域完全被该塑料膜的背面注射的局部区域所包围。在本发明方法特别优选的实施方案中,在步骤 A) 中该塑料膜的多个不相邻的局部区域没有进行背面注射,并且在背面注射之后,该塑料膜没有进行背面注射的局部区域完全被该塑料膜的背面注射的局部区域所包围。

[0052] 步骤 A) 中的背面注射优选是通过窗口技术来进行的。该窗口技术是本领域技术人员已知的,其中在步骤 A) 中,该塑料膜没有进行背面注射的区域覆盖以一个或多个压模或者滑块,使得该塑料膜的一个或多个局部区域是没有背面注射的。

[0053] 塑料膜的背面注射是通过本领域技术人员已知的方法来进行的。例如,可以将用于此目的塑料膜置于开放注射模具的第一半个中,然后该工具可以通过将该模具的第二半个施加到给第一半个上来闭合,使得所述膜和该模具的第二半个之间形成腔室 (间隙,中空空间),然后通过将该热塑性塑料引入到所述腔室中来用热塑性塑料背面注射该模

具中的该塑料膜。用于覆盖所述的没有进行背面注射的区域的压模或者滑块由此可以优选固定到所述模具的第二半个上,并且当闭合该模具时覆盖保持空闲的(free)区域。

[0054] 在步骤 A) 中使用在一个面上印刷的塑料膜的情况中,其可以置于模具的该第一个半个中,且该印刷面朝向模具的壁或者该印刷面背朝着模具的壁。

[0055] 在背面注射之后,在步骤 B) 中部分或者完全冷却之后,打开该模具。步骤 C) 然后可以在模具打开之后,在该两个该半个模具之一中进行。可选择的,还可以在步骤 B) 中在冷却之后从模具中移除该塑料模制品,并且在模具外进行步骤 C)。该塑料模制品还可以在实现了所需完全冷却之前从模具中移除,并且可以在模具外完成冷却。这种程序会具有优点,例如在本发明的一些实施方案中,在步骤 A) 中获得的模制品的充分收缩在步骤 A) 中不能实现,或者在步骤 B) 中不能用残余的模具温度来足够快地实现。

[0056] 在步骤 C) 中再次加热之前,步骤 A) 中所获得的该塑料模制品在步骤 B) 中的冷却优选在一定的温度下进行,在该温度下会发生在步骤 A) 中所获得的塑料模制品的完全收缩和 / 或缩小。在步骤 C) 中再次加热之前,在步骤 A) 中所获得的该塑料模制品在步骤 B) 中的冷却优选在低于 60°C,特别优选低于 50°C,最特别优选低于 40°C 的温度下进行。另外优选的是,在步骤 C) 的再次加热之前,步骤 A) 中所获得的该塑料模制品在步骤 B) 中没有进行过冷,也就是说,没有冷却到低于 0°C 的温度,优选没有冷却到低于 10°C 的温度。在优选的实施方案中,在步骤 C) 的再次加热之前,步骤 A) 中所获得的该塑料模制品在步骤 B) 中的冷却进行到室温,室温在本发明的上下文中被理解为是 15-25°C,特别是 23°C 的温度。

[0057] 在没有进行背面注射的区域中,优选该塑料膜的至少局部区域是透明的或者半透明的,也就是说,透光的,以允许在那些透明的或者半透明的区域中背光。该塑料膜在没有进行背面注射的区域的至少局部区域中对于可见光波长范围内的光来说可以是 100% 透光的;优选该塑料膜在没有进行背面注射的区域的至少局部区域中是半透明的。在本发明上下文中,半透明度被理解为可见光波长范围内的光的透射率大于 20% 和小于 100%,优选大于 50% 和小于 100%,特别优选大于 70% 和小于 100%。可见光波长范围的光处于 380-780nm 的波长范围内。透光率可以使用具有扩散 /8° 几何(diffuse/8° geometry) 的 Hunter UltraScanPRO 来测量。

[0058] 但是,该塑料膜也可以在没有进行背面注射的区域的至少局部区域中既不是透明的也不是半透明的,以使得运行元件例如电容开关(capacitive switches) 或者机械开关是可进入的(accessible)。

[0059] 本发明进一步提供一种通过本发明的方法获得的塑料模制品。

[0060] 通过本发明的方法生产的塑料模制品适用于例如电子装置,家用装置,移动电话,计算机,例如诸如用于计算机键盘,用于车辆内饰(vehicle interiors),例如诸如小客车内饰和用于飞机或者火车内饰等。通过本发明的方法生产的塑料模制品能够在这样的应用中例如作为运行元件使用,该运行元件甚至在黑暗中通过背光而是用户可获得的。

[0061] 图 1-5 以示例性的形式描述了通过窗口技术的形式来生产本发明的塑料模制品。

[0062] 图 1 表示了塑料膜 (2),其置于打开的注塑模具的半个模具 (1) 中。将用于覆盖没有进行背面注射的区域的压模 (4) 固定到该第二半个模具 (3) 上。

[0063] 图 2 表示了闭合的注塑模具,其含有塑料膜 (2) 和压模 (4),该压模 (4) 固定到该第二半个模具 (3) 上覆盖该塑料膜 (2) 的没有进行背面注射的朝着该模具内部的区域。

[0064] 图 3 表示了闭合的注塑模具,其中该塑料膜 (2) 已经在没有被压模 (4) 覆盖的区域中用热塑性塑料 (5) 进行了背面注射。

[0065] 图 4 表示了打开的注塑模具,塑料模制品 (6) 在冷却后从该模具中移除。

[0066] 图 5 表示了冷却后从该注塑模具中移除的塑料模制品 (6) 的切断 (cut-out) (7),其中没有进行背面注射的区域中的凸起是可见的 (参见 (a))。图 5 另外表示了这种凸起是如何通过本发明的加热来除去的 (参见 (b)) 和在没有进行背面注射的区域中实现平坦的表面 (参见 (c))。

[0067] 用于说明本发明的实施例是作为举例的,而不解释为限制性的。

实施例

[0068] 将具有不同厚度 150 μm , 175 μm 和 200 μm 的三种聚碳酸酯膜 (Makrofol[®] DE) (玻璃化转变温度 T_g :145 $^{\circ}\text{C}$) 和层厚度为 375 μm 的聚碳酸酯 / 聚对苯二甲酸丁二醇酯共混物的膜 (Bayfol[®] CR) (玻璃化转变温度 T_g :125 $^{\circ}\text{C}$) 预先用丝网印刷油墨进行印刷。将 Noriphan[®] HTR 用作该丝网印刷油墨。

[0069] 玻璃化转变温度 T_g 在每种情况中是通过差示扫描量热法 (DSC), 根据标准 ISO113557-2, 以 10K/min 的加热速率, 在第二加热运行中测量的, 并且将 T_g 定义为中点温度 (切线法)。

[0070] 然后将该聚碳酸酯膜在注塑模具中用热塑性聚碳酸酯 (Makrolon[®]2405) 进行背面注射。该聚碳酸酯 / 聚对苯二甲酸丁二醇酯共混物膜是在注塑模具中用热塑性聚碳酸酯 / ABS 共混物 (Bayblend[®] T65) 来背面注射的。该测试是在 Arburg Allrounder570C 类型注塑机上进行的, 并且闭合力是 200t。为此目的, 使用壁厚 2.5mm 的片模 (sheet die), 其具有不同形状的孔 (一些圆孔直径为 10-30mm, 一些矩形和正方形孔的边长是 10-30mm)。熔体温度是 280 $^{\circ}\text{C}$ 和模具温度是 60 $^{\circ}\text{C}$ 。所测量的 Makrolon[®]2405 和 Bayblend[®] T65 的填充时间是大约 2.8 秒。为了使得所述膜的特定区域保持没有背面注射的塑料材料, 使用了窗口技术方法。为此目的, 通过闭合模具, 压模在正好保持空闲的那些区域覆盖所述的膜。因此, 在背面注射过程中, 成功的防止了塑料熔体到达那些区域。在填充之后, 将该背面注射的模制品冷却到室温 (23 $^{\circ}\text{C}$)。在全部四种情况中 (膜厚度为 150 μm , 175 μm , 200 μm 的聚碳酸酯膜和膜厚度为 375 μm 的聚对苯二甲酸丁二醇酯共混物膜), 在所述膜没有进行背面注射的区域中形成了凸起。

[0071] 为了消除该凸起, 将所述模制品从模具中移除, 并且使用市售的红外陶瓷辐射器和可选择地使用热空气枪, 再次短时间加热所述膜没有用塑料材料背面注射的区域。该聚碳酸酯膜由此再次加热到 175 $^{\circ}\text{C}$ 的温度, 和该聚对苯二甲酸丁二醇酯膜加热到 155 $^{\circ}\text{C}$ 。该膜的温度是使用来自 Bartec Messtechnik und Sensorik 的市售的线高温计来测量的, 照像机距离膜表面的距离是 56 cm。

[0072] 在测试中, 加热时间在 0.5-5 秒的范围内变化。无论是使用低辐射器功率进行长加热时间) 还是使用高功率进行短加热时间, 对最终结果没有带来差别。所述部件在再次加热和冷却之后不再表现出凸起。

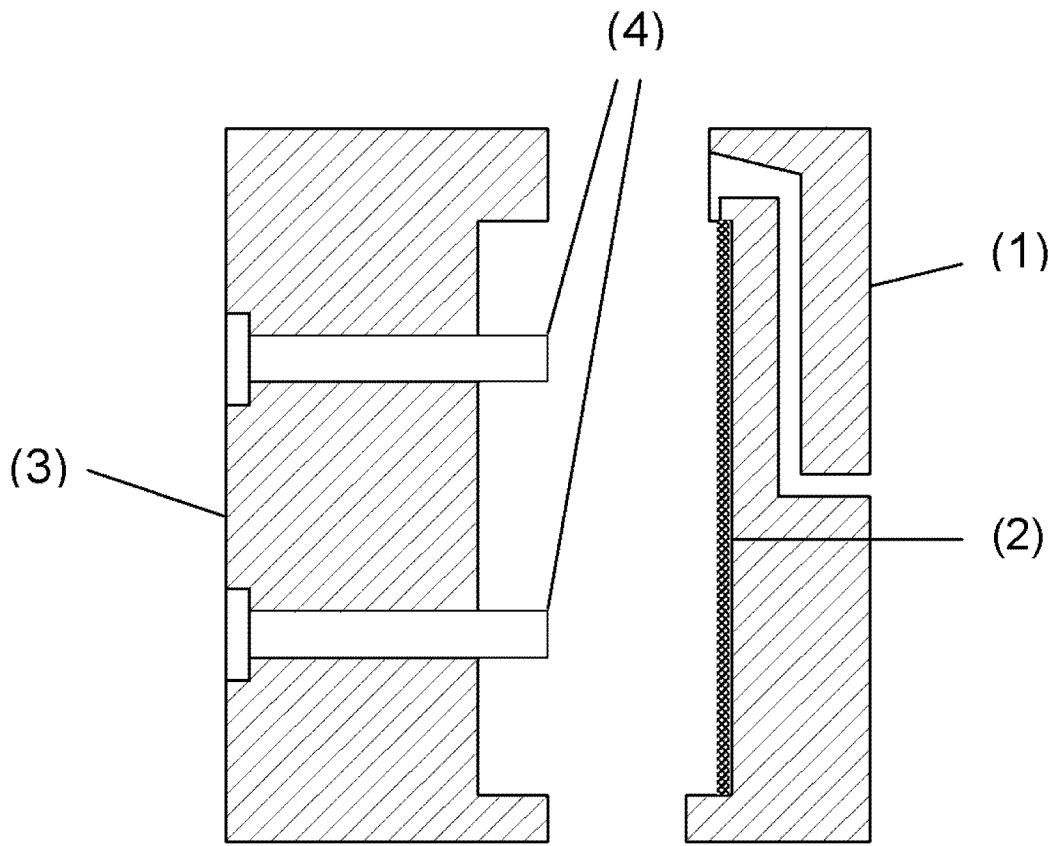


图 1

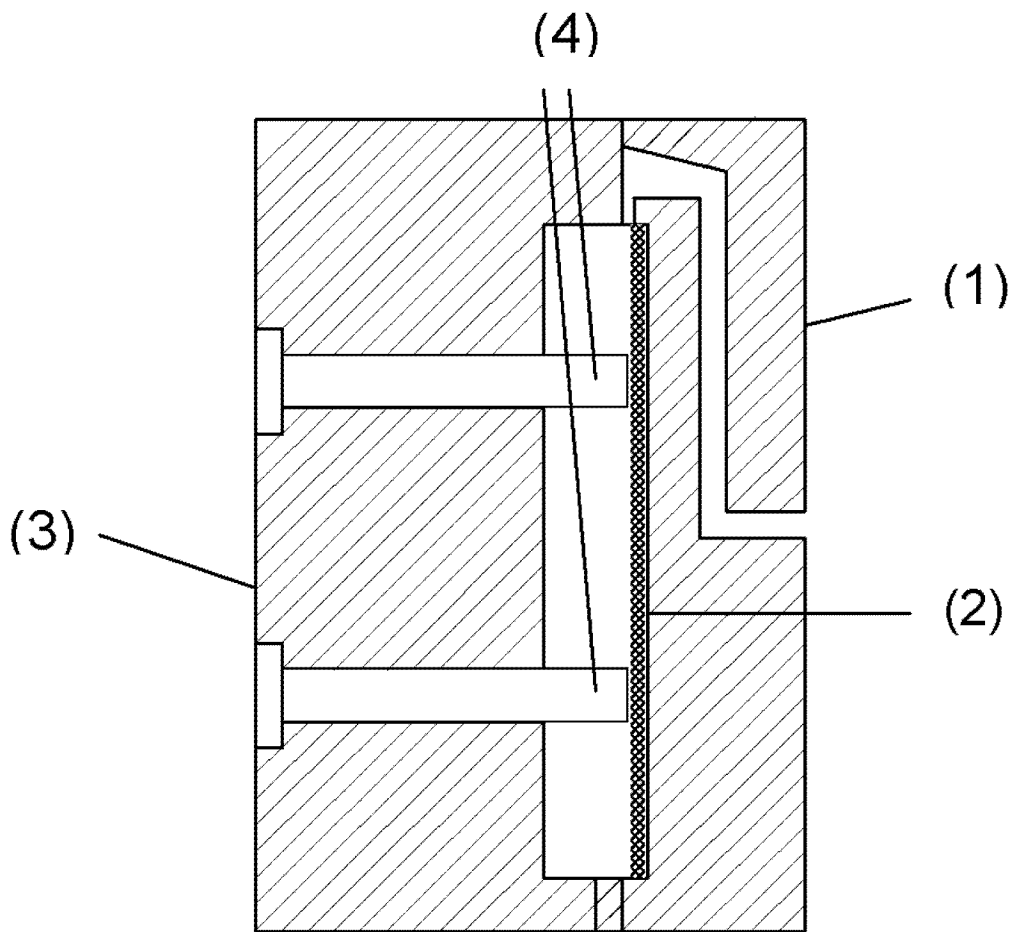


图 2

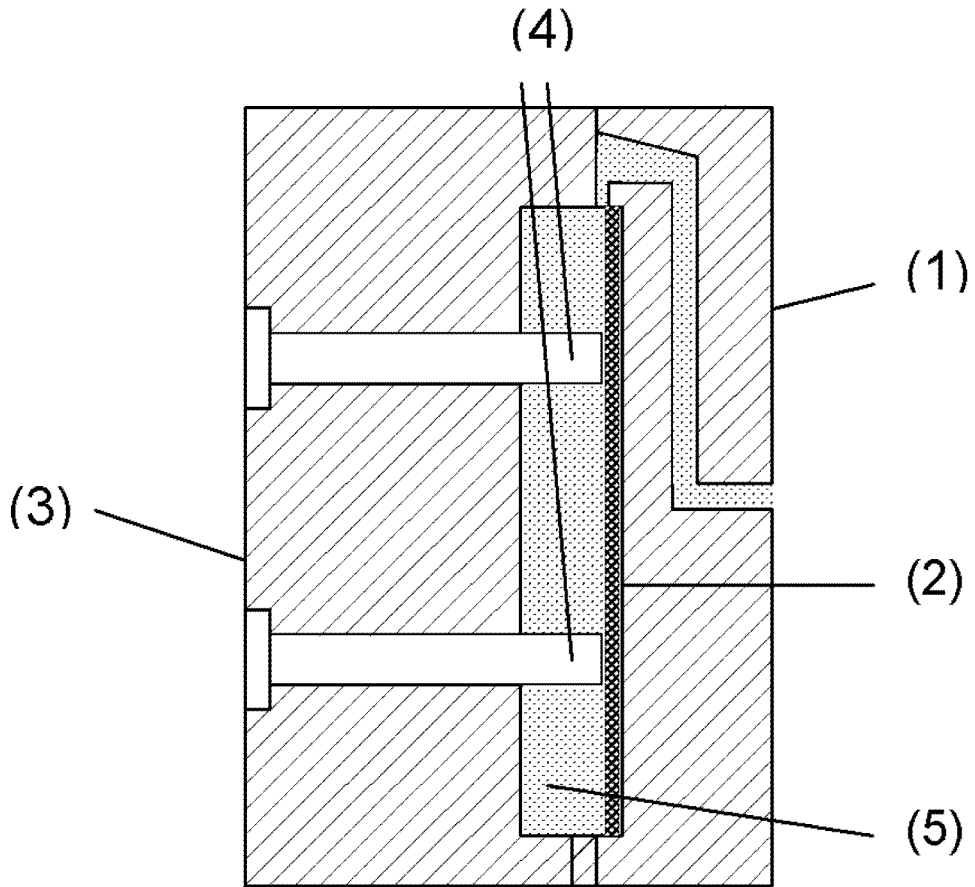


图 3

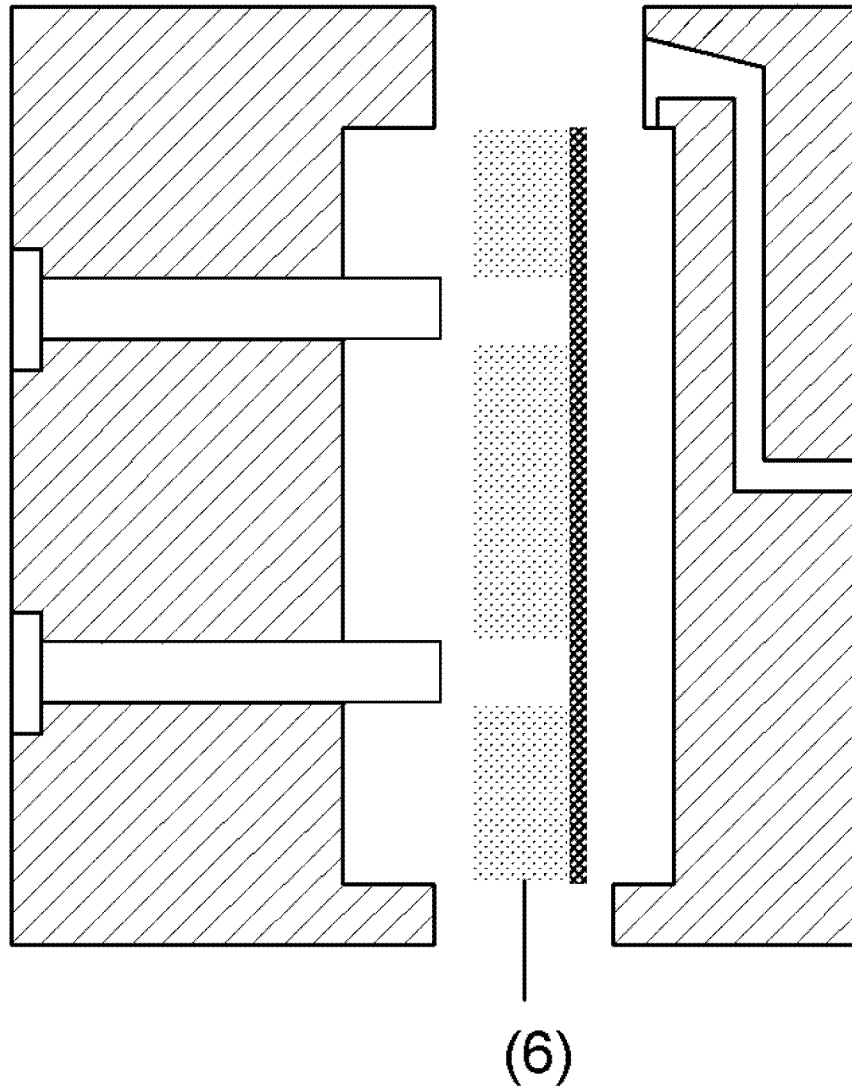


图 4

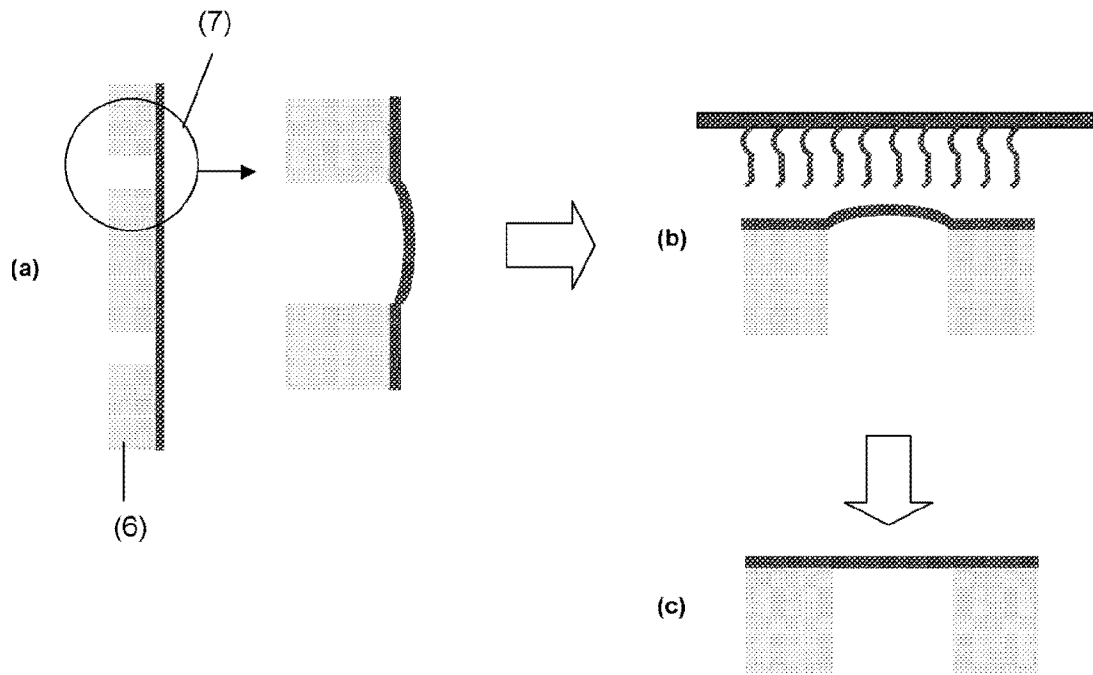


图 5