

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B29D 11/00
G02C 7/14



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01145773.2

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日 [11] 授权公告号 CN 1209236C

[22] 申请日 2001. 12. 20 [21] 申请号 01145773. 2 [30] 优先权 [32] 2000. 12. 20 [33] JP [31] 387224/2000 [71] 专利权人 山本光学株式会社 地址 日本大阪 [72] 发明人 山本为信 神守良治 小渊信幸 冈紘一郎 审查员 戴 妮	[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 代理人 黄淑辉
权利要求书 2 页 说明书 17 页	

[54] 发明名称 起偏模制品及其制造方法
[57] 摘要

根据本发明，提供一种起偏模制品，它包括含起偏板的层压结构，在该层压结构中起偏器片层夹在两保护片层之间，其中在两保护片层之一上用粘合剂或压敏粘合剂结合有聚氨酯片层或聚酰胺片层，并在此聚氨酯片层或聚酰胺片层上热粘合有热成型树脂层，以及一种用于制造起偏模制品的方法，其包括制造其结构为起偏器件层夹在两保护片之间的一种起偏板，制造一种起偏复合材料，其中聚氨酯片层或聚酰胺片层用粘合剂或压敏粘合剂结合到起偏板的保护片层之一上，将起偏复合材料热压成型为球形体，并将热成型树脂层热成型在球形体的聚氨酯片层或聚酰胺片层上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种起偏模制品，其包括含起偏板的层压结构，在该层压结构中起偏器片层夹在两保护片层之间，其中在两保护片层之一上用粘合剂或压敏粘合剂结合有聚氨酯片层或聚酰胺片层，并在此聚氨酯片层或聚酰胺片层上热粘合有热成型树脂层。

2.根据权利要求1的起偏模制品，其中聚氨酯片层是聚醚型聚氨酯片或聚酯型聚氨酯片。

3.根据权利要求1的起偏模制品，其中聚酰胺片层是透明型聚酰胺片。

4.根据权利要求1的起偏模制品，其中热成型树脂层的树脂是能够热粘合到聚氨酯片层或聚酰胺片层的树脂，它选自聚酰胺、热塑性聚氨酯和聚碳酸酯组成的一组树脂。

5.根据权利要求4的起偏模制品，其中聚酰胺是透明型聚酰胺。

6.根据权利要求1的起偏模制品，其中起偏模制品表面的至少任一面是用选自硬涂料、防反射涂料、防雾涂料、防污涂料和镜面涂料组成的一组涂料中的至少一种功能性涂料覆盖。

7.根据权利要求1的起偏模制品，其中起偏模制品是一种光学透镜。

8.一种如权利要求1中的起偏模制品的制造方法，它包括：第一步制备一种起偏板，其具有起偏片层夹在两保护片层之间的结构，第二步制造一种起偏复合材料，其中聚氨酯片层或聚酰胺片层用粘合剂或压敏粘合剂结合到起偏板的保护片层之一上，第三步将起偏复合材料热压成型为球形体，及第四步将热成型树脂层热成型在球形体的聚氨酯片层或聚酰胺片层上。

9.根据权利要求8的起偏模制品的制造方法，其中用于将起偏复合材料热压成型为球形体的热压成型机包括：具有一个孔的平面支座，孔的大小在平面方向上近似于球形体，用于围绕支座孔固定起偏复合材料的夹持装置，和顶端形状与球形体的尺寸和曲率相应的可加热铁砧，该铁砧具有可装配进支座的结构，以及将起偏复合材料热压成型为球形体的第三步包括：将起偏复合材料安装在支座上 - 用夹持装置将起偏复合材料固定在支座上 - 装配铁砧并进行热压成型 - 将铁砧和夹持装置退回至原位 - 取出球形体，作为一个循环。

10.根据权利要求9的制造起偏模制品的方法，其中起偏复合材料安装在支

座上并热压成型使聚氨酯片层或聚酰胺片层是在起偏形体的凸面上, 反转成品球形体, 由此, 球形体被调整成使聚氨酯片层或聚酰胺片层在凹面上。

11. 根据权利要求 8 的起偏模制品的制造方法, 其中嵌件注塑机包括曲率近似于球形体并用于固定球形体的前模, 和具有任意曲率的动模, 及嵌件注塑成型起偏成型体的第四步包括: 将球形体安装和固定在前模中使聚氨酯片层或聚酰胺片层在模具内 - 夹紧动模 - 注塑热成型树脂层 - 取出起偏模制品, 作为一个循环。

起偏模制品及其制造方法

技术领域

本发明涉及提供一种起偏模制品的技术及其制造方法，该制品包括起偏器，具有高冲击强度，例如透镜基材，其用于护目镜，或者有度数或无度数的抗冲击太阳镜。

背景技术

在体育领域中，如滑雪、雪栏、溜冰、航行、划船、自行车和摩托车及工业领域如普通制造业以及建筑和土木工程工业中使用的护目镜和眼镜，目的是防止由于直接或反射光引起的目眩和保护眼睛不受风、雪片、雨、海水、水、砂、化学剂或外来物的侵害。此外，通用太阳镜和有度数或无度数的太阳镜是用于防止光线或反射光引起目眩的目的。

先前，已知一种起偏玻璃透镜，其中起偏器片两面覆盖有玻璃，以及一种通过将起偏器片插入模具中浇铸成型而得的起偏塑料透镜，例如起偏CR-39透镜。

而且，已知一种通过将起偏板插入模具中而得的光学组合模制品，该起偏板具有层压结构，其中起偏片是置于两聚碳酸酯片之间，其为嵌件注射成型以便将聚碳酸酯树脂层热粘合到聚碳酸酯片上（JP-A8-52817）。

上述的在起偏片两面覆盖以玻璃的起偏玻璃片缺乏加工性，这是由于玻璃基材易碎和基材难于变形导致的结果。

此外，上述通过将起偏片插入模具浇铸成型而得的起偏塑料透镜存在的问题，即需要将起偏片插入模具的技术和以及由于在浇铸成型期间具有长时间的热给予起偏器件收缩和热降解导致起偏能力降低。

而且，通过嵌件注射成型以便将聚碳酸酯树脂层热粘合到作为起偏板最外层的聚碳酸酯片上而得的光学组合模制品，如JP-A8-52817所示，存在的问题是由于在浇铸成型中因为起偏板与树脂层太近及由此在成型时热量直接传递到起偏板导致收缩和热降解而使起偏能力降低。

发明内容

为了解决上述技术问题，本发明的技术措施是一种起偏模制品，其具有含

起偏板的层压结构,在该层压结构中起偏器片层夹在两保护片层之间,其中在两保护片层之一上用粘合剂或压敏粘合剂结合有聚氨酯片层或聚酰胺片层,并在此聚氨酯片层或聚酰胺片层上热粘合有热成型树脂层。

本发明的另一技术措施的特征在于聚氨酯片层是聚醚型聚氨酯片或聚酯型聚氨酯片。

本发明的另一技术措施的特征在于聚酰胺片层是透明的聚酰胺片。

本发明的另一技术措施的特征在于热成型树脂层是由能够热粘合到聚氨酯片层或聚酰胺片层的树脂制成,其选自以下组成:聚酰胺、热塑性聚氨酯和聚碳酸酯。

本发明的另一技术措施的特征在于聚酰胺是透明的聚酰胺。

本发明的另一技术措施的特征在于至少起偏模制品表面的任一面用至少一种功能性表面处理涂料覆盖,该涂料选自以下组成:硬涂料、防反射涂料、防雾涂料、防污涂料和反射镜涂料。

本发明的另一技术措施的特征在于起偏模制品是一种光学透镜。

本发明的另一技术措施包括:第一步制备具有起偏器件层处于两保护片层之间的结构的起偏板,第二步制备起偏复合材料,其中聚氨酯片层或聚酰胺片层用粘合剂或压敏粘合剂与起偏板的保护片层之一连接,第三步将起偏复合材料热压成型为球形体,及第四步将一种热成型树脂层热成型在球形聚氨酯片层或聚酰胺片层上。

本发明的另一技术措施的特征在于用于将起偏复合材料热压成型为球形体的热压成型机的构成为:一个具有在平面方向上的孔的尺寸近似于球形体的平面支座,一个将起偏复合材料紧固在支座孔周围的夹紧装置(champ)和一个顶端形状与球形体的尺寸和曲率相应的可加热铁砧(anvil),其中铁砧具有可装配在支座中的结构,以及其中将起偏复合材料热压成型成球形体的第三步包括[将起偏复合材料安装在支座上-用夹紧装置将起偏复合材料紧固在支座上-装配铁砧并进行热压成型-退回铁砧和夹持装置到初始位置-取出球形体]作为一个循环。

本发明的另一技术措施的特征在于起偏复合材料安装在支座上以使聚氨酯片层或聚酰胺片层在下面,进行热压成型以使聚氨酯片层或聚酰胺片层是在球形体的凸面,并且成型的球形体反转,及由此球形体布置成使聚氨酯片层或聚酰胺片层在凹面。

本发明的另一技术措施的特征在于嵌件注射成型机是由具有近似于球形

体的曲率并固定球形体的前模和具有任意曲率的可移动模组成,其中嵌件注射成型起偏模制品的第四步骤包括[将球形体布置和固定在前模上以使聚氨酯片层或聚酰胺片层在模具内-夹紧可移动模具-注射成型热成型树脂层-取出起偏模制品]作为一个循环。

本发明的详细说明

下面将说明本发明中采用的起偏板。本发明中的起偏板是采取层压结构,其中一起偏器件层被两保护片层夹住。

起偏器件层是树脂片如聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛和聚乙烯醇缩丁醛 (polyvinyl butyral) 的单轴拉伸片,具有均匀的厚度为 0.1mm 或更小,或例如经稳定化处理为缩甲醛的单轴拉伸片。实际上,起偏器件层具有 80% 或更大的起偏度,优选 95% 或更大。

为了获得高起偏度,上述单轴拉伸片被掺杂碘或二色性 (dichromic) 颜料。在本发明的起偏器件层中,可采用掺碘法或掺颜料法之一制备的起偏器件。

利用碘的掺碘法赋予起偏器件少许固有的颜色,并容易得到高的起偏度,然而它具有与采用颜料的掺颜料法相比耐热性较差的缺点。另一方面,掺颜料法赋予较高的耐热性,同时所掺颜料固有的色彩出现起偏器件中。

本发明中的保护片层通常是通过挤塑成型或浇铸成型而得。

作为挤塑成型而得的保护片层,优选具有高透明度的树脂片,尤其,热塑性树脂片。

其典型的例子包括均聚物如聚碳酸酯类、聚酰胺类、聚酯类、聚氨酯类、聚苯乙烯类、甲基丙烯酸甲酯类和甲基丙烯酸环己酯类,丙烯酸类和氯乙烯类及其共聚物、聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯类、丙烯腈-苯乙烯类、聚-4-甲基戊烯-1 类,主链上有金刚烷环或环戊烷环的碳氢化合物类,以及纤维素类。

理想的是用于起偏器件层的保护片具有尽可能小的光学异向性。为了减少光学异向性的形成,适合采用具有低光弹性系数的树脂,例如乙酰纤维素如三乙酰纤维素和二乙酰纤维素,丙基纤维素如三丙基纤维素和二丙基纤维素,聚甲基丙烯酸甲酯,具有碳氢化合物型主链及具有金刚烷环或环戊烷环在主链上的树脂,如 JSR 公司生产的“ARTON”, Nihon-Zeon 公司生产的“ZEONEX”, Mitsui 化学有限公司生产的“APEL”, 称为透明尼龙或非晶尼龙的聚酰胺,例如 EMS Co., Ltd. 生产的“Grilamid TR-55”和“Grilamid TR-90”, Huels 公司生产的“Trogamid CX-7323”, 具有高透明度的聚氨酯,如 Takeda Badisch Urethane

Industries, Ltd. 生产的“Elastran”。尤其，从低成本的观点来看，在本发明中优选使用酰基纤维素如乙酰纤维素、和丙基纤维素类树脂。

现说明挤塑成型法的一个方面，有一种T染料法，其中以熔融状态通过横向延伸模挤出的聚合物放置在夹持装置或运转的皮带上，纵向或横向拉伸，或者在聚合物具有大光弹性系数的情况下，在纵向或横向不要过度地拉伸以抑制分子取向，其后，固化成片材，以及一种管形法，其中树脂被挤塑成筒形，随后固化。挤塑成型法具有有利于低成本制造片材的趋势，然而，与浇铸成型法比较，其在光学或外观均匀性上较差。

作为成型保护片的方法，优选采用浇铸成型法以便得到有光学异向性尽可能低并且均匀的片材。优选通过浇铸成型法得到的保护片，因为它无取向性，因此，没有热收缩性。这是因为在起偏模制品的热成型树脂层形成时，保护片没有热收缩，并因此能够保持较高的起偏度。

在浇铸成型法中，其中交联单体如二甘醇二烯丙基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯和丙烯酸系单体作为主要组份，或聚氨酯原料在板间聚合或浇铸成型成片材，成型的保护片具有高硬度或阻隔性并适合用在本发明中。然而，形成的交联过度可以降低热模塑加工性。

溶剂浇铸成型法，其中已知聚合物被溶解在溶剂中，且如果必要，加入增塑剂，并将混合物浇铸成片材和除去溶剂，能在比较低的成本下形成保护片。因此，在高浓度下，优选上述树脂具有能溶解在易去溶剂的溶剂中的性质，其具有一种低沸点溶剂。

作为适合于溶剂浇铸成型法的树脂，推荐酰基纤维素如三乙酰纤维素、二乙酰纤维素、三丙基纤维素和二丙基纤维素，具有碳氢化合物主链和主链上有金刚烷环或环戊烷环的树脂，如JSR公司生产的“ARTON”，Nihon-Zeon公司生产的“ZEONEX”，以及Mitsui化学有限公司生产的“APEL”，聚酰胺树脂如聚双酚A碳酸酯以及聚甲基丙烯酸甲酯树脂。尤其，从片材高透明度、易着色、易制造木材的观点来看，优选乙酰基纤维素和丙基纤维素。

现阐述溶剂浇铸成型法的一个方面。已浇铸在带或板上的聚合物溶液通过加热或降压处理被干脱溶剂，或通过放入凝集浴中被湿脱溶剂，从而得到保护片材，从透明度和加工便利来看，优选干脱溶剂法。

通过挤塑成型法或浇铸成型法成型的保护片具有0.01-1.55mm左右的厚度，

优选0.02-1.2mm是特别适合使用的。当厚度小于0.01mm时,保护片自身的制造变得困难。另一方面,当厚度超过1.5mm时,起偏板的总厚度增加太多,并因此起偏模制品的厚度增加。而且,当通过溶剂浇铸成型法制备保护片时,均匀的去溶剂化变得困难,导致制造成本增加的趋势。

本发明中,推荐一种起偏板,其中用粘合剂或压敏粘合剂将保护片施加在起偏器件的两面,同时夹住起偏器件层。粘合剂和压敏粘合剂二者都需要对水、热或光的长期耐久性,并且对二者都是基本上没有特别的限制,只要满足耐久性。

粘合剂的例子包括异氰酸酯类、聚氨酯类、聚硫尿烷类、环氧类、醋酸乙烯酯类、丙烯酸类和蜡类粘合剂。压敏粘合剂的例子包括醋酸乙烯酯类和丙烯酸类压敏粘合剂。

这些粘合剂和压敏粘合剂可以通过常规采用的涂布法如凹槽辊涂布法和胶印涂布法均匀地涂布在保护片或起偏器件上。粘合剂层或压敏粘合剂层的厚度通常是0.1-100 μm ,优选0.5-80 μm 。当粘合剂层或压敏粘合剂层的厚度小于0.1 μm 时,连接力下降。当厚度超过100 μm 时,在某些情况中粘合剂或压敏粘合剂从起偏模制品侧面渗出。

上述各片预先或即将应用之前通过涂布粘合剂或压敏粘合剂连接,然后直接从辊子或处于切割状态将它们叠起,如必要作固化处理。

为了提高片与粘合剂层或压敏粘合剂层的连接力,保护片或起偏器件的表面在一些情况中可以预先通过化学剂如酸或碱、紫外线、等离子体或电晕放电处理。起偏板通常是平片。

然后,阐述用于热粘合热成型树脂层的聚氨酯片层或聚酰胺片层。鉴于与热成型树脂层的热粘合能力,作为树脂聚氨酯和聚酰胺是最适合的。在本发明中,用于该目的片层简单地称为聚氨酯层或聚酰胺层。

用于聚氨酯层的聚氨酯是热固性或热塑性的。

在聚氨酯是热固性的情况中,三或更多官能异氰酸酯化合物或在分子中具有3个或更多羟基的化合物可部分采用。在此情况中,所得片材的硬度和阻隔性是优良的。但是交联的过度形成可导致热模塑加工性以及热成型树脂层的热粘合性变坏。

为此,在本发明中,通过主要是二异氰酸酯化合物与每分子中有两个羟基的化合物聚合而得的热塑性聚氨酯是优选的。

二异氰酸酯化合物的例子包括芳香族二异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI),二甲苯基亚甲基二异氰酸酯(methaxylene diisocyanate)(MDI)、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯醚-4,4'-二异氰酸酯和1,5-萘二异氰酸酯和脂肪族二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化TDI和氢化MDI。在本发明中,特别优选使用没有泛黄性的脂肪族二异氰酸酯。

每分子中有两个羟基的化合物包括聚醚类二醇如聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二-丙二醇和聚正丁二醇、酯类二醇如己内酯类、己二酸酯类和共聚酯类、碳酸酯类甘醇、脂肪族类二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇,以及含芳香环二醇如双酚A,双酚A的环氧乙烷加成物和双酚A的环氧丙烷加成物。

在本发明中,从无泛黄性、熔化性、抗水解、与热成型树脂层的热粘合力和非晶性(透明度)来看,采用聚醚型二醇或聚酯型二醇是特别适合的。

通过JISA法测量的硬度为75或更大,优选80或更大的聚氨酯特别适合用在本发明中。当硬度小于75时,片材太软,并因此聚氨酯难于配制成片材。

适合于本发明的聚氨酯的例子包括1180A、1190ATR、1195ATR、1154D、1164D、1174D,属于“Elastran”11类型,其是由Takeda Badisch Urethane工业有限公司生产的聚醚型聚氨酯类型及S80A、S85A、S90A和S95A,属于“Elastran”S类型,其是由同一公司生产的聚酯型聚氨酯。

聚氨酯片材可通过浇铸成型法或挤出成型法制备。在浇铸成型法的情况中,将异氰酸酯和具有羟基的化合物的混合物灌注在板之间并聚合成型,或浇铸成片材,其通过聚合成型。在后一方法中,可使用一种溶剂并将混合物浇铸成片材,然后脱去溶剂。

换句话说,能够采用溶剂浇铸成型法,其中预成型聚合物溶解在溶剂中,并且溶液被浇铸成片材,其除去溶剂。在溶剂具有比较高的沸点的情况下,如二甲基甲酰胺,在许多情况下采用湿法。为得到均匀的片材,浇铸成型法是适合的。

挤塑成型法应用于热塑性聚氨酯。虽然以低成本获得片材,但是在一些情况中光学异向性变大并且表面均匀性较差。

用于聚酰胺片层的聚酰胺的例子包括有二胺组份如六亚甲基二胺、间二甲苯胺、双(对氨基环己基)甲烷、3,3-二甲基-4,4-二氨基二环己基甲烷、及三甲基六亚甲基二胺与二羧酸组份如己二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸及对苯二甲酸

的缩聚物，以及内酰胺如己内酰胺的缩聚物。尤其是，被称为“透明型聚酰胺”或“非晶型聚酰胺”的聚酰胺，例如EMS Co., Ltd., 生产的“Grilamid TR-55”和“Grilamid TR-90”，和Huels Ltd.生产的“Trogamid CX-7323”是适合用在本发明的，因为它们透明度高和几乎没有光学变形。

为了将聚酰胺按配方制成片材，通常采用溶剂浇铸成型法或挤塑成型法。

由此成型的厚度为0.01-1.5mm范围内，优选0.02-1.2mm范围内的聚氨酯或聚酰胺片材是特别适合使用的。当厚度小于0.01mm时，片材本身的制造变得困难，另一方面，当厚度超过1.5mm时，会引起起偏模制品的厚度增加。而且，在片材通过溶剂浇铸成型法制造的情况中，均匀地去溶剂化变得困难，并且它会引起制造成本的提高。

为了将起偏板的一层保护片与聚氨酯片或聚酰胺片连接，推荐用粘合剂或压敏粘合剂将聚氨酯片或聚酰胺片贴在起偏板的一面。要求粘合剂和压敏粘合剂二者都具有对水、热和光的长期耐久性，并且只要满足耐久性对二者基本上都没有特别的限制。

粘合剂的例子包括异氰酸酯类、聚氨酯类、聚硫尿烷类、环氧类、醋酸乙烯酯类、丙烯酸类和蜡类粘合剂。压敏粘合剂的例子包括醋酸乙烯酯类和丙烯酸类的压敏粘合剂。

通过常规使用的涂布法如凹槽辊涂布法和胶印涂布法将这些粘合剂和压敏粘合剂均匀地在起偏板或聚氨酯片或聚酰胺片的连接面上。粘合剂层或压敏粘合剂层的厚度通常是0.1-100 μm ，优选0.5-80 μm 。当粘合剂层或压敏粘合剂层的厚度小于0.1 μm 时，连接力低。当厚度超过100 μm 时，粘合剂或压敏粘合剂从起偏模制品的侧面渗出。

起偏板与聚氨酯片或聚酰胺片的连接可以通过预先涂布粘合剂或压敏粘合剂的方法，或在即将应用前涂布它，将它们直接自辊子或在切割状态叠放，如果必要，可固化处理。

为了提高采用粘合剂或压敏粘合剂的层之间的连接力，在某些情况中，起偏板、聚氨酯片或聚酰胺片的表面可以预先通过化学剂如酸和碱、紫外线、等离子体或电晕放电处理。

用在本发明中的起偏板和聚氨酯片或聚酰胺片的连接体以后称为起偏复合材料。该起偏复合材料通常是平片。

本发明的起偏模制品在许多情况中以透镜形状使用，对此用途，起偏模制品的任一个面可以是凸形。为了将热成型树脂层热粘合到起偏复合材料的聚氨酯片层或聚酰胺片层，本发明的起偏模制品的表面之一是保护片层或起偏板且另一表面是热成型树脂层。

当成型为透镜形状时，易于根据成型技术热成型以使保护片面为凸形和热成型树脂层面为凹形或平面形或凸形。

保护片层面成形为凸形必然导致球形体，其中起偏复合材料的保护片层面是凸形及聚氨酯片层或聚酰胺片层面是凹形。在这样的形体中，通常推荐起偏复合材料在热成型树脂层热粘合之前的阶段预先热成型为球形。

作为如上所述的热成型起偏复合材料的方法，下面将阐述热压成型装置的使用。

热压成型装置通常是由可移动模和前模组成。可移动模和前模任一是阳模型而另一个是阴模型。热压和成型是通过将起偏复合材料放置在两模型之间并结合两模型来完成的。

热压法根据模具形状和有无加热可有下面的组合。

情形1，即阳模对起偏复合材料推进的情形，其成型为球形，阳模的顶端具有所希望形成的球形，且加热该部分，作为前模，不必要求球形阴模。

情形2，即球形体通过阴模成型的情形。阴模的凹面具有所希望形成的球形，且加热该部分，阳模是必须的，但顶部形状可以是橡胶性质且可变形的，不必加热阳模。

情形3，即球形体是通过阳模和阴模两者成型的，阳模的顶端和阴模的凹面具有所希望成型的球形和至少它们之一加热。

在本发明中，上述任何方法都可应用。从成型制品的外观和复制性来看，情形1是特别适合采用的。尤其是，热压成型机的构成是由在平面方向上，其孔的尺寸近似于球形体的平面支座、为将起偏复合材料紧固在支座孔周围的夹持装置和在平面方向上具有顶端形状与球形体尺寸和曲率相应的可加热铁砧，其中铁砧具有能与支座配合的结构。

为了得到均匀的球形体，热压装置的孔通常是圆形的。夹持装置通常是成环状的，并将起偏复合材料同心地固定在孔中。

这里，与模具相应的支座和铁砧，以及它们之一是可移动模具而另一个是前

模。在本发明中，铁砧是可移动模具的情形是优选的，因为机器结构能够简化。

此外，铁砧相应于阳模，且其顶端制成具有所希望成型的球形曲率。铁砧有一机构，其恒定的能够通过加热器或加热介质被加到一个恒定的温度。

在此情况中，没有与阴模相应的部件，起偏复合材料是通过其孔的尺寸近似于球形体的平面支座和用于将其围绕孔同心地固定的环状夹持装置固定的，以及铁砧对着起偏复合材料被推进，进而它被装配进入支座的孔中并热压成所要求的球形体。

优选铁砧的温度高于片层的转变温度，其在构成片材的起偏复合材料中赋予成型能力方面起作用。通常该温度在 90 - 200℃ 左右。热压成型后，例如可以进行冷却操作如对球形体鼓风。

在热压成型时，操作步骤包括[将起偏复合材料安装在支座上 - 用夹持装置将起偏复合材料固定在支座上 - 装配铁砧并热压成型 - 退回铁砧和夹持装置到原位 - 取出球形体]作为一个循环。

在热压成型之前，起偏复合材料通常是制造成具有恒定的起偏方向的大片材。在那种状态，由于片材太大不能安装在支座上以及经济上不合适，一般预先用冲压设备切割。在那种情况中，为了在切割后的起偏方向清楚，从随后的步骤来看，方便的是给予一个凸起或切口标记用于为切割起偏复合材料指出起偏方向。

此外，起偏复合材料可以安装在热压设备上使起偏复合材料的任一面在凹形面上。例如当聚氨酯片层或聚酰胺片层被设置为凹形面时，成品球形体就如此使用。当保护片层被设置为凹形面时，成品球形体被反转(reverted)以使聚氨酯片层或聚酰胺片层在凹形面使用。

特别是，当酰基纤维素如三乙酰基纤维素，二乙酰基纤维素、三丙基纤维素和二丙基纤维素被用作保护片时，为平滑地热成型为球形体，推荐起偏复合材料安装在热压设备上使保护片层在加热面上。例如，当采用情形 1 时，起偏复合材料安装成使由酰基纤维素制成的保护片层在凹面上，成品球形体反转，且球形体被设置成聚氨酯片层或聚酰胺片层在凹面上。

在热压成型后，球形体周围不必要的部分通常用冲压设备切掉和除去。而且在此情况中，为了在切割后起偏方向清楚，从此后的步骤来看，最好是给出一凸起或切口以指明切割球形体的起偏方向。

然后，将阐述本发明的热成型树脂层。适用的热成型树脂层实例包括：热塑

性树脂如均聚物如聚酰胺类、聚氨酯类、聚酯类、聚碳酸酯类、聚苯乙烯类、甲基丙烯酸甲酯类、甲基丙烯酸环己酯类、丙烯酸类和氯乙烯类及其共聚物、聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯类、丙烯腈-苯乙烯类、聚-4-甲基戊烯-1类，主链上有金刚烷环或环戊烷环的碳氢化合物，及纤维素类，其代表是三乙酰基纤维素。

在本发明中，对热成型树脂没有特别的限制，只要它是热粘合到起偏复合材料的聚氨酯片层或聚酰胺片层的热塑性树脂。从热粘合能力、光学均匀性、透明度、抗冲击性和热模塑加工性来看，特别优选用于热成型树脂层的热成型树脂是聚酰胺、热塑性聚氨酯和聚碳酸酯。

聚酰胺的例子包括二胺组份如六亚甲基二胺、间二甲苯胺、双(p-氨基环己基)甲烷、3,3-二甲基-4,4-二氨基二环己基甲烷、及三甲基六亚甲基二胺和二羧酸组份如己二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸及对苯二甲酸的缩聚物，以及内酰胺如己内酰胺的缩聚物，其中聚酰胺称为透明尼龙或无定形尼龙，例如由EMS Co., Ltd., 生产的“Grilamid TR-55”和“Grilamid TR-90”，由Huels Ltd., 生产的“Trogamid CX-7323”，具有高透明度和小的光学畸变，并因此它们适合用在本发明中。

优选热塑性聚氨酯是通过二异氰酸酯化合物和每分子中有两个羟基的化合物聚合而得的热塑性聚氨酯。

二异氰酸酯化合物的例子包括芳香族二异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI)，二甲苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI)、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基醚-4,4'-二异氰酸酯和1,5-萘二异氰酸酯以及脂肪族二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化TDI和氢化MDI。在本发明中，特别优选使用无泛黄性的脂肪族二异氰酸酯。

每分子中有两个羟基的化合物的例子包括聚醚类的二醇如聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二-丙二醇和聚正丁二醇，酯族二醇如己内酯类、己二酸酯类和共聚酯类、碳酸酯类二醇、脂肪族二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇，以及含芳族环二醇如双酚A、双酚A的环氧乙烷加成物和双酚A的环氧丙烷加成物。

在本发明中，从无泛黄性、熔化性、抗水解、与热成型树脂层的热粘合能力和无定形性(透明度)来看，使用聚酯型二醇是特别适合的。

聚碳酸酯的例子包括聚双酚A碳酸酯、和均聚物聚碳酸酯如1,1'-二羟基二

苯基-苯基甲基甲烷、1,1'-二羟基二苯基-二苯基甲烷、和1,1'-二羟基-3,3'-二甲基苯基-2,2-丙烷、及其共聚物聚碳酸酯,以及与双酚A的共聚物聚碳酸酯。

通常,聚碳酸酯的缺点是它有太大的双折射,即光学异向性容易产生,来自成型制品内部的成型畸变或局部取向。因此,当聚碳酸酯用在本发明时,重要的是最大限度地防止光学异向性的形成。作为对策,优选使用聚合度比较低的树脂,其在成型时具有高流动性和几乎不经受过量的剪切力,即几乎不产生剩余畸变或局部取向。在本发明中,推荐使用聚合度为120或更小,更优选100或更小的聚碳酸酯。

必须将起偏复合材料的聚氨酯片层或聚酰胺片层与热成型树脂层热粘合在一个实用水平的粘合强度上。通常,当热成型树脂层的成型温度高于聚氨酯片层或聚酰胺片层的软化温度时,两层的热粘合能力有增加的趋势。

在本发明中的起偏模制品中,聚氨酯片层与聚酰胺热成型树脂层的结合,及聚酰胺片层与聚酰胺热成型树脂层的结合,从透明度、抗溶剂开裂性、树脂固化度和粘合能力的观点来看,是特别优选的。

热成型树脂层与聚氨酯片层或聚酰胺片层的热粘合方法将参考热成型法阐述如下。

热成型是指迫使热熔融树脂进入模具并成型它,如压塑法、传递成型法和注塑法。从生产率和精密度来看,日本专利申请中No. 10-49707中所示的嵌件注塑法基本上是优选的。即它是一种方法,其中热粘合面面向内的起偏复合材料安装在模具的一个面上,且树脂层注射成型在那个面上。

在此情况中,由于起偏成型体在许多情况中是透镜状的,所以,在许多情况采用一种起偏复合材料,其中的凹面是通过球形模具热压成型为曲率近似相同于该模具的球形。

在嵌件注射成型时,当树脂通过浇口流入方向与球形层起偏主轴(起偏镜的取向)一致时,容易得到具有高起偏性的起偏模制品。在树脂具有高光学异向性的情况中,这是特别优选的方法。作为量度,利用一提供在球形体上的凸起或切口,用于表示起偏方向。

当表示起偏方向的标记(能标记在起偏成型制品上的一种切印、凸起或凹口)提供在模具上,起偏模制品的起偏方向只能在成型后从外观上辨认。

嵌件注射成型包括的操作步骤有[将球形体安装并固定在前模上使聚氨酯片层或聚酰胺片层在模具里面-夹紧动模-注射成型热成型树脂层-取出起偏模制品]作为一个循环。当球形体被安装和固定在前模上时,通过设置在前模上的吸孔吸球形体,在某些情况,起偏成型体能够被成型为更精确的形状。

嵌件式注射压塑法优选用于要求精密性的用途,如太阳镜、护目镜以及校正透镜。由于在注射压塑法中,树脂在低压下被注射进入模具,且之后,模具在高压下闭合,以及压力施加其上,在模制品中几乎不会产生由成型畸变或局部取向引起的光学异向性。由于通过控制均匀地施加在树脂上的模具压力,树脂能够冷却在一个恒定的特定容积,因此能够获得尺寸精度高的模制品。这特别优选应用于双折射大的聚碳酸酯类树脂。

当本发明中起偏复合材料的厚度是A和热成型树脂层的厚度是B时,在本发明的光学复合材料的整个区域上,A通常是约为0.03mm-3mm左右的均匀厚度。另一方面,有B是均匀厚度的情况,以及厚度自中心向周围连续变化的情况,如负度数透镜或正度数透镜。一般,热成型树脂层被成型为厚度B至少是1mm,并且这根据在成型中使用的树脂的流动性及起偏模制品的设计而不同。

优选在本发明起偏模制品的至少任一面上通过硬涂料加工,硬涂料的例子包括通常使用的任何类型的硬涂料,如热固性型硬涂料如硅烷型和环氧型硬涂料,活性射线固化型硬涂料如丙烯酸类和环氧型硬涂料。通常,赋予硬涂料厚度约为0.5-15 μm 左右。偶尔,为了提高硬涂料的粘合能力,将硬涂料施加在底漆涂料层如丙烯酸酯类涂料层上。

优选在本发明起偏模制品的至少任一面上进行防反射加工。进行防折射加工是通过将约2-8层为光学膜厚度的无机膜用真空沉积法层合,该无机膜在相邻层之间具有不同的折射系数,或者通过将约1-3层为光学膜厚度的有机膜通过湿法层合。

此外,优选本发明起偏模制品的至少任一表面是防雾处理的,进行防雾处理是通过施加亲水树脂如聚乙烯醇类或聚乙烯基吡咯烷酮类,厚度约为1-50 μm 。在乙酰纤维素类树脂情况中,防雾性可通过皂化处理表面给予。

此外,优选在本发明中起偏模制品的至少任一表面是防污处理的,进行防污处理是通过用真空沉积法或湿法施加一种厚度在几十nm至 μm 数量级的氟型有机化合物,用于防止抗反射膜被有机物污染的目的,如指纹污染,并容易擦拭。另

外还有,优选本发明起偏模制品的任一表面是镜面处理的,进行镜面处理是通过用真空沉积法在硬涂层上给予一种金属膜如铝、银、金和铂。

具体实施方式

下面的例子具体地说明本发明,但本发明不受它们的限制。

例 1

得到一种起偏板 (Sumitomo 化学有限公司制造), 其中厚度约为 $40\mu\text{m}$ 的起偏器件被夹持在作为保护片层的厚度约为 $80\mu\text{m}$ 的两 TAC (三乙酰纤维素) 片之间。

得到一种片材厚度约为 $200\mu\text{m}$, 是采用聚醚型的聚氨酯 “Elastran 1195ATR” (由 Takeda Badisch Urethane Industries, Ltd., 制造) (JIS A 硬度 95) 通过挤塑法制造, 作为聚氨酯片层。

得到一种片材, 在其一个面上施加丙烯酸型压敏粘合剂 “Saibinol AT-250” (Saiden 化学有限公司生产), 厚度约为 $30\mu\text{m}$ 。

将上述聚氨酯片应用到上述起偏板的一个面上以制备起偏复合材料。

通过利用这种起偏复合材料, 一种直径 100mm 的圆片是采用装有直径 100mm 的冲压刀刀片的冲压装置冲压的。在此情况中, 冲压刀片的一部分设有一小凸起用于表明起偏方向, 起偏复合材料调整为使起偏复合材料的起偏方向与该标记一致, 以及冲压带有小凸起的圆片。下面将描述在冲压后的片材利用热压成型机热成型为球形体。

热压成型机的构成包括具有孔径 84mm 的平面支座; 具有内径 88mm 的环状夹持装置, 用于将起偏复合材料围绕孔同心地固定在支座上; 和具有直径 82mm 的 8C (曲线) 凸顶形状及具有从上侧可装配入支座孔的结构的可加热铁砧。

热压成型按如下进行: 起偏复合材料同轴地设置在热压装置的支座孔上, 使上面是起偏板的 TAC 保护片层和下面是聚氨酯片层。起偏复合材料用环状夹持装置固定。之后, 将加热到 140°C 的铁砧装配进在起偏复合材料上部的支座孔中, 以及热压成型起偏复合材料使其具有 8C 球形。铁砧返回到初始位置, 冷却球形体及环状夹持装置回到初始位置。然后, 从支座中取出 8C 球形体。

球形体周边不必要的部分, 用直径 77mm 的圆形冲压装置切去。还有在此情况中, 冲压刀片的一部分设有小凸起用于表明起偏方向, 球形体调整成使球形体的起偏方向与该标记一致, 且被冲压成直径为 77mm 带有小凸起的球形体, 其中凸面是聚氨酯片层和凹面是 TAC 保护片层。

此后, 成品球形体被反转成使 TAC 保护片层在凸面和聚氨酯片层在凹面。

起偏模制品的制造如下:

嵌件注射压塑机装有能够固定球形体的 8C 凹面前模和 8C 凸面动模。

利用该设备, 所得 8C 球形体被调整并固定在凹面前模中。在此情况中, 球形体被安装成使球形体的 TAC 保护片层贴附在前模和聚氨酯片层面对动模。使用前模和动模二者都具有能够给予在起偏成型体周围的一部分的一个小凸起用于指明起偏方向的结构。

将动模在前模上夹紧以在前模和动模之间形成用于成型的型腔。

作为热成型树脂层, 采用透明型聚酰胺“Grilamid TR-90” (EMS Co., Ltd., 生产), 其中溶解有烟色颜料。起偏模制品是在最高温度为 280℃ 时注射压塑成型及粘合聚氨酯片层与热成型树脂层。之后, 起偏模制品从嵌件注射压塑机中取出。

所得起偏模制品是厚度 2.2mm 的 8C 平透镜(planolens), 其中 TAC 保护片设置在凸面和透明型聚酰胺的热成型树脂层结合并设置在凹面。

厚度约为 2.5μm 的硅烷型硬涂料膜形成在该制品的两面上。

成品透镜在其中心部测量的可见光透射率为 20%, 并表现出极强的机械性能。它具有起偏度 98% 或更大。

例 2

除了通过挤塑成型聚醚型聚氨酯“Elastran 1164D” (Takeda Badisch Urethane Industries Co., Ltd., 生产) (JIS A 硬度 95 或更大) 制备的厚度约为 200μm 的片材用作保护片层外, 按照与例 1 相同的方法, 制备 8C 球形体。

该球形体如例 1 中被固定在嵌件注射压塑机的前模中和动模如在例 1 中被夹住。作为热成型树脂层, 采用非着色透明型聚酰胺“Trogamid CX-7323” (Daisel Huels, Ltd. 生产)。起偏模制品是在最高温度 280℃ 时注射压塑成型及热粘合聚氨酯片层与热成型树脂层。之后, 起偏模制品从嵌件注射压塑机中取出。

使用前模和动模两者都具有能够在起偏模制品周边的一部分给出用于指明起偏方向的小凸起的结构。

所得起偏模制品是厚度为 13mm 的 8C 半成品透镜, 其中 TAC 保护片设置在凸面上和透明尼龙的热成型树脂层被结合并设置在凹面上。

磨削该透镜的背面以制备中心厚度约为 2 mm 的 -4.00D (屈光度) 的负透镜。一厚度约为 2.5μm 的硅烷型硬涂料涂布在该制品的两面上, 以及 4 层 ZrO₂

和 SiO_2 通过真空沉积法以光学厚度交替层合在两个面上, 以得防反射膜。进而, 一厚度约为 $20\mu\text{m}$ 的氟型防污膜涂布在防反射膜上。

成品透镜在其中心部测量的可见光透射率约为 48%, 并表现出极韧性的机械性能, 起偏度为 98% 或更大。

例 3

得到例 1 中采用的起偏板。

得到厚度约为 200mm 的透明型聚酰胺 “Grilamid TR-90” (EMS Co., Ltd., 生产) 片材, 作为聚酰胺片层。

在其一个面上被涂布厚度约为 $30\mu\text{m}$ 的在例 1 中使用的压敏粘合剂层 “Saibinol AT-250”。将上述透明型聚酰胺片施加到上述起偏板的一个面上以制备起偏复合材料。

采用这种起偏复合材料, 一种直径 100mm 的圆片是采用装有直径为 100mm 的冲压刀片的冲压设备冲压的。在此情况中, 冲压刀片的一部分设有用于表明起偏方向的小凸起, 以及起偏复合材料被调整成使起偏复合材料的起偏方向与该标记一致, 以及冲压带有小凸起的圆片。

冲压后的片材采用如例 1 中同样的热压设备通过下面描述的方法热压成型为 8C 球形体。

起偏复合材料同心地设置在热压设备的支座孔上使上面是 TAC 保护片层和下面是透明型聚酰胺片层。起偏复合材料用环状夹持装置固定。之后加热到 140°C 的铁砧装配进在起偏复合材料上部上的支座孔中, 其被热压成型以使起偏复合材料具有 8C 球形。该铁砧退回到原位, 冷却球形体且环状夹持装置退回原位。然后, 从支座中取出 8C 球形体。

球形体周边不必要的部分, 用直径 77mm 的圆形冲压机切去。还有在此情况中, 冲压刀片的一部分设有小凸起用于表明起偏方向, 该球形体被调整成使球形体的起偏方向与该标记一致, 以及冲压直径为 77mm 的带有小凸起的球形体, 其中凸面是透明型聚酰胺片层和凹面是 TAC 保护片层。

此后, 反转成品球形体使 TAC 保护片层在凸面和透明型聚酰胺片层在凹面。

采用如例 1 相同的嵌件注射压塑机和模具, 起偏模制品如下制造:

所得 8C 球形体被调整并固定在凸面前模中, 在此情况中, 球形体被安装成使球形体的 TAC 保护片层贴附在前模上和透明型聚酰胺片层面对动模。

动模夹紧在前模上，在前模和动模之间形成用于成型的型腔。

作为热成型树脂层，采用透明型聚酰胺“Trogamid CX-7323”，其中溶解有烟色颜料。起偏模制品是在最高温度 280℃ 时注射压塑成型，及热粘合透明型聚酰胺层与热成型树脂层。之后，将起偏模制品从嵌件注射压塑机中取出。

所得起偏模制品是厚度为 2.2mm 的 8C 平透镜，其中 TAC 保护片设置在凸面和透明型聚酰胺热成型树脂层被结合并设置在凹面。

厚度约为 2.5 μ m 的硅烷型硬涂料膜形成在该制品的两面上，另外，聚乙烯醇类的防雾膜形成在凸面上。

成品透镜在其中心部测量的可见光透射率为 21%，并表现出极韧性的机械性能。它的起偏度为 98% 或更大。

例 4

作为保护片材，采用由双酚型碳酸酯树脂制造的厚度约为 170 μ m 的聚碳酸酯片材。制造一种起偏板，其中厚度约为 40 μ m 的起偏器件通过厚度约为 20 μ m 的粘合剂层 (Tsutsunaka Plastic Co., Ltd., 制造) 施加和固定在那两片之间。在起偏板的一个面上用例 1 中使用的压敏粘合剂施加聚氨酯片以制造起偏复合材料。

采用该起偏复合材料，直径 100mm 的圆片是采用装有直径 100mm 的冲压刀片的冲压设备冲压的。在此情况中，冲压刀片的一部分设置有用于表明起偏方向的小凸起，以及起偏复合材料被调整成起偏复合材料的起偏方向与该标记一致，以及冲压带有小凸起的圆片。

冲压后的片材采用如例 1 中同样的热压设备通过下面描述的方法热压成型为 8C 的球形体。

将起偏复合材料同轴地安装在热压设备的支座孔上使上侧是聚氨酯片层和下侧是起偏板的聚碳酸酯保护片层。该起偏片复合材料用环状夹持装置固定。之后将加热到 140℃ 的铁砧装配进在起偏复合材料上部之上的支座孔中，其被热成型以使起偏复合材料具有 8C 的球形。该铁砧退回到原位，球形体被冷却和环状夹持装置退回原位。然后，从支座中取出 8C 球形体。

球形体周边不必要的部分用直径 77mm 的圆形冲压压机切去。还有在此情况中，冲压刀片的一部分设有用于指示起偏方向的小凸起，该球形体被调整成使球形体的起偏方向与该标记一致，以及冲压直径为 77mm 带有小凸起的球形体，其中凸面

是聚碳酸酯保护片层和凹面是聚氨酯片层。

当采用如例1中同样的嵌件注射压塑机，起偏模制品的制造如下：

所得8C球形体被调整并固定在凹前模中，在此情况中，球形体被安装成聚碳酸酯保护片层贴附在前模和聚氨酯片层面对动模。

动模在前模上夹紧以在前模和动模之间形成用于成型的型腔。

作为热成型树脂层，采用聚醚型热塑性聚氨酯“Elastran 1195ATR”（Takeda Badisch Urethane Industries Co., Ltd., 制造），其中溶解有烟色颜料。起偏模制品是在最高温度为205℃时注射压塑成型，且热粘合聚氨酯片层与热塑性聚氨酯的热成型树脂层。之后，将起偏模制品从嵌件注射压塑机中取出。

所得起偏模制品是厚度为2.2mm的8C平透镜，其中聚碳酸酯保护片设置在凸面，及热塑性聚氨酯的热成型树脂层被结合并设置在凹面。

厚度约为2.5μm的硅烷型硬涂料膜形成在该制品的两面上，另外，通过真空沉积法在凸面上形成镜面涂料膜。

成品透镜在其中心部测量的可见光透射率为8%，并表现出极韧性的机械性能。它的起偏度为95%或更大。

根据本发明，提供具有抗冲击性和高起偏度的起偏模制品及其制造方法。