

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480036717.6

[51] Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08F 126/02 (2006.01)

B29C 55/14 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1890092A

[22] 申请日 2004.12.10

[21] 申请号 200480036717.6

[30] 优先权

[32] 2003.12.12 [33] US [31] 10/734,363

[86] 国际申请 PCT/US2004/042266 2004.12.10

[87] 国际公布 WO2005/058598 英 2005.6.30

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.9

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·C·安德森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 赵苏林

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

底涂有聚烯丙胺涂层的 PET 薄膜在层压的玻璃施釉结构中的应用

[57] 摘要

本发明是一种包括至少一层聚烯丙胺基涂层的层压材料, 该涂层与至少一个另外的聚合物层直接接触。

1. 一种层压材料，其包括至少一个涂覆有聚烯丙胺聚合物涂层（PRIMER）的聚酯薄膜层，该涂层与至少一个另外的包含选自以下物质的聚合物的聚合物层相邻并且直接接触：PET；PVB；电离塑料树脂；聚氨酯；聚氯乙烯；聚碳酸酯；聚缩醛；乙烯-酸共聚物（包括乙烯-酸三元共聚物）；聚烯烃，包括聚乙烯和聚丙烯。

2. 权利要求1的层压材料，其中在施用到另外的聚合物上之前将PRIMER加热至高于约190℃的温度并且拉伸。

3. 权利要求2的层压材料，其中与PRIMER直接接触的另外的聚合物是PVB。

4. 权利要求2的层压材料，其中与PRIMER直接接触的另外的聚合物是电离塑料树脂。

5. 权利要求2的层压材料，其中PRIMER与两种另外的聚合物直接接触，其中该两种另外的聚合物不是相同的聚合物类型。

6. 权利要求5的层压材料，其中与PRIMER直接接触的两种另外的聚合物的至少一种是PET。

7. 权利要求6的层压材料，其中与PRIMER直接接触的另外的聚合物是PVB。

8. 权利要求6的层压材料，其中与PRIMER直接接触的另外的聚合物是电离塑料树脂。

9. 权利要求5的层压材料，其中与PRIMER直接接触的两种另外的聚合物是PVB和电离塑料树脂。

10. 权利要求6的层压材料，其中与PRIMER直接接触的PET在其另一个表面上包含聚硅氧烷耐磨涂层（PARC）。

11. 权利要求10的层压材料，其中与PRIMER直接接触的另外的聚合物是PVB。

12. 权利要求10的层压材料，其中与PRIMER直接接触的另外的聚合物是电离塑料树脂。

13. 一种层压材料，其包括：（1）第一聚合物层，该聚合物层与（2）涂覆有聚烯丙胺涂层（PRIMER）的聚酯薄膜接触，其中该PRIMER另外与（3）第二聚合物层直接接触，其中该第二聚合物另外与（4）第二PRIMER层直接接触，其中该第二PRIMER另外与（5）

第三聚合物层直接接触。

14. 权利要求 13 的层压材料, 其中第一、第二和第三聚合物是选自以下物质的聚合物: PET; PVB; 电离塑料树脂; 聚氨酯; 聚氯乙烯; 聚碳酸酯; 聚缩醛; 乙烯-酸共聚物 (包括乙烯-酸三元共聚物); 聚烯烃, 包括聚乙烯和聚丙烯, 并且其中第一和第三聚合物不是与第二聚合物相同的聚合物类型。

15. 权利要求 14 的层压材料, 其中第一聚合物是 PET。

16. 权利要求 15 的层压材料, 其中第一和第三聚合物各自是 PET。

17. 权利要求 16 的层压材料, 其中第一或第三聚合物在不与 PRIMER 直接接触的表面上进一步包含聚硅氧烷耐磨涂层。

18. 权利要求 14 的层压材料, 其中第二聚合物是 PET。

19. 权利要求 18 的层压材料, 其中第一和第三聚合物是相同的聚合物类型。

20. 权利要求 19 的层压材料, 其中第一聚合物是电离塑料树脂。

21. 权利要求 19 的层压材料, 其中第三聚合物是 PVB。

22. 权利要求 14 的层压材料, 其中第一和第三聚合物相同, 并且其中第一或第二聚合物都不是 PET。

23. 权利要求 22 的层压材料, 其中第一聚合物是 PVB。

24. 权利要求 22 的层压材料, 其中第一聚合物是电离塑料树脂。

25. 权利要求 14 的层压材料, 其中第一和第三聚合物不同, 并且其中第一或第二聚合物都不是 PET。

26. 一种层压材料, 其包括: (1) 电离塑料树脂层, 该层与 (2) 涂覆有聚烯丙胺涂层 (PRIMER) 的聚酯薄膜直接接触, 其中该 PRIMER 另外与 (3) 聚乙烯缩丁醛 (PVB) 层直接接触, 其中该层压材料的剥离强度至少为 10 磅/英寸。

27. 一种制备层压材料的方法, 其包括以下步骤: (1) 将具有聚烯丙胺基聚合物涂层 (PRIMER) 的聚酯薄膜涂覆在选自以下物质的聚合物的至少一个表面上: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET); 聚乙烯缩丁醛 (PVB); 和乙烯-酸共聚物或离聚物 (电离塑料树脂), 和 (2) 将涂覆的聚烯丙胺涂覆表面与至少一个选自以下物质的聚合物的聚合物层接触: PET; PVB; 电离塑料树脂; 聚氨酯; 聚氯乙烯; 聚碳酸酯; 聚缩醛; 乙烯-酸共聚物 (包括乙烯-酸三元共聚物); 聚烯烃, 包括聚

乙烯和聚丙烯，其中将 **PRIMER** 与聚合物片材在线涂覆，并且其中在涂覆到聚合物表面上之前将 **PRIMER** 加热至高于约 170℃ 的温度并且拉伸。

28. 一种包括权利要求 1 的层压材料的制品。

29. 权利要求 28 的制品，其中该制品是选自以下制品的制品：汽车、窗户、陈列柜、火车、飞机、轮船、建筑物、楼梯、天花板、墙壁和天窗。

底涂有聚烯丙胺涂层的 PET 薄膜在层压的玻璃施釉结构中的应用

发明背景

发明领域

本发明涉及用于施釉应用的层压材料。本发明特别涉及一种用于提高施釉层压材料各层之间的粘合性的方法。

相关技术的描述

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜可被用作层压施釉制品中的层压层。在这类层压材料中, PET 层可与层压材料的其它聚合物层接触。可从 DuPont 商购获得的层压材料例如 SENTRYGLAS™ 和 SPALLSHIELD™ 制品是例子, 这些层压材料是 PVB 和聚乙烯缩丁醛的层压组合。嵌入的薄膜应用 (例如 MET 是嵌入在 PVB 层之间的 PET) 是另外的例子。

采用 PVB 夹层与 PET 薄膜外层制得的玻璃/塑料层压材料 (即, 在一个外侧包含玻璃并且在另一个外侧包含硬塑料或硬涂覆的塑料的层压材料) 由于该软的在下层 PVB 夹层而可以完全压缩。当硬的物体碰撞它们或者对着它们压一段时间时, 这类层压材料易受到划痕和压痕的损坏。如果压痕深, 则它们可能变成永久性的并且这损坏了采用这类玻璃塑料层压材料施釉的外观。

较硬的夹层将使得玻璃/塑料层压材料的塑料侧面更硬, 并且不容易受到划擦和压力导致的压痕。然而, 由于缺乏可充分粘附的 PET 薄膜阻止了这类较硬夹层的使用。例如, 通过放电、各种等离子体处理或者火焰处理而处理的 PET 薄膜不会充分地粘附到较硬的夹层例如电离塑料 (ionoplast) 片材如 DuPont 的 SENTRYGLAS™-PLUS (SGP) 夹层上。

为了获得 PET 层压材料例如上文中所述的那些, 可能必须在控制的条件下将 PET 层火焰处理, 以提高其在一面上对 PVB 的粘合性和在另一面上对硬涂层例如聚硅氧烷耐磨涂层 (PARC) 的粘合性。通过 90 度角剥离试验测量的粘合强度平均约为 10 磅/英寸。该火焰处理在与 PET 薄膜流延分开的操作中进行。美国专利 No.5,415,942 描述了一种

羟基-丙烯酸水溶胶底涂层,当被涂覆到 PET 薄膜的一面上时其极大地提高了 PARC 的粘合性。然而其没有提高 PET 对 PVB 夹层的粘合性。因此,该底涂的薄膜仍然需要在未底涂的一面进行火焰处理。

同样, PVB 与电离塑料树脂之间的粘合性差,因此包括彼此接触的这两种聚合物夹层的层压材料对于其中使用了这些夹层材料的许多应用而言并不可行。

这就需要有一种能够提高 PET 对 PVB 和/或电离塑料树脂的粘合性以及提高 PVB 与电离塑料树脂之间的粘合性的底涂层。

发明概述

在一个方面中,本发明是一种层压材料,其包括:至少一个聚烯丙胺基涂层的层,该层与至少一个另外的包含选自以下物质的聚合物的聚合物层相邻并且直接接触: PET; PVB; 电离塑料树脂; 聚氨酯; 聚氯乙烯; 聚碳酸酯; 聚缩醛; 乙烯-酸共聚物(包括乙烯-酸三元共聚物); 聚烯烃,包括聚乙烯和聚丙烯。

在另一个方面中,本发明是一种层压材料,其包括三层层压结构,该结构包括:(1) PET 层,该层与(2)在其两个表面的每一个上包含聚烯丙胺基涂层的聚酯薄膜接触,其中第二个表面与(3)聚乙烯缩丁醛(PVB)层直接接触。

在另一个方面中,本发明是一种层压材料,其包括包含以下层的层压结构:(1)电离塑料树脂层,该层与(2)聚乙烯缩丁醛(PVB)层接触,其中在电离塑料与 PVB 层之间的剥离强度至少为 10 磅/英寸,并且其中这些聚合物层的至少一个包括在其两个表面的每一个上包含聚烯丙胺基涂层的聚酯薄膜。

在另一个方面中,本发明是一种玻璃层压材料,其包括包含以下层的三层层压结构:(1)选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET); 聚乙烯缩丁醛(PVB); 和乙烯-酸共聚物或共聚物(电离塑料树脂)的聚合物,所述聚合物与(2)聚烯丙胺基涂层接触,该涂层与(3)选自以下物质的聚合物接触: PET; PVB; 电离塑料树脂; 聚氨酯; 聚氯乙烯; 聚碳酸酯; 聚缩醛; 乙烯-酸共聚物(包括乙烯-酸三元共聚物); 聚烯烃,包括聚乙烯和聚丙烯。

在另一个方面中,本发明是一种制备层压材料的方法,其包括以

下步骤：（1）将具有聚烯丙胺基聚合物涂层（PRIMER）的聚酯薄膜施用在选自以下物质的聚合物的至少一个表面上：聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）；聚乙烯缩丁醛（PVB）；和乙烯-酸共聚物离聚物（电离塑料树脂），和（2）将涂覆的聚烯丙胺涂覆表面与至少一个选自以下物质的聚合物的聚合物层接触：PET；PVB；电离塑料树脂；聚氨酯；聚氯乙烯；聚碳酸酯；聚缩醛；乙烯-酸共聚物（包括乙烯-酸三元共聚物）；聚烯烃，包括聚乙烯和聚丙烯，其中将PRIMER与聚合物片材在线施用，并且其中在施用到聚合物表面上之前将PRIMER加热至高于约170℃的温度并且拉伸。

发明详述

在一个实施方案中，本发明是一种其至少一个表面粘附有聚酯（PET）层的聚合物，其中该PET包含施用在至少一个表面上，优选施用在PET的两个表面上的聚烯丙胺基底涂层。该底涂层和其对PET聚合物层的应用描述于美国专利5,411,845；5,770,312；5,690,994和5,698,329中。一般而言，通过常规方法将PET薄膜挤出并且流延成薄膜，并且在拉伸之前或者在加工方向拉伸与横向拉伸操作之间，和/或在这两个拉伸操作和在展幅机烘箱中热定形之后，将聚烯丙胺涂层涂覆在PET薄膜上。优选的是在横向拉伸操作之前施用该涂层，以使得在展幅机烘箱中在被限制于约220℃的温度下将涂覆的PET幅材加热，以将聚烯丙胺固化在PET表面上。除了该固化的涂层之外，可以在拉伸和展幅机烘箱热定形之后，将另外的聚烯丙胺涂层施用在其上，以获得更厚的总涂层。以这种普通方式处理的涂覆的PET是在本文中用以提高层压材料结构中不同的聚合物层之间的粘合性的底涂层（PRIMER）。

通过90°剥离试验测量本发明的层压材料中的粘合强度。在没有任何处理以提高粘合性的条件下，在本发明中的不同聚合物层之间的粘合强度可以约为零（0）至约小于10磅/英寸，并且可以借助于火焰处理将粘合强度提高至约10磅/英寸。使用如本文中所述的PRIMER可以将剥离强度提高到至少约10磅/英寸，优选提高到至少15磅/英寸。

可用于本发明的层压材料的合适聚合物包括，例如：PET；PVB；

作为乙烯-酸共聚物离聚物的电离塑料树脂；聚氨酯；聚氯乙烯；聚碳酸酯；聚缩醛；乙烯-酸共聚物（包括乙烯-酸三元共聚物）；聚烯烃，包括聚乙烯和聚丙烯。优选用于本文中的是透明的，或者可以被制成透明的以使得它们适用于施釉的最终用途的聚合物。特别优选在本文中使用的是 PET、PVB 和电离塑料树脂。

PVB 是可以以商品名 Butacite®从 E.I.DuPont de Nemours and Company (DuPont) 获得的可商购产品。适合于在本文中使用的是电离塑料树脂是乙烯和不饱和羧酸的共聚物（包括三元共聚物），其中该共聚物中的至少一部分酸基团被中和成该酸的盐形式。适合用于本发明的电离塑料树脂的挤出片材可以以商品名 SentryGlass® Plus (SGP) 从 DuPont 获得。

聚酯薄膜 (PET) 是非常公知的聚合物薄膜，同样可以从 DuPont 商购获得。适合于在本文中使用的是 PET 可以在其一个表面上另外包含硬涂层，例如描述于美国申请序列号 60/499949 中的耐磨性聚硅氧烷材料或低聚物涂层。该聚硅氧烷涂覆的 PET 可从 DuPont 商购获得。在 PET 与其他聚合物例如 PVB 和 SGP 的层压材料中，可以常规地通过一些处理步骤例如火焰处理而提高 PET 对这些其他聚合物的粘合性。在本发明的实践中，可以通过在采用常规层压方法将这些层层压之前将 PRIMER 施用在不同聚合物的任一表面上从而提高 PET 对任何这些其他聚合物的粘合性。例如使用 PRIMER 以提高对 PVB 的粘合性可以消除对采用火焰处理以在这些聚合物之间获得合适的粘合性的需要。

在另一个优选实施方案中，通过在层压之前将 PRIMER 施用在任一聚合物层的表面上可以极大地提高 PVB 与电离塑料树脂之间的粘合性。可以这样构造层压材料：其中使用 PRIMER 将电离塑料树脂和 PVB 粘合，并因此提供相对于例如常规的玻璃/PVB/玻璃层压材料而具有增强的抗穿透性的[玻璃/PVB/PRIMER/电离塑料/PRIMER/PVB/玻璃]层压材料，而不损失所希望的常规 PVB 玻璃层压材料的性能。

可以在其他的多层层压材料的结构中使用包含 PRIMER 的层压聚合物层。例如，可以将由 PET/PRIMER/PVB 获得的层压结构层压在玻璃上，或者层压在其他聚合物层之间，或其组合。PET 层可以在其表面上包含硬涂层，并因此用于例如使用了 Spallshield®或 SentryGlass®层压材料的玻璃/塑料制品应用。作为选择，在 PET 的表面上没有硬涂

层的情况下可以将层压材料嵌入在其他聚合物层压层之间。PRIMER 非常优良地粘附在 PVB 树脂和电离塑料树脂上，这使得其可与任一夹层一起用于玻璃塑料施釉。

在一个实施方案中，可以将 PRIMER 用于使具有低的增塑剂含量并因此具有较高模量的 PVB 粘附在“标准的” PVB 上或者粘附在如本文中所定义的其他聚合物夹层材料上。

一般而言，本发明的层压材料可用于建筑应用以及用于车辆应用。例如，本发明的层压材料可用作建筑物中的玻璃、门、架子、陈列柜、隔板、用作飓风窗、防弹玻璃窗、汽车内的侧玻璃 (sidelite) 和挡风玻璃、飞机和火车内的窗户，和其他可以使用层压玻璃窗的应用。

实施例

这些实施例和比较例仅仅出于说明的目的而给出，并不意在以任何方式限制本发明的范围。

实施例 1

将在线底涂有三种不同底涂层的 PET 薄膜与作为对比的火焰处理的 PET 薄膜共四种 PET 薄膜层压在玻璃上，使底涂面对着高粘合性级别的 BUTACITE™ BE-1028 PVB 片材。然后测试 PET 薄膜相对于 PVB 片材的剥离粘合强度。在保持 30 分钟的 135℃ 温度下，在 17 个大气压的压力下，使用空气高压釜将这些样品层压在玻璃上。将这些样品真空包装以除去在 PET 和 PVB 与玻璃层之间的空气。使用玻璃盖板以保持光学平度并且确保所有层之间的完全接触。在高压釜步骤之后将该盖板从每一层压材料的 PET 侧面上除去。

这些底涂的薄膜是各种等级的聚酯薄膜。用于 PRIMER 的 PET 薄膜在两个面上在线底涂有交联的聚烯丙胺涂层，用作比较的第二个 PET 薄膜 (PETC1) 在一个面上在线底涂有含有丙烯酰胺官能团的交联丙烯酸水溶胶涂层，并且另两个作为比较的 PET 薄膜 (PETC2 和 PETC3) 在一个面上底涂有交联的丙烯酸 2-羟乙酯官能化的丙烯酸水溶胶涂层，其可从 DuPont 获得，有单面涂覆并且拉伸的和双面涂覆的。

火焰处理的对比薄膜是 PETC4，并且是与用于 PETC2 和 PETC3 底涂实施例中相同的 PET 薄膜基材，除了不是对其进行底涂，而是对其进行与薄膜制备工艺分开操作的火焰处理——即未在线火焰处理之外。

最终的层压材料是清晰的并且适合于 90 度角剥离试验。层压结构是：PET/PVB/玻璃。

使用 INSTRUMENTORS, Inc., 型号 SP-102B-3M90 SLIP/PEEL 试验机在 90 度角下将层压材料剥离。在 1 英寸/分钟和 2 英寸/分钟的速率下将层压材料剥离。剥离试验结果在下面列于表内：

表 1

<u>PET 薄膜类型</u>	<u>90 度剥离强度 (磅/英寸)</u>
^a 火焰处理的 (PETC4)	10.2
^a 底涂有丙烯酰胺 (PETC1)	0.2
^a 单面底涂有羟基丙烯酸 (PETC2)	0.0
^a 双面底涂有羟基丙烯酸 (PETC3)	0.0
^b 底涂有聚烯丙胺 (PRIMER)	>50.0

^a 不是本发明的实施例。

^b 超出负荷元件的能力，即没有完全剥离。

唯一提高了 PET 薄膜与 PVB 片材之间的粘合性的底涂层是聚烯丙胺。该粘合性太高而不能测量。

实施例 2

该实施例与实施例 1 相同，但是有这些改变：(1) 将 95 密耳厚的 SENTRYGLAS™-PLUS 电离塑料片材用作夹层代替 PVB，和 (2) PRIMER 和 PETC4 是仅有的被测试的 PET 薄膜。90 度剥离结果在下面列于表内：

表 2

<u>PET 薄膜类型</u>	<u>90 度角剥离强度 (磅/英寸)</u>
^a PETC4	0.062
<u>PRIMER</u>	<u>>48.7</u>

^a 不是本发明的实施例。

聚烯丙胺底涂的 PET 薄膜与 SGP 树脂片材之间的粘合性超出了剥离试验机负荷元件的能力。所报导的结果是负荷元件的极限。

实施例 3

制备层压玻璃嵌板嵌入的 PET 薄膜并且测试压缩剪切强度。所测试的结构是这些：

结构 A：

玻璃/PVB/PET/PVB/玻璃 (PVB 层 30 密耳厚)

结构 B：

玻璃/PVB/PET/PVB/PET/PVB/玻璃 (PVB 层各自为 15 密耳厚)

测试两种 PET 薄膜的压缩剪切强度 (CSS)：(1) PETC4 (7 密耳厚)，和 (2) 6.50 密耳厚的 PRIMER 薄膜。

采用描述于 WO9961243 (A1) 中并且在这里详细描述的方法测量在此所述的层压材料的压缩剪切强度。从层压材料上锯下 1"×1" (25mm × 25mm) 的小片，并且在测试之前于被控制在 23℃±2℃ 和 50%±1% 相对湿度的房间内调节 1 小时。将要被测试的小片置于装置内。在 0.1 英寸/分钟 (2.5mm/分钟) 的速率下将十字头放下直到其接触器件的上部段。当十字头继续向下行进时其造成了小片的粘合失效。小片的压缩剪切强度是造成粘合失效所需的剪切应力。该试验的精确度使得标准偏差通常为 6 个小片的平均结果的 6%。

还测试了对比层压材料，这些层压材料使用了相同厚度的 PVB 但没有嵌入的 PET 薄膜。还测量了这些层压材料在可见区中的雾度和透射率。测试结果在下面列于表内：

表 3

<u>层压结构</u>	<u>雾度(%)</u>	<u>透射率_{可见}(%)</u>	<u>CSS(psi)</u>
^{a,1} 玻璃/60 密耳 PVB/玻璃	0.38	90.1	2,310
^{a,2} A	0.78	89.4	722
^b A	0.95	88.9	3,170
^{a,1} 玻璃/45 密耳 PVB/玻璃	0.36	90.2	1,714
^{a,2} B	0.94	8.5	614
^b B	1.48	82.8	2,388

^a 不是本发明的实施例。

^b PRIMER

¹ 层压材料中不存在 PET。

² PETC4

在 PET 薄膜的两个面上使用聚烯丙胺底涂层极大地将层压材料的剪切强度提高至超过用火焰处理的 PET 薄膜所观察到的强度，并且甚至超过在没有用任何嵌入的薄膜制备的层压材料中所观察到的强度。

实施例 4

借助于真空袋在 200psi 下使用 135℃ 的高压釜循环 30 分钟，从而制备具有下面给出的结构的嵌入薄膜层压材料：

玻璃/夹层/薄膜/夹层/玻璃

使用的薄膜是 PRIMER 薄膜（在两面上进行底涂）和在两面上进行火焰处理的 PETC4。使用的夹层是 BE-1028 BUTACITE™ PVB 和 SENTRYGLAS™-PLUS 电离塑料，这两者均混合在层压材料中并且在层压材料中作为单独的类型。夹层片材为 30 密耳厚，薄膜为 6.5-7.0 密耳厚。

评价层压材料的压缩剪切强度、雾度、透射率和颜色。结果在下面给出：

表 4

层压结构 颜色			雾度 (%)	透射率 _{可见} (%)	CSS (psi)
L*	b*	YID			
^a G/PVB/PVB/G			0.53	90.6	3,581
95.61	1.13	0.64			
^a G/PVB/PET/PVB/G			0.74	89.5	1,380
95.15	1.55	1.41			
G/PVB/PR*/PVB/G			0.92	89.1	3,900
94.94	1.89	2.00			
^a G/SGP/SGP/G			1.43	90.1	4,040
95.31	0.97	0.49			
^a G/SGP/PET/SGP/G			1.69	89.4	3,867
94.94	1.38	1.20			
G/SGP/PR*/SGP/G			1.97	89.2	4,368
94.80	1.63	1.69			
^a G/SGP/PVB/G			1.19	90.2	372
95.36	1.03	0.50			
^a G/SGP/PET/PVB/G			1.29	89.3	1,812
94.97	1.51	1.38			
G/SGP/PR*/PVB/G			1.46	89.0	1,793
94.83	1.81	1.91			

^a 不是本发明的实施例。

注释: G = 玻璃 (90 密耳厚并且退火); PET = 火焰处理的 7.0 密耳厚 PET 薄膜 (PETC4)

PR* = 两面底涂有聚烯丙胺交联涂层 (PRIMER) 的 PET 薄膜。

对表 4 中的数据的评价

PVB/SGP/薄膜混合的层压材料:

数据表明 PVB 与 SGP 之间的粘合性差, 其中 CSS 仅为 372psi 并且在 PVB 与 SGP 的界面上发生剪切。PETC4 和 PRIMER 薄膜均大致相等地提高了 CSS。对于 PRIMER 层压材料而言, 剪切发生在玻璃/SGP 界面上, 对于 PETC4 层压材料而言, 剪切发生在 PET/SGP 上。

PVB/薄膜层压材料:

使用嵌入的 PRIMER 薄膜明显地提高了 CSS, 并且相对于在 PVB 之间不使用中间层而言, 使用火焰处理的 PET 薄膜降低了 CSS。

SGP/薄膜层压材料:

剪切发生在 SGP/玻璃界面上。

实施例 5

使用火焰处理的 PET 薄膜和 PRIMER 薄膜通过以下方式制备 SENTRYGLAS™/SPALLSHIELD™层压材料: 将每一薄膜在一个面上涂覆聚硅氧烷耐磨硬涂层, 接着使用真空袋在 17 个大气压的压力下在 135℃下在高压釜中层压在玻璃上。

通过描述于美国专利 No.5,069,942 中的技术制备聚硅氧烷耐磨涂层(PARC)溶液, 并且使用装有#16 线绕的涂覆棒的“RESOURCE 1”工作台上的实验室涂布机(由 BYK-Gardner, Inc.出售)将其涂覆在薄膜上, 使得 PARC 涂层以干厚度测量约为 2.5 微米。使涂层在室温下干燥, 然后使用空气高压釜和用于确保光学平度的层压材料的可移动盖板将涂覆的薄膜层压在玻璃上。使用的夹层材料是 30 密耳的 SENTRYGLAS™-PLUS 电离塑料和 30 密耳的 BUTACITE™ PVB。

采用 Taber Abrader (ANSI Z26.1 标准, 试验号 34) 方法测量这些层压材料的光学性能和耐磨性。然后将层压材料浸渍于沸水中 6 小时, 接着再次测试光学性能 (ASTM D 1003-61)、PARC 粘合性 (D 3359-87)、微起泡性和 PET 与夹层的粘合性 (剥离试验)。结果在下面列于表 5 中。

表5

结构	处理 ^a	PET 剥离强度 (磅/英寸)	光泽度	雾度 Δ 雾度	透射 率 ^{可见}	雾度 雾度	Taber 磨损率	PARC 粘合 保持率 (%)	起泡 (个数/cm ² / 直径mm)
G/PVB/PET	(1)	10.2	87.6	0.85	92.3	1.35	1.8	100	没有
	(2)	0.0	-	1.03	92.3	1.32	-	94	240/.08
G/PVB/PR*	(1)	>50	88.8	0.98	91.8	1.89	1.5	100	没有
	(2)	>50	-	1.28	92.2	1.79	-	100	65/.11
G/SGP/PET	(1)	0.06	90.4	1.02	92.3	1.18	0.8	100	没有
	(2)	0.0	-	7.76	83.4	1.03	-	100	340/.08
G/SGP/PR*	(1)	>50	88.7	1.28	91.9	1.64	1.4	100	没有
	(2)	>50	-	2.47	89.1	4.62	-	100	52/.14

^a (1) = 制备后未处理; (2) = 6小时沸騰。

¹ 不是本发明确施的。

G = 90 密耳的退火玻璃; PET=火焰处理的PET薄膜; 7.0密耳厚 (PETC4)
PR* = 两面底涂有聚烯丙胺涂层 (PRIMER) 的PET薄膜。

实施例 6

用 6.5 密耳的 PRIMER 薄膜制备两种层压材料：(A) 结构 “A”，使用 30 密耳的 BUTACITE™ PVB 片材和 6.5 密耳底涂的 PET，和 (B) 结构 “B”，使用 60 密耳的 SENTRYGLAST™-PLUS 电离塑料夹层和 6.5 密耳底涂的 PET 而制备。将这两种层压材料制成具有玻璃/夹层/PET 结构，并且在层压材料的塑料侧面上使用可移动的 90 密耳玻璃盖板以使得其为光学平坦的表面。将层压材料真空包装，接着在 135℃ 温度和 200psi 压力下在高压釜中加热 30 分钟。

通过将具有半径为 0.50mm 球形头的加重的钢描形针压在它们上，从而测试这些层压材料的由压力导致的压痕。在给定的重量下将描形针正对着这两个样品的塑料侧面压 1 分钟，然后将描形针移开并且在测量所得的压痕深度之前将层压材料保持在室温下 (73°F) 1 小时。通过以下方式测量压痕深度：测量环形压痕的宽度，然后假定该压痕宽度是在环上测量的直径 1.00mm (球形描形针的直径) 的弦而计算深度。

结果列于表 6 中。在 246g 的重量下没有层压材料遭受持久的压痕，但借助于 501g 的重量这两者均显示出可度量的压痕，但在使用电离塑料夹层的层压材料上的压痕对于肉眼是不可见的，而在使用 PVB 夹层的层压材料上的压痕是可见的。当描形针上的重量增加时，压痕变得更深并且更加可见，但两个的差异以这两种层压材料所表现的方式显示出来：(1) 在任何给定的重量下，带有 PVB 夹层的层压材料与带有 SGP 夹层的那些相比被压制得更深，和 (2) 带有 PVB 夹层的层压材料具有环形的描形针压痕，但这些层压材料还在这些压痕的周围形成了非常宽的压痕；即表面形成了具有由描形针本身为中心压痕的宽压痕，而含有 SGP 夹层的层压材料仅仅在笔头位置变形，没有宽的、共生的周围压痕。

使用 SGP 电离塑料树脂夹层的层压材料与使用更软的 PVB 夹层的那些相比硬得多并且对变形有更大的抵抗性。

表 6

使用 PVB 和 SGP 作为夹层的 SPALLSHIELD™ 层压材料的压制性

描形针上的重量 (g)	压痕深度 (mm)	
	SGP 夹层	PVB 夹层
246	0.000	0.0000
501	0.0098	0.0180
647	0.0122	0.0289
787	0.0173	0.0382
884	0.0199	0.0430
980	0.0227	0.0526

实施例 7

在 SP/SG 层压材料中使用聚烯丙胺底涂的 PET 薄膜使得能够将 SGP 用作夹层来代替 PVB，并且如上所述，这使得层压材料具有更硬的塑料侧面，其对得自于粗糙的操作的凹痕和勾缝有更大的抵抗性。但这同样产生了破裂后更刚硬的层压材料，并因此将在飓风测试中从冲击和压力循环方面上表现优良。

使用加重 70.12 磅的牛鼻式摆锤冲击机测试两种 SGP 基的 SP/SG 层压材料的抗冲击性能。该鼻端是钢制的并且是带有 3" 直径的圆头的半球形。将 12" × 12" 层压材料牢固地固定在橡胶填实的垂直钢架上。在释放点上通过在层压材料中心上方的冲击机高度测量冲击能。增加冲击机高度直到其完全穿透层压材料，并且该高度是下表中报导的高度，使用该高度和冲击机的高度计算穿透能（在下表中报导）。

这两种 SGP 基层压材料使用 60 密耳的 SENTRYGLAST™-PLUS 夹层。一个使用了被火焰处理的 7.0 密耳厚的 CRONAR™ 732C 薄膜，另一个使用了在线底涂有聚烯丙胺涂层的 6.5 密耳的 PRIMER 薄膜。结果示于表 7 中。

表 7

玻璃/塑料层压材料和含有不同 PET 薄膜以及 SGP 和/或 PVB 夹层的混合层压材料的摆锤冲击测试结果

样品	层压结构	PET 薄膜类型	PVB 类型	电离塑料 (SGP)	能量 (英尺- 磅)	Ht (英尺)
AA ^a	玻璃/PVB/PET	PETC4 ¹	BE-1030 ³	无	1.92	135
BB ^a	玻璃/PVB/PET	PETC5 ²	BE-1030 ³	无	1.92	135
CC	玻璃/PVB/PET	PRIMER ⁴	BE-1030 ³	无	2	140
DD ^a	玻璃/SGP/PET	PETC4 ¹	无	60 密耳	2.58	181
EE	玻璃/SGP/PET	PRIMER ⁴	无	60 密耳	3.75	263
GG	玻璃/PVB/PET/ SGP/PET	PRIMER ⁴	BE-1030 ³	60 密耳	>5.75	>403
HH ^a	玻璃/PVB/SGP/ PVB/玻璃	无	BE-1030 (30密耳)	60 密耳	4.08 ⁵	286
JJ ^a	玻璃/PVB/PET/ SGP/PET/PVB/ 玻璃	PETC4 ¹	BE-1030 (30密耳)	60 密耳	4.75	333
KK	玻璃/PVB/PET/ SGP/PET/PVB/ 玻璃	PRIMER ⁴	BE-1030 (30密耳)	60 密耳	4.67	327

¹ 两面具有标准火焰处理的 7 密耳厚薄膜。

² 7 密耳厚并且没有表面处理以提高粘合性。

³ BE-1030 是可从 DuPont 获得的高粘合性级别的 PVB。

⁴ 6.5 密耳厚并且在线底涂。

⁵ 在 PVB 与 SGP 夹层之间发生大规模分层的层压材料。

⁶ 不是本发明的实施例。

实施例 8

聚烯丙胺底涂的 PET 薄膜还使得混合的 SP/SG 层压结构成为可能：其中 SGP 和 PVB 可被用于相同的层压材料，底涂的薄膜起到将它们牢固地附着在一起的粘合层的作用。PET 还提高了其的高强度以及对总的结构的刚度。这种结构作为样品“GG”包括在用于实施例 7 的表中。该结构在 400 英尺-磅以下不会被穿透，并且在该试验中没有被穿透。