

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B29C 45/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806219.1

[45] 授权公告日 2007年1月17日

[11] 授权公告号 CN 1295066C

[22] 申请日 2002.3.6 [21] 申请号 02806219.1

[30] 优先权

[32] 2001.3.9 [33] FR [31] 01/03810

[86] 国际申请 PCT/FR2002/000802 2002.3.6

[87] 国际公布 WO2002/072330 法 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.9

[73] 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 R·本亚希亚 P·勒菲夫雷

[56] 参考文献

JP 61079612A 1986.4.23

WO 9965678 A 1999.12.23

EP 443727A 1991.8.28

EP 534185A 1993.3.31

WO 9903678A 1999.1.28

审查员 何文

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 段晓玲

权利要求书3页 说明书9页

[54] 发明名称

生产塑料玻璃制品的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种至少部分透明的并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的生产方法，其中在至少模具底部一部分模具中放具有相应形状的绝热薄板，然后往这个模具注入热塑性材料，该材料能与所述产品中的所述薄板联结。该方法的区别在于其底部有所述薄板的模具部分温度保持低于没有所述薄板时达到所要求光学质量所必需的温度。本发明还涉及如此得到的产品，其产品应用以及如此得到的汽车用的玻璃制品。

1、一种至少部分透明的并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的生产方法，其中在至少一部分模具底部放置具有相应形状的绝热薄板，然后往这个模具中注入热塑性材料，该材料能与所述产品中的所述薄板联结，其特征在于其底部有所述薄板的模具的部分，温度保持低于没有所述薄板时达到所要求光学质量所必需的温度。

2、根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述薄板的厚度是至少100微米。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于所述薄板的厚度是至少200微米,

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于所述薄板的厚度是至少250微米。

5、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述薄板的厚度是至多1000微米。

6. 根据权利要求5所述的方法，其特征在于所述薄板的厚度是至多850微米。

7. 根据权利要求5所述的方法，其特征在于所述薄板的厚度是至多750微米。

8、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于该薄板是单层的或多层的，包括一种或多种聚合物，所述聚合物选自：

聚碳酸酯、聚丙烯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯、聚乙烯基缩丁醛、环烯烃共聚物、聚碳酸酯/聚酯共聚物、和离聚物树脂中的单个或其混合物。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述的环烯烃共聚物为乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯共聚物，所述的离聚物树脂为用聚胺中和的乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。

10、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述的注入热塑性材料选自：

聚碳酸酯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲

酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯/聚酯共聚物、聚氨酯、环烯烃共聚物、和离聚物树脂中的单个或其混合物。

11. 根据权利要求10所述的方法，其中所述的环烯烃共聚物为乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯共聚物，所述离聚物树脂为用聚胺中和的乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。

12. 根据权利要求10所述的方法，其特征在于所述的注塑的热塑性材料是以聚碳酸酯为基础的，其特征还在于其底部有所述薄板部分的模具部分，温度保持在至多100°C。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中所述的模具部分的温度保持在至多80°C。

14. 根据权利要求12所述的方法，其中所述的模具部分的温度保持在至多65°C。

15. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述的 在必要时可预先热成型的薄板，在注入所述的热塑性材料之前，采用任何适当的方法把该薄板保持在模具底部。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中所述的“任何适当的方法”是吸气和/或吹气和/或通过静电作用。

17. 采用权利要求1—16中任一权利要求所述方法得到的至少部分透明的，并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的产品，其中在所述产品的透明部分注入所述的热塑性材料，其厚度是1-10毫米。

18. 根据权利要求17所述的产品，其特征在于注入所述的热塑性材料，达到在所述产品四周有硬化厚度余量和/或形成所述产品定位或固定用的凸起和/或带插入元件，用于电连接。

19. 根据权利要求18所述的产品，其中所述的凸起是支脚。

20. 根据权利要求18所述的产品，其中所述的元件是金属元件。

21. 根据权利要求17或18所述的产品,其特征在於所述的薄板支持抗划痕层。

22. 根据权利要求21所述的产品，其特征在于所述的薄板具有结合在抗划痕层中的疏水/疏油功能，或通过插入疏水/疏油层的支持塑性膜来接枝在抗划痕层上或覆盖抗划痕层。

23. 根据权利要求21所述的产品，其特征在于所述的薄板在其整个或部分

表面上包括装饰和/或掩蔽层。

24. 根据权利要求23所述的产品，其中所述的装饰和/或掩蔽层直接位于支持所述抗划痕层的所述薄板的构成层下面。

25. 根据权利要求21所述的产品，其特征在于所述的薄板包括一层或多层光学上选择性的层。

26. 根据权利要求21所述的产品，其特征在于所述的薄板包括组成梯度层或抗反射层叠。

27. 根据权利要求21所述的产品，其特征在于所述的薄板包括导电丝网。

28. 据权利要求17 或18所述的产品，其特征在于所述产品是汽车用的玻璃制品。

29. 根据权利要求17—27中任一权利要求所述产品在建筑物、家具、电器具、城市动产、陆地、海洋和空中运输工具中作为玻璃制品的应用。

生产塑料玻璃制品的方法

本发明涉及基本两维塑料产品的生产方法，该产品是几乎平的或者其形状或多或少复杂的和至少部分透明的，这些产品因其高光学质量而适合用作玻璃制品。

尽管玻璃在建筑物、家具、电器具(炉门等)、城市动产、运输车辆玻璃制品的大多数应用中是难以代替的，但人们仍考虑在这些应用的某些应用中使用基本上用透明塑料制成的替代品。

与玻璃相比，聚碳酸酯类这样一些塑料的好处尤其在于制得产品的形状更复杂，更千变万化，更加远离平面几何结构，并且可使产品可融合更多的功能。这种可能性特别是注塑法固有的。

当然应该注意保持玻璃制品的光学质量与所要求的机械性能。在这方面，这些塑料与玻璃不同之处在于高划伤性，因此迫使使用抗划痕涂料，还在于更低的刚度；这后一个特性需要通过形成加厚量(surépaisseurs)或应用金属插入物或等效物使其玻璃制品坚硬，但相反地该特性可使安装方式简化，特别在车身部分中安装情况下更是如此，其理由在于该玻璃制品可以变形，或在于可以很容易装备用于安装的呈金属图案等的四周插入物。

在本发明的范围内，特别系指采用下述一组操作所得到的塑料玻璃制品：

- 在聚碳酸酯膜或基本平的类似膜上形成任选地呈中间(intermédiaire)硬化状态的抗划痕涂层，
- 使这种膜热成型，同时任选地继续使该抗划痕涂层固化，
- 把这种膜放在模具底部，以便该抗划痕涂层与模具壁接触，以及
- 通过注塑、热压等将构成玻璃制品芯的材料与该膜结合。

选择性地，在成型后该抗划痕涂层配备该聚碳酸酯膜。

文件WO 99/03678和WO 99/65678提出过这种工艺，后一文件还涉及使用能够实施双注塑或多注塑的经改进的独特模具注入具有不同化学性质和性能的补充材料。这种补充材料例如构成四周弹性密封物(joint)、后视镜底座等。

在这个技术领域里，热塑性塑料(例如聚碳酸酯)进行注塑时，需要用温度

90-120℃的加压循环水加热模具壁，因为300℃注塑材料与较低温度的模具壁接触时的急剧冷却作用在注塑材料中产生不规则性，必然影响产品的光学质量。

出乎意外地发现，在实施前述文件WO 99/03678和WO 99/65678教导时，在需要玻璃制品具有透明性和高光学质量的部分，把热成型膜放在模具底部就能够显著降低模具壁的温度，同时保持较好的光学质量，其条件是该膜为绝热的。例如在注塑聚碳酸酯的情况下，由于因此模具温度从120℃降低到60℃，降低了被热流体(水、油等)循环带走的热量，达到了节约能量。

因此，本发明的目的是一种至少部分透明的，并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的生产方法，其中在至少一部分模具底部放一种相应形状的绝热薄板(feuille)，然后往这个模具注入热塑性材料，该材料能与所述产品中的所述薄板联结，即区别在于其底部有所述薄板的模具的部分的温度保持低于没有所述薄板时达到所要求光学质量所必需的温度的方法。

在本发明的意义上，关于在模具底部放置相应形状的薄板，它应该理解是预先安放薄板，以便贴合模具底部，这种薄板在其与模具接触的表面上可以支持呈中间或完全硬化状态的抗划痕涂层。另一方面，构成这种薄板往往使用的聚碳酸酯以及许多等效聚合物都是该技术领域的技术人员熟知的绝热材料。

一种或多种薄板都能够放在模具底部；根据两种经常的实施方式，把一种薄板放在模具的移动部分底部，如果必要，一种薄板放在固定部分的底部。

得到具有优异光学质量的产品，并且显著减少了把热量带给模具壁。另一方面，把这种薄板施加较冷的模具底部是比较容易的。

在这种薄板本身注塑操作之前，采用静电方法达到在模具底部粘附该薄板时，本发明可带来一个附加的优点：这时有效增加这种粘附作用。

所述薄板的厚度有利地是至少100微米，优选地至少200微米，特别优选地至少250微米。这些值并不是绝对需要的，但它们保证可高度地达到上面提到的本发明的显著效果。

根据另一个特征，该薄板厚度是至多1000微米，优选地至多850微米，特别优选地至多750微米，这些厚度足以能够加入在下面将描述的所有希望的功能，同时使得薄板操作和热成型更容易。

该薄板优选地是单层的或多层的，包括一种或多种聚合物，它们选自单个

或呈混合形式的聚碳酸酯、聚丙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯、聚乙烯基缩丁醛；环烯烃共聚物，例如乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯共聚物；聚碳酸酯/聚酯共聚物；离聚物树脂，例如用聚胺中和的乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物和类似物。

注入的热塑性材料是与构成它接触的可热成型薄板层的材料相同或不同的；它优选地选自前面薄板所列举的材料，但单个或呈混合形式的聚丙烯和聚乙烯基缩丁醛除外。根据具有很大实际意义的实施方式，这种材料是聚碳酸酯基的，用所述薄板装配其底部的模具的部分可将温度保持至多100°C，优选地至多80°C，特别优选地至多65°C。

另一方面，在本发明的方法中，如果必要，该薄板预先热成型-该模具底部不是基本平的形状时-，然后在注入热塑性材料之前，采用任何适当的方法，特别地采用吸气和/或吹气和/或优选地通过静电作用保持在模具底部，这样有利于卓越的产品光学质量。这后一种办法目的在于确定该薄板与模具底部紧密接触，皱纹除外；在运用静电作用的情况下，这样一种接触越好获得，如前面所述，根据本发明降低模具底部温度时，这种接触也越有效。

本发明还有一个目的是采用上述方法所得到的产品，该产品至少部分是透明的，并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量，其中，所述产品中在其产品透明部分注入厚度1-10毫米的所述热塑性材料。这些值是与达到足够的机械性能，特别是刚度，和与玻璃相比的表面质量增加相一致的。

根据具有很大实际意义的产品另一个特征：

- 注塑所述的热塑性材料，达到在产品四周有硬化厚度余量和/或形成凸起(excroissances)，例如产品定位或固定用的支脚(patte)和/或带插入元件，特别金属元件，用于电连接；

- 所述的薄板支持抗划痕层；

- 所述的薄板具有结合在抗划痕层中的疏水/疏油功能，或通过插入疏水/疏油层的支持塑性膜来接枝在抗划痕层上或覆盖抗划痕层；

- 所述的薄板在其整个或部分表面上包括装饰和/或掩蔽层，该层优选地直接位于支持所述抗划痕层的所述薄板的构成层下面；

- 所述的薄板包括一层或多层光学上选择性的层；

- 所述的薄板包括组成梯度层或抗反射层叠;
- 所述的薄板包括导电丝层或网, 该层或网能够保证在加热时除雾/除冰功能, 或天线功能。

本发明的特点在于降低模具温度, 而这种特点没有引出为获得这些特征所需要的任何特定治理 (aménagement), 其在许多文件中也描述过, 其中包括上面提到的两份申请, 因此, 是该技术领域的技术人员知道的并且很容易理解。

本发明的其它目的是:

- 上述产品在建筑物、家具(玻璃橱窗、搁板、淋浴室等)、电器具、城市动产(公共汽车棚、广告板等)、陆地、海洋和空中运输工具中作为玻璃制品的应用;

- 采用上述方法得到的汽车玻璃制品, 特别地风挡, 或优选地侧窗玻璃或后视镜、可开启和/或全景的车顶。

用下面实施例说明本发明。

实施例

由GENERAL ELECTRIC公司以登记商标《Makrolon》销售的和玻璃态转变温度 T_g 等于 145°C 的由双酚A制备的80微米厚标准聚碳酸酯膜上, 采用流涂布法涂布在专利申请EP-A1-0 718 348实施例中描述的抗划痕涂层, 液膜厚度20微米。在干燥后, 这个厚度降低到5微米。

已涂布的支持薄膜这时放在模具底部, 抗划痕层定位在上面; 整个在 155°C 下进行热处理30分钟。于是构成了热成型薄板。

该薄板然后放在注塑模具底部, 抗划痕层与借助 60°C 循环水加热的模具壁进行接触。这时进行热塑性注塑厚度5毫米的标准聚碳酸酯层, 该聚碳酸酯与构成抗划痕层的支持薄膜是相同的。

得到的层状材料是透明的, 具有优异的光学质量。

在没有热成型薄板, 所有其它操作条件都相同的条件下进行的这种注塑, 只能得到其表面不规则的, 光学质量差的产品, 其产品表明损失透明性与光失真或散射。

综上所述，本发明提供的部分技术方案如下：

1、一种至少部分透明的并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的生产方法，其中在至少一部分模具底部放置具有相应形状的绝热薄板，然后往这个模具中注入热塑性材料，该材料能与所述产品中的所述薄板联结，其特征在于其底部有所述薄板的模具的部分温度保持低于没有所述薄板时达到所要求光学质量所必需的温度。

2、根据技术方案1所述的方法，其特征在于所述薄板的厚度是至少100微米，优选地至少200微米，特别优选地至少250微米。

3、根据技术方案1或2所述的方法，其特征在于所述薄板的厚度是至多1000微米，优选地至多850微米，特别优选地至多750微米。

4、根据上述技术方案中任一技术方案所述的方法，其特征在于该薄板是单层的或多层的，包括一种或多种聚合物，它们选自单个或呈混合形式的聚碳酸酯、聚丙烯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯、聚乙烯基缩丁醛；环烯烃共聚物，例如乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯共聚物；聚碳酸酯/聚酯共聚物；离聚物树脂，例如用聚胺中和的乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物；和类似物。

5、根据上述技术方案中任一技术方案所述的方法，其特征在于所述的注入热塑性材料选自单个或呈混合形式的聚碳酸酯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯/聚酯共聚物；聚氨酯、环烯烃共聚物，例如乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯共聚物；离聚物树脂，例如用聚胺中和的乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物；和类似物。

6、根据技术方案5所述的方法，其特征在于所述的注入热塑性材料是以聚碳酸酯为基础的，其特征还在于其底部有所述薄板部分的模具部分温度保持在温度至多100℃，优选地至多80℃，特别优选地至多65℃。

7、根据上述技术方案中任一技术方案所述的方法，其特征在于如果必要，所述薄板预先热成型，在注入所述的热塑性材料之前，采用任何适当的方法，特别地采用吸气和/或吹气方法和/或优选地通过静电作用把所述的薄板保持在模具底部。

8、采用上述技术方案中任一技术方案所述方法得到的至少部分透明的，

并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的产品，其中在所述产品的透明部分注入所述的热塑性材料，其厚度是1-10毫米。

9、根据技术方案8所述的产品，其特征在于注入所述的热塑性材料，达到在所述产品四周有硬化厚度余量和/或形成凸起，例如所述产品定位或固定用的支脚和/或带插入元件，特别金属元件，其中包括电线接头。

10、根据技术方案8或9所述的产品，其特征在于所述的薄板支持抗划痕层。

11、根据技术方案10所述的产品，其特征在于所述的薄板具有结合在抗划痕层中的疏水/疏油功能，或通过插入疏水/疏油层的支持塑性膜来接枝在抗划痕层上或覆盖抗划痕层。

12、根据技术方案10所述的产品，其特征在于所述的薄板在其整个或部分表面上包括装饰和/或掩蔽层，该层优选地直接位于支持所述抗划痕层的所述薄板的构成层下面。

13、根据技术方案8-12中任一技术方案所述的产品，其特征在于所述的薄板包括一层或多层光学上选择性的层。

14、根据技术方案8-13中任一技术方案所述的产品，其特征在于所述的薄板包括组成梯度层或抗反射层叠。

15、根据技术方案8-14中任一技术方案所述的产品，其特征在于所述的薄板包括导电丝网。

16、根据技术方案8-15中任一技术方案所述产品在建筑物、家具、电器具、城市动产、陆地、海洋和空中运输工具中作为玻璃制品的应用。

17、采用技术方案1-7中任一技术方案所述方法得到的汽车用的玻璃制品。

或者是如下技术方案：

1、一种至少部分透明的并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的生产方法，其中在至少一部分模具底部放置具有相应形状的绝热薄板，然后往这个模具中注入热塑性材料，该材料能与所述产品中的所述薄板联结，其特征在于其底部有所述薄板的模具的部分，温度保持低于没有所述薄板时达到所要求光学质量所必需的温度。

2、根据技术方案1所述的方法，其特征在于所述薄板的厚度是至少100微米。

3. 根据技术方案2所述的方法,其特征在於所述薄板的厚度是至少200微米,
4. 根据技术方案2所述的方法,其特征在於所述薄板的厚度是至少250微米。
5. 根据技术方案1或2所述的方法,其特征在於所述薄板的厚度是至多1000微米。
6. 根据技术方案5所述的方法,其特征在於所述薄板的厚度是至多850微米。
7. 根据技术方案5所述的方法,其特征在於所述薄板的厚度是至多750微米。
8. 根据技术方案1或2所述的方法,其特征在於该薄板是单层的或多层的,包括一种或多种聚合物,所述聚合物选自:
聚碳酸酯、聚丙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯、聚乙烯基缩丁醛、环烯烃共聚物、聚碳酸酯/聚酯共聚物、离聚物树脂和其类似物中的单个或其混合物。
9. 根据技术方案8所述的方法,其中所述的环烯烃共聚物为乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯共聚物,所述的离聚物树脂为用聚胺中和的乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。
10. 根据技术方案1或2所述的方法,其特征在於所述的注入热塑性材料选自:
聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯/聚酯共聚物、聚氨酯、环烯烃共聚物、离聚物树脂和其类似物中的单个或其混合物。
11. 根据技术方案10所述的方法,其中所述的环烯烃共聚物为乙烯/降冰片烯或乙烯/环戊二烯共聚物,所述离聚物树脂为用聚胺中和的乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。
12. 根据技术方案10所述的方法,其特征在於所述的注塑的热塑性材料是以聚碳酸酯为基础的,其特征还在于其底部有所述薄板部分的模具部分,温度保持在至多100°C。

13. 根据技术方案12所述的方法，其中所述的模具部分的温度保持在至多80°C。

14. 根据技术方案12所述的方法，其中所述的模具部分的温度保持在至多65°C。

15. 根据技术方案1或2所述的方法，其特征在于所述的在必要时可预先热成型的薄板，在注入所述的热塑性材料之前，采用任何适当的方法把该薄板保持在模具底部。

16. 根据技术方案15所述的方法，其中所述的“任何适当的方法”是吸气和/或吹气和/或通过静电作用。

17. 采用技术方案1—16中任一技术方案所述方法得到的至少部分透明的，并且具有可与玻璃制品光学质量相比的高光学质量的产品，其中在所述产品的透明部分注入所述的热塑性材料，其厚度是1-10毫米。

18. 根据技术方案17所述的产品，其特征在于注入所述的热塑性材料，达到在所述产品四周有硬化厚度余量和/或形成所述产品定位或固定用的凸起和/或带插入元件，用于电连接。

19. 根据技术方案18所述的产品，其中所述的凸起是支脚。

20. 根据技术方案18所述的产品，其中所述的元件是金属元件。

21. 根据技术方案17或18所述的产品，其特征在于所述的薄板支持抗划痕层。

22. 根据技术方案21所述的产品，其特征在于所述的薄板具有结合在抗划痕层中的疏水/疏油功能，或通过插入疏水/疏油层的支持塑性膜来接枝在抗划痕层上或覆盖抗划痕层。

23. 根据技术方案21所述的产品，其特征在于所述的薄板在其整个或部分表面上包括装饰和/或掩蔽层。

24. 根据技术方案23所述的产品，其中所述的装饰和/或掩蔽层直接位于支持所述抗划痕层的所述薄板的构成层下面。

25. 根据技术方案21所述的产品，其特征在于所述的薄板包括一层或多层光学上选择性的层。

26. 根据技术方案21所述的产品，其特征在于所述的薄板包括组成梯度层或抗反射层叠。

27、根据技术方案21所述的产品，其特征在于所述的薄板包括导电丝网。

28. 据技术方案17 或18所述的产品，其特征在于所述产品是汽车用的玻璃制品。

29、根据技术方案17—27中任一技术方案所述产品在建筑物、家具、电器具、城市动产、陆地、海洋和空中运输工具中作为玻璃制品的应用。