

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B32B 27/32
B32B 17/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99809252.5

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日 [11] 授权公告号 CN 1124936C

[22] 申请日 1999.7.26 [21] 申请号 99809252.5
[30] 优先权
[32] 1998. 8. 10 [33] US [31] 09/131,859
[86] 国际申请 PCT/US99/16934 1999.7.26
[87] 国际公布 WO00/09331 英 2000.2.24
[85] 进入国家阶段日期 2001.1.31
[71] 专利权人 圣戈本操作塑料有限公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 M·弗里德曼 G·T·菲瑟尔
审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 热塑性中间层膜
[57] 摘要

说明了高透明度的光学和安全玻璃层叠材料的中间层膜和光学层叠材料。 所述膜及其层叠材料包含极低密度聚乙烯和/或其共聚物，较好是用茂金属催化剂进行聚合，并用诸如偶联剂、澄清剂即成核剂、UV 光吸收剂、颜料或浓色母料及 IR 光阻挡剂的添加剂进行改性。 极低密度聚乙烯层压至 EVA 膜，以改进在光学层叠材料中的粘合性。

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

1. 一种用于光学层叠材料的中间层膜，所述光学层叠材料在膜厚为 125-1000 mcm 时雾度值小于 4%，所述中间层膜包含层叠在至少一层乙烯-乙酸乙
5 烯酯共聚物膜上的至少一种多分散性指数小于 3.5、密度为 0.850-0.905 克/厘米³、结晶度小于 20 重量%的基本为线型的低密度聚烯烃的膜，该中间层膜还包含占中间层膜的 0.05-2.0 重量%的成核剂。

2. 如权利要求 1 所述的中间层膜，它还包含 中间层膜的 0.05-2 重量%的交联剂。

10 3. 如权利要求 1 所述的中间层膜，它还包含中间层膜的 0.1-1.5 重量%的 UV 光吸收剂。

4. 如权利要求 1 所述的中间层膜，它还包含选自着色剂和 IR 光阻挡剂的添加剂。

15 5. 如权利要求 1 所述的中间层膜，它还包含中间层膜的 0.2-2.0 重量%的偶联剂。

6. 如权利要求 1 所述的中间层膜，所述膜包含茂金属催化的线型低密度聚乙烯膜；用量为中间层膜的 0.01-2.0 重量%的成核剂；以及用量为中间层膜的 0.05-2 重量%的交联剂。

7. 一种制备光学层叠材料的方法，所述方法包括下列步骤：

20 a) 由包含至少一种密度为 0.850-0.905 克/厘米³、多分散性指数小于 3.5、结晶度小于 20 重量%的线型低密度聚烯烃、用量为膜的 0.05-2.0 重量%的成核剂和用量为聚烯烃膜的 0.05-2 重量%的交联剂的配方料挤出聚烯烃膜；

b) 挤出包含乙烯-乙酸乙烯酯的膜；

c) 将所述聚烯烃膜与至少一层乙烯-乙酸乙烯酯膜粘合，形成中间层膜；

25 d) 将所述中间层膜加入至少两片选自无机玻璃、聚合物玻璃及其组合的材料之间；和

e) 使中间层膜与材料片粘合，形成光学层叠材料，当膜厚为 125-1000 mcm 时所述光学层叠材料的雾度值小于 4%。

30 8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述中间层膜还包含中间层膜的 0.1-1.5 重量%的 UV 光吸收剂。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述中间层膜还包含选自着色

剂和 IR 光阻挡剂的添加剂。

10. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述线型低密度聚烯烃选自 LVLDPPE 和 LULDPE 聚合物、线型极低密度和线型超低密度的乙烯共聚物以及它们的组合。

5 11. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于通过共挤出将所述聚烯烃膜与至少一层乙烯-乙酸乙烯酯膜粘合。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 所述方法还包括交联所述聚烯烃组合物的步骤。

10 13. 如权利要求 11 所述的方法, 所述方法还包括在所述中间层膜的至少一面上压印图案的步骤。

14. 一种光学层叠材料, 它至少包括一层权利要求 1 所述的中间层膜。

15. 如权利要求 14 所述的光学层叠材料, 其特征在于所述的光学层叠材料是安全玻璃。

15 16. 如权利要求 15 所述的光学层叠材料, 其特征在于该光学层叠材料是选自汽车、火车、轮船、船只和其它交通工具用挡风玻璃、音屏、用于建筑物和建筑结构的门窗玻璃。

17. 如权利要求 14 所述的光学层叠材料, 其特征在于所述光学层叠材料在膜厚为 125-1000 mcm 时其雾度值不超过 2%, 所述的聚烯烃的多分散性指数小于 2.5, 密度小于 0.880 克/厘米³, 结晶度小于 15 重量%。

20 18. 如权利要求 14 所述的光学层叠材料, 其特征在于所述光学层叠材料在膜厚为 125-1000 mcm 时其雾度值不超过 1%, 所述聚烯烃的多分散性指数小于 2.5, 密度小于 0.880 克/厘米³, 结晶度小于 10 重量%。

热塑性中间层膜

5 本申请是申请日为1995年9月28日的美国专利申请 No. 08/535,413 的部分继续申请。本发明涉及可用作光学层叠材料内中间层膜的选定热塑性配方的多层膜。

安全玻璃已有八十多年的历史，它广泛应用于火车、飞机、轮船等中作为窗户，在汽车工业，如小汽车、卡车和其它交通运输工具中用作挡风玻璃。
10 其特点是具有高的耐冲击性和抗穿透性，而且当它碎裂时，不会散射出玻璃碎片和碎屑。安全玻璃还应用于建筑业和现代建筑的设计中。例如用作商店和办公楼的窗户。

安全玻璃通常是借助于放置在两层玻璃片或板之间的聚合物膜中间层将这两层玻璃片或板粘合在一起的夹层物。可以用光学透明的刚性聚合物片，
15 如聚碳酸酯聚合物片来代替一层或两层玻璃片。

中间层由相对较厚的聚合物膜构成，该聚合物膜所具备的韧性和粘合性可以使玻璃即使在破裂或破碎情况也能粘结在中间层上。已有许多聚合物和聚合物组合物用于生产双层或多层无机或聚合物玻璃片的透明中间层膜。

用于无机和塑料玻璃的聚合物中间层必须具备多种性能，包括非常高的
20 透明度(低雾度)、高的耐冲击性和抗穿透性、极佳的 UV 光稳定性、对玻璃的高粘合性、低 UV 光透射率、低吸湿性、高抗湿性以及极高的耐候性。目前安全玻璃生产中广泛使用的中间层是由复杂的多组分配方制成，这类配方基于如下物质：聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚氨酯(PU)、聚氯乙烯(PVC)、乙烯共聚物(如乙烯-醋酸乙烯酯(EVA))、聚合的脂肪酸聚酰胺(PAM)、聚酯树脂(如聚
25 对苯二甲酸乙二醇酯(PET))、硅氧烷弹性体(SEL)、环氧树脂(ER)或聚碳酸酯(PC)(如弹性聚碳酸酯(EPC))。

许多主要的玻璃层叠材料生产商在考虑成本后，认为 PVB 组合物提供了最佳的综合性能。因此这些 PVB 组合物已成为许多层叠玻璃应用中首选的中间层。尽管普通的 PVB 中间层性能良好，然而也存在一些缺点。

30 PVB 的一个主要缺点是湿度敏感性。中间层膜湿度的提高会导致雾度增加，并会在最终的层叠平板玻璃产品中出现气泡。在层叠材料的周边特别会

出现这种问题，而且这种问题的严重程度会随时间明显增加。这对于生产商和消费者都是无法接受的。因此，必须采取特定的预防措施，使 PVB 膜的含湿量以及最终层叠平板玻璃制品的雾度最小。这些具体的预防措施包括缩短 PVB 膜的储存时间；在层压之前冷藏 PVB 膜；预干燥 PVB 膜；和/或在制备层叠材料的清洁室内使用吸湿装置。这些必要的预防措施增加了用聚乙烯醇缩丁醛中间层生产层叠材料的成本和难度。而且，尽管有这些预防措施并增加了生产成本，但是当层压的玻璃的边缘处于湿气中时，仍会出现雾度。这对许多现代汽车设计者所赞赏的现代的平镶式挡风玻璃是一个严重的问题。这些设计要求将层叠材料固定在窗框中的橡胶固定件尽可能少地叠合。为隐藏随时间形成的任何雾度，生产商已绕所有边缘印刷黑色圆点图案，圆点的密度随距层叠材料边缘的距离增大而下降。

PVB 的另一个缺点是在膜的配方中需使用增塑剂，用于提高耐冲击性、抗撕裂性和抗穿透性，以及用于改善 PVB 与玻璃的粘合。增塑剂会随时间迁移，导致层叠材料的性能变化。特别使人担心的性能变化是在层压的玻璃边缘开始出现分层，以及中间层会变得脆性并损失其安全特性。

PVB 膜和使用 PVB 膜构成的光学层叠材料的一个非常明显的缺点是由于 PVB 非常高的玻璃化转变温度(T_g)(接近室温 21°C (70°F))，使低温时耐冲击性较低。增塑的配方料的 T_g 在 0°C 至 -10°C 的范围。在低于 0°C 的温度下，使用 PVB 制备的安全玻璃受到冲击时很容易破碎而丧失其安全性能。

而许多其它的聚合物和配方虽然没有象 PVB 或 SurllynTM 树脂(Dupont 离聚物树脂)那样明显的吸湿性问题，但是在可比较的成本下，它们缺乏 PVB 膜的综合性能。而且，这样的一些聚合物和配方料需要增强处理，例如辐照、或使用另外的化学组分，如增塑剂，而这些组分会影响膜和使用该膜制得的光学层叠材料(如平板玻璃制品)的成本和性能。增塑剂会随时间迁移。这会对膜和使用该膜生产制品的性能产生不利影响。

最近研制的茂金属催化的线型低密度聚乙烯(LLDPE)，具有非常低的热封温度、低的可萃取物以及改善的透明度(与用常规和改进的 Ziegler-Natta 催化剂聚合的 LLDPE 相比)，这种线型低密度聚乙烯已设计用于包装应用。例如，在美国专利 A-5,420,220 中披露的一种茂金属 LLDPE 膜，其密度至少为 0.900克/厘米^3 ，具有低热封温度、低的可萃取物以及小于 20% 的雾度值。该专利披露的包装膜与常规的 Ziegler-Natta LLDPE 挤出的膜(其典型的雾度值大于 10%)相比，具有更低的雾度。但是，测定雾度采用的是针对非常薄的膜样品

(0.8-1.0 密耳, 大约 20-25 mcm)的 ASTM D-1003 法。光学层叠材料使用的膜则厚得多(7-14 密耳), 所披露的包装膜不能提供所需要的光学性能。例如, 安全玻璃制品必须具有低于 4%的雾度, 有些低于 2%或 1%, 在要求最严格的小汽车挡风玻璃应用中, 膜的厚度在 5-40 密耳, 雾度为 0.3-0.5%。

- 5 现已发现由含一种中间层膜的聚合物玻璃和/或无机安全玻璃可以制造具有改善性能的经济的、易加工的光学层叠材料, 所述中间层膜由基于基本为线型的极低密度或超低密度聚乙烯的聚合物、共聚物、或三元共聚物、它们的共混物和掺合聚合物的配方制成。在现代工业中, 术语线型低密度聚乙烯(LLDPE)指密度为 0.925-0.910 克/厘米³的乙烯聚合物或共聚物; 术语线型极低密度聚乙烯(LVLDPE)的密度为 0.910-0.880 克/厘米³; 线型超低密度聚乙烯(LULDPE)的密度为 0.880-0.850 克/厘米³。
- 10

- 使用各种茂金属催化剂体系可以生产极低密度和超低密度的聚乙烯, 以及其与丁烯、辛烯、己烯、丙烯、戊烯和其它共聚单体的共聚物。基本为线型的极低密度和超低密度的乙烯聚合物和共聚物, 当与一层或多层 EVA 膜共挤出或层压时, 形成用于玻璃“夹层物”的中间层膜, 它对玻璃和聚合物基
- 15 材的粘合优良, 具有高的透明度、非常高的抗湿性、储存、加工和使用期间极低的吸湿性、极高的 UV 光稳定性以及良好的耐热性。这些聚合物的低密度、高产率(由一个单位重量的树脂制得的膜的平方米数较高)、以及较高的耐冲击性和抗穿透性使人们能够使用较薄的中间层膜, 而且与 PVB 和单片 EVA 膜以及它们的光学层叠材料相比, 提供了明显的经济优势。提出的中间层的成本较普通的 PVB 中间层成本低 20-30%。中间层成本一般约占最终光学层叠材料成本的 30%。因此, 中间层成本的显著下降会使层压玻璃制品的成本明显下降。
- 20

- 本发明是一种用于光学层叠材料的中间层膜, 所述光学层叠材料在膜厚
- 25 为 125-1000 mcm 时的雾度值小于 4%, 所述中间层膜包含层叠在至少一层乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜上的至少一种多分散性指数小于 3.5、密度约为 0.850-0.905 克/厘米³和结晶度低于 20%(重量)的基本上为线型的低密度聚烯烃的膜。本发明包括由该中间层膜制得的层叠材料。

- 本发明还提供了含中间层膜的光学层叠材料, 并提供了生产这些产品的方法, 该方法包括下列步骤: 选择一种茂金属催化、基本上为线型的密度约
- 30 小于 0.905 克/厘米³的极低密度聚乙烯(LVLDPE)或密度约小于 0.880 克/厘米³的超低密度聚乙烯(LULDPE), 将厚度为 125-1000 mcm 的选定聚乙烯的膜层

叠在至少一层 EVA 膜上,形成中间层膜,将该中间层膜放在至少两片无机或聚合物玻璃板之间。应理解在此所用的术语“LVLDPE”和“LULDPE”不仅包括均聚的聚乙烯,还包括乙烯与本领域所知的其它共聚单体的共聚物,例如与 α -烯烃(如丁烯、辛烯、丙烯、戊烯和己烯)的共聚物。

- 5 中间层膜还可以包含添加剂混合剂,该混合剂包括:用于改善对玻璃和/或塑料板的粘合的偶联剂(0.1-2.0 重量%,较好是 0.2-2.0 重量%);用于增加中间层的光透射性(降低雾度)的澄清剂(成核剂)(0.01-2.0 重量%,较好是 0.02-2.0 重量%,更好是 0.05-2.0 重量%);以及用于降低 UV 光透射性的 UV 光吸收剂(0.1-1.5 重量%)。为获得安全玻璃和/或塑料层叠材料的特殊性能还可以加入其它添加剂。可以加入配方总重量的约 0.05-2 重量%的交联剂。其它添加剂的例子包括颜料、着色剂或母料(concentrates)以及 IR 光阻挡剂(blocker)。

本发明的膜还可以在其它使用无机玻璃和塑料片或板生产的多层产品中用作中间层。

- 15 在此使用的基本为线型的 LVLDPE 和 LULDPE 制成的膜,其透明度应大于 70%,较佳为大于 75%,最好大于 80%,其雾度值应小于 4%,较佳为小于 2%,最好小于 1%(这两种光学参数均按照 ASTM D-1003 测定),这样的膜才适合生产光学层叠材料的中间层膜。最好使用由茂金属催化剂体系聚合的基本为线型的乙烯聚合物/共聚物,因为这类催化剂提供的热塑性聚合物具有低密度和非常窄的分子量分布(MWD)。一般由多分散性指数(PI),即重均分子量与数均分子量之比(M_w/M_n)表征聚合物的 MWD,而这些都可由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的分子量分布来计算。茂金属催化的聚乙烯,其 PI 值极低,即 MWD 非常窄。茂金属聚乙烯的 PI 值一般小于 3.5,存在 PI 一般在 2.0-2.5 的窄范围内的可购得的工业级的 LLDPE。窄 MWD,即大分子链的长度非常一致,并具有极窄和一致的共聚单体和支链分布,会导致低结晶度(小于 20%),高透明度和低的膜雾度。

- 20 使用多分散性小于 3.5,较好的小于 2.5,最好小于 2.3;密度较好小于 0.910 克/厘米³,较好小于 0.885 克/厘米³,最好小于 0.880 克/厘米³;结晶度小于 20 重量%,较好小于 15 重量%,最好小于 10 重量%的乙烯树脂可制备高光学质量的膜和无机安全玻璃(雾度小于 3%)。另外的要求包括共聚单体含量不超过 10 摩尔%,对于大多数产品还包含膜添加剂混合剂。

最合适树脂的选择取决于将要生产的层叠材料的类型以及对不同应用的光学性能的要求。例如,要求中间层膜和玻璃层叠材料的雾度(高质量的无机玻璃厚度高达 5-6 毫米也不会增加层叠材料的雾度)小于 3%,可使用 $PI=3.5$,

密度为 0.910 克/厘米³、结晶度小于 20%的 LVLDPPE 作为生产中间层的基础树脂。这样的中间层可用于生产音屏材料、屏等。对诸如特种玻璃屏、挡风玻璃和一些类型的建筑玻璃等更严格的应用，工业标准要求最终产品具有更高的透明度，即雾度在 2%或更低的水平。在这类情况，只有 PI 小于 2.5、密度小于 0.880 克/厘米³、结晶度小于 15%的 LULDPE 是合适的。对许多诸如大公共建筑物的窗户和其它类型的特种建筑玻璃、小汽车玻璃窗、以及火车和轮船的窗户等的重要应用，光学层叠材料的雾度应不超过 1%，对这些应用，应使用 PI 小于 2.5，密度小于 0.880 克/厘米³、结晶度小于 10%的 LULDPE 级。对汽车的挡风玻璃(对雾度值要求最严格的一类安全玻璃)，优选 PI 小于 2.3，密度小于 0.880 克/厘米³、结晶度小于 10%的聚合物。

膜和玻璃层叠材料的光透明度以及雾度取决于中间层的厚度。根据安全要求(耐冲击性和抗穿透性以及碎裂时保留玻璃碎片的能力)来决定中间层膜的最小厚度。膜的极高的缺口耐冲击性和抗撕裂性使得满足玻璃“夹层物”的安全标准所需的中间层厚度得以降低。例如在制造建筑物安全玻璃中，可以用本发明的 0.25 毫米(10 密耳)厚中间层代替普通使用的 0.35 毫米(14 密耳)厚的 PVB 基膜来制造安全玻璃。对某些光学产品甚至可使用 0.175 毫米(7 密耳)的中间层。中间层厚度的显著下降有助于进一步提高膜的产率、降低雾度，并使中间层以及层压产品更为经济。

用于生产本发明中间层膜的乙烯共聚物树脂应选自含有限含量（相对于乙烯单体而言）的共聚单体的乙烯共聚物。共聚单体的含量增加至超过 10 摩尔%，会导致树脂的熔点和软化点降低。这是不合要求的，因为无机安全玻璃必须通过“沸腾试验”(层叠材料置于水中煮沸 1 小时后，应不增加产品的雾度，且不会在中间层内产生气泡)。

共聚单体含量大于 10 摩尔%的线型乙烯共聚物或三元共聚物，由于其熔点(软化点)温度较低，仅约为 50-75℃，因而使用这类物质是不可取的。要使这些聚合物在本发明中 useful，可以交联这些聚合物，以提高其熔点温度至所需的水平(100-140℃)。交联需要用如过氧化物或辐照的处理。但是过氧化物含量的增加会使熔体粘度和能耗增加，并且会由于产生凝胶而导致丧失膜的光学质量。高辐照强度(例如，超过 10 MRad 的电子束处理)会产生类似的问题而且在经济上是不利的。

与 PVB 膜不同，本发明制备的聚烯烃膜，由于基本为线型的乙烯聚合物/共聚物的高的缺口耐冲击性和抗撕裂性，而不需要增塑剂。

聚烯烃由于聚烯烃分子的非极性而与包括其它聚合物和无机玻璃的基材的粘合很差，因此本发明的中间层膜可含有一种偶联剂（如硅烷），以提供聚烯烃膜对玻璃和其它基材的良好粘结。在最佳的实施方案中，中间层膜包含在聚烯烃膜的一面或两面上的 EVA 膜“皮层”。具有该 EVA 皮层，中间层膜可容易且牢固地与玻璃或聚合物基材粘合（如通过压热器法或加热和加压），而无需向聚烯烃中加入偶联剂，也无需利用在玻璃或基材上施加底涂层。与含有硅烷偶联剂添加剂的聚烯烃膜相比，EVA 皮层在中间层膜和层叠物之间提供了一层具有较高弹性的粘合剂层，从而得到优良的层叠材料。因此，对于用聚烯烃膜/EVA 膜层压件制得的中间层膜和光学层叠材料，偶联剂和底涂层是可选组分。

硅烷偶联材料和此处所述的任何其它任选的膜添加剂可加入聚烯烃膜中，或者加入 EVA 膜中，或者加入两者中。中间层膜可以仅在聚烯烃膜中，或者仅在 EVA 膜中，或者在这两者中含有这些可任选的添加剂，这取决于光学层叠材料应用的特征和要求。

在一个较佳的实施方案中，可以向 EVA 中加入交联剂，包括但不限于过氧化物和引发剂的混合物，以提高所得中间层膜和层叠材料的使用温度，并降低层叠材料的雾度值。

中间层膜宜还包含有效量的 UV 光吸收剂。为了在光学层叠材料中获得特殊的性能，还可以加入其它的添加剂。其它的添加剂的例子包括颜料、着色剂或母料以及 IR 阻挡剂。本发明的膜可以用作安全玻璃的中间层，以及用无机玻璃或塑料片或板生产的其它双层和多层产品的中间层。

在将中间层热层压至聚合物或无机基材时，会发生重结晶，应控制这种重结晶，避免产生雾度。光学层叠材料的层压过程是在升高的温度以及压力下进行的。例如，可以在压热器中，在约 110-185℃ 的温度范围以及压力下，用 PVB 中间层膜工业化生产现代的安全玻璃。膜处于这些条件下相当长的时间，最多为数小时。在这些条件下，中间层中聚合物的结晶（“重结晶”）可导致雾度增加并丧失光学质量。可以使树脂交联来使热层压过程中的重结晶最小。另外，低程度或中等程度的交联使基本为线型的聚乙烯树脂的软化点温度升高至高达 PVB 的典型使用温度 80-130℃，甚至更高。可以采用各种交联方法，例如过氧化物、过氧化物-硅烷醇和辐照（电子束）处理。其中过氧化物工艺较佳。

通过在中间层配方中加入成核剂（澄清剂），聚合物的形态结构可达到额外

的稳定,使最终的层叠材料在层压和受热(加热和阳光)时,能保持极低水平的结晶度和雾度。

本发明的层压产品是用 0.125-1.0 毫米(5-40 密耳)厚的中间层膜制成的光学层叠材料,该中间层膜是由基于基本为线型的 VLDPE 和 ULDPE 的聚合物及其共聚物、共混物和掺合聚合物的配方制成, LVLDPE 密度约为 0.910-0.880 克/厘米³、LULDPE 的密度约为 0.880-0.850 克/厘米³。使用茂金属催化剂体系可以聚合这些聚合物,该催化剂体系可提供基本线型的大分子链结构以及非常窄的分子量分布,即多分散性指数小于 3.5,较好的小于 2.5,最好的小于 2.3,和非常低的树脂初始结晶度,即低于 20 重量%,较好的低于 15%,最好的低于 10%。密度小于 0.850 克/厘米³的基本线型的聚乙烯聚合物或共聚物的结晶度小于 10 重量%,并具有极低的初始雾度(0.3-3%)。但是,这些聚乙烯树脂的熔点温度极低(55-60℃),需要重度交联以提高其使用温度并避免加工问题。使用密度低于 0.850 克/厘米³的 LULDPE 树脂不能满足对安全玻璃的工业要求,原因是热稳定化树脂所需的交联量会造成层叠材料的雾度增加。

配方料可以在高速干混机内与添加剂混合剂混合,并使用熔融配混挤出机配混该配方料。本发明采用了 Werner Pfleiderer Corporation 制造的型号为 ZSK-30 的双螺杆同向旋转挤出机(30 毫米螺杆)和 ZDS-53 型(53 毫米螺杆),但也可以使用任何其它合适的配混挤出机。配混挤出机应能使热塑性基础树脂与相对少量的所需添加剂均匀混合。

在用于本发明的聚烯烃膜的优选生产方法中,使用有许多孔(例如 6 孔)的口模板,使从挤出机中出来的熔体形成线料。在水浴中冷却该线料;切成标准大小的粒料(直径为 1-4 毫米,长 2.5-5 毫米);然后干燥。储存经造粒的配方料,并在需要时挤出成膜。

可采用熔体流延挤出工艺和熔体吹胀挤出工艺来制膜。在合适的工艺中,挤出膜的生产线上可配备扁平挤出模头和流延辊或转鼓,用于校正膜卷材的厚度并冷却之。在冷却后,将该膜卷绕成膜卷。

产品选择的厚度和宽度取决于具体应用(例如,建筑物玻璃、汽车玻璃、特殊的塑料层叠材料),而且可以在约 125 mcm (5 密耳)-1,000 mcm (40 密耳)的范围变化。

如果需要,可在形成膜之前或之后交联聚合物,以提高中间层的软化点温度和使用温度。工业上已知聚烯烃交联的方法,它们包括过氧化物、过氧

化物-硅烷醇和辐照技术。

在此所有的膜和层叠材料中，优选的基础树脂是选自密度约小于 0.910 克/厘米³的用茂金属催化剂体系聚合的 PE 聚合物和共聚物中的 VLDPE 热塑性材料(塑性体或弹性体)。常规的低密度聚乙烯(LDPE)，其密度一般约为 0.915-5 0.925 克/厘米³，而所谓中密度聚乙烯(MDPE)的密度约为 0.926-0.940 克/厘米³。

VLDPE 类树脂一般可进一步划分成 PE 塑性体和 PE 弹性体，PE 塑性体是低结晶度(在约 10-20%范围)，密度约 0.914-0.900 克/厘米³的树脂；PE 弹性体是完全无定形树脂，其密度约为 0.899-0.860 克/厘米³，含有聚合时会产生橡胶(如二烯橡胶)的共聚单体。

10 有许多品级的线型乙烯聚合物(塑性体和弹性体)适合于挤出本发明的中间层，例如 Exxon “EXACT” 系列的茂金属 PE 塑性体和弹性体，Dow “AFFINITY” 系列的 PE 塑性体，以及 Dow “ENGAGE” 系列的 PE 弹性体。一些适合于中间层膜的基础树脂品级的例子列于表 1。

表 1
一些 LVLDPPE 和 LULDPE 聚合物的性能

聚合物		密度	DSC	拉伸强度 MD/TD	断裂伸长率 MD/TD	耐冲击性 ^b	雾度 ^a
品级	共聚单体	克/厘米 ³	°C	Psi	%	克/密耳	%
Exxon EXACT 树脂:							
3027	丁烯	0.900	92	8160/5210	450/700	408	0.4
3033	三元共聚物	0.900	94	9800/9020	470/580	1125	2.9
3034	三元共聚物	0.900	95	10420/8280	350/610	1450	0.3
4011	丁烯	0.885	66	3260/3260	800/800	350	0.4
3028	丁烯	0.900	92	8670/7250	590/680	177	3.1
4015	丁烯	0.896	83	7409/6372	480/587	1368	0.8
4049	丁烯	0.875	82	4670/4450	690/780	345	0.3
SLP							
9042	三元共聚物	0.900	96	8150/8200	460/550	1125	0.8
SLP							
9045	三元共聚物	0.900	99	7390/5100	400/700	2062	0.3
Dow “AFFINITY” 树脂:							
PL 1880	α-烯烃	0.902	100	7170/3800	570/560	500	1.1
PL 1845	α-烯烃	0.910	103	6580/4870	527/660	362	0.7
SM 1250	α-烯烃	0.885	51	3700/3950	1000/900	500	1.3
Dow “ENGAGE” 树脂:							
KC 8852	α-烯烃	0.875	79	4600/4900	890/850	150	0.5
EG 8150	α-烯烃	0.868	62	1600/1750	880/790	450	0.4

^a 采用 ASTM D-1003 法, 测定 0.8-1.0 密耳流延膜样品的雾度。

^b 耐冲击性是采用 ASTM D-1709 法测量的落镖冲击试验的 F50 值。

5

表 1 所列出的树脂品级仅用于说明。也可以使用许多其它密度小于约 0.905 克/厘米³ 的茂金属 LVLDPPE 和 LULDPE 塑性体和弹性体生产玻璃和塑料层叠材料所用的中间层。

添加剂混合剂可包括各种功能组分。各组分的类型和含量取决于将要生产的安全玻璃和/或塑料层叠材料的类型及其用途。在此描述了一些添加剂的

10

例子。在中间层配方中可加入这些添加剂以及常规添加剂。

可以加入偶联剂来提高塑料中间层与没有底涂层的玻璃和其它基材的粘合。较好的偶联剂包括乙烯基-三乙氧基-硅烷、氨基-丙基-三乙氧基-硅烷，但其它的偶联剂也可以加入到配方料中。偶联剂的浓度应在约 0.2-2.0% 的范围。

- 5 当使用浓度约低于 0.2% 的偶联剂时，硅烷不能提高中间层与玻璃的粘合。当浓度超过约 2.0% 时，会增加中间层的雾度。偶联剂浓度在约 0.5-2.0% 的范围较好，最好是在约 0.7-1.5% 的范围。

- 10 可以加入 UV 光吸收剂，以阻挡紫外光并提供保护，使中间层免受紫外光透射的不利影响。可以使用工业上已知的多种 UV 光吸收剂。较佳的吸收剂是由 CIBA-Geigy Corporation(瑞士/德国)提供的 CHIMASORB TINUVIN 944 UV 光吸收剂；购自 American Cyanamid Corporation 的 CYASORB UV-9 吸收剂；由 Noramco Corporation(USA)提供的可聚合的苯并三唑(NORBLOCK™)吸收剂。使用吸收剂的浓度应该在约 0.1-1.5% 范围，较好的在约 0.25-1.5% 范围，最好在约 1.0-1.5% 范围。

- 15 可加入成核剂以改善光学性能和透明度；降低膜雾度并稳定材料的形态结构。加入成核剂有助于减小结晶单元的大小，提供在层压期间再加热膜之后或暴露于阳光或其它热源后的稳定性。从市场可购得各种成核剂。大多数是基于己二酸的化合物。一类合适的成核剂是得自 Milliken Corporation 的商品名为 MILLAD 的产品。有几种品级的 Milliken 产品，其中较好的包括：
- 20 MILLAD 3905、3940 和 3988 品级。

成核剂的浓度可在约 0.05-2.0% 范围。成核剂的含量取决于聚合物基质的最初雾度、要澄清的膜的厚度、以及树脂的密度和结晶度。在本发明的茂金属 LVLDPPE 和 LULDPE 聚合物中 MILLAD 3905、3940 和 3988 成核剂的浓度，较好的约为配方料重量的 0.2-2.0%，最好在约 0.5-1.0% 范围。

- 25 非常小颗粒的无机物也可以用作成核剂。例如高纯度的硫酸钙或碳酸钙的亚微米级粉末(其等效粒径在约 0.1-3 μm 范围)，实际上具有与己二酸类成核剂相同的效率。

- 30 当要求用于建筑物、装饰物和其它应用的安全玻璃或塑料层叠材料有特殊的颜色效果时，可以加入颜料、染料和/或浓色母料。由着色工艺决定使用这类添加剂的浓度。

还可以加入其它的添加剂，获得中间层和所得的中间层膜产品的特殊性能，例如降低 IR 光透射性；增加反射性、减少粘连和改善膜的滑爽性。

本发明的中间层膜产品可以是表面光滑的，或在其表面压印图案，这样有助于在层压期间抽空玻璃板(片)与中间层之间的空气。可以用压花辊在膜产品的一面或两面都压印图案。还可以用有专门设计外形的挤塑模头形成图案。

可采用不同的技术使本发明的聚合物交联。在配方中加入有机过氧化物(例如过氧化二枯基)的过氧化物工艺很有效。这可令使用温度至少提高 20-70℃。但是，这种工艺需要非常精确的加料设备，必须非常小心地实施该工艺，因为它会导致膜的雾度和凝胶含量的增加。

过氧化物-硅烷醇工艺需要的过氧化物量少得多，因而是一种方便的方法。与有机过氧化物法相比，过氧化物-硅烷醇交联提供的交联程度略低，但它不需要专门的加料设备，不会难以获得产品的所需光学性能。可在聚烯烃基质中使用过氧化物-硅烷醇-催化剂混合物的母料，实施硅烷醇工艺。这类母料有例如 OSI Corporation(USA)商标为 SILCAT R 的产品。该母料可与基础树脂和其它添加剂在一个干混机内混合，在双螺杆挤出机中配混，造粒，最后挤出成膜。在配混和膜挤出期间，硅烷醇被接枝到聚合物链上。只有在水处理膜后才发生聚合物的交联。通过在热水中沸腾处理或蒸汽处理可加速交联。最终的产品在层压至玻璃或塑料基材之前应予以干燥。

使用过氧化物-硅烷醇-催化剂 SILCAT R 母料的浓度应在约 0.2-5% 范围，在约 0.5-3% 范围较佳，最好在约 0.5-1.7% 的范围。对于密度较低和软化点较低的塑性体/弹性体基础树脂，交联剂的浓度应较大。

另一种交联本发明聚合物材料的方法是辐照，例如用电子束处理挤出的膜。经强度约为 2-20 MRd 的电子束辐照，软化点温度能提高 20-50℃。对由最初软化点为 55-90℃ 的茂金属 PE 弹性体基的配方制成的膜，最佳的辐照强度在约 5-15 MRd，对由最初软化点为 90-105℃ 的茂金属 PE 弹性体基的配方制成的膜，最佳辐照强度在约 2.5-10 MRd 范围。上述强度的电子束处理使得软化点温度(Vicat Softening Point)达到安全玻璃应用所需的 110-145℃，比得上目前工业上使用的 PVB 中间层。

采用了上述化合物的不同添加剂混合剂可用于生产用于不同用途的中间层膜。

制得的产品性能取决于基础树脂、添加剂混合剂、以及膜的厚度。本发明产品的诸如吸湿性、UV 光稳定性、耐冲击性、低温脆性、可加工性以及成本的多种性能均优于目前用于玻璃和其它基材层压的 PVB 中间层。本发明产品的诸如雾度降低、紫外光阻挡、抗穿透性的一些性能与 PVB 不相上下。

本发明的产品不含增塑剂（它的存在会使中间层随时间泛黄），并由于基本材料的较低密度（0.850-0.905 克/厘米³，与之相比 PVB 的密度为 1.10-1.15 克/厘米³）可提供较高的产率（每磅树脂可生产更多平方英尺的膜）。

采用与 PVB 中间层所用的相同技术和条件，可将本发明的中间层层压至无机玻璃和聚合物基材。可以在压热器中、在 140-170℃ 的温度和 12-23 巴(bar) 的压力下，生产良好质量的无机玻璃层叠材料。经常采用的压热器层压条件如下：温度为 135-165℃，压力为 13-17 巴。

下面的本发明实施例可用于具体说明以上内容。这些实施例和比较例用于更详细地说明本发明，但不构成对本发明的限制。

10

将 LVLDPPE 和 LULDPE 基的配方料加工成膜

LVLDPPE 和 LULDPE 聚合物基的配方料可如下制得：用由 Werner Pfleiderer Co. of Ramsey, New Jersey 制造的双螺杆挤出机 ZSK-30（配有两个直径为 30 毫米的同向旋转螺杆）混合 LVLDPPE 和 LULDPE 聚合物熔体与添加剂混合剂。所有配方料在一个高速干混机(涡轮式混合机)内以 300 rpm 的转速预混 20 分钟，随后送入双螺杆挤出机。ZSK-30 挤出机配备了一个六孔口模板。所有的配方料挤出成线料。在水浴中冷却该线料，然后切成标准大小的粒料(直径 2.5-3 毫米，长度为 3-4 毫米)。双螺杆挤出机其机筒的温度分布如下：进料段 #1：115-125℃；机筒段 #2：180-195℃；机筒段 #3：205-225℃；机筒段 #4：215-230℃；口模板：220-245℃。螺杆的速度为 150 rpm。用室温下的空气流干燥所得粒料。

采用由一个 30 毫米的单螺杆挤出机(由 Davis Standard-Killion, New Jersey 制造)组成的流延膜生产线，将挤出的粒料加工成膜。Killion 挤出机螺杆的直径为 30 毫米，螺杆长度/直径(L/D)为 24:1。该挤出机配备了口模宽约为 28 厘米(11 英寸)的扁平挤出模头。每一种配方料制备两种厚度(0.18 毫米和 0.36 毫米)的膜。表 2 描述了这些制得的配方料。单螺杆膜挤出机的机筒分成四个加热段，使聚合物材料的温度逐渐增加至模头接套、过滤器和扁平模头温度。机筒 1-4 段的各段温度分别保持在 150-160℃；190-200℃；180-220℃；230-245℃；240-260℃和 240-260℃。模头接套的温度保持在约 230-260℃。模头的中间部分的温度保持在约 245-255℃，模头两边的温度保持在约 255-265℃，模唇温度保持在约 260-270℃。

根据所用树脂的熔体流动速率，每段的温度在相对窄的范围内变化。对 0.18

毫米厚的膜,螺杆速度保持在 14-17 rpm,对 0.36 毫米厚的膜保持在 19-22 rpm。

将每一种膜挤出,用三辊流延辊冷却,并卷在 7.6 厘米的芯辊上。对制得的每一种膜切割出十五个样品进行试验。五个取样位置各相距 10 线性英尺,在每个取样位置在膜卷材宽度上的三点(膜的两边和中间)获取样品。

- 5 对于 EVA 膜/聚烯烃膜的层叠材料,EVA 膜较好是以 A/B/A (EVA/聚烯烃/EVA) 的结构共挤出,形成对称的层叠中间层膜。EVA 膜可与聚烯烃膜分别挤出,或者以聚烯烃膜所述方式浇铸在表面上成膜。用于光学层叠材料中间层膜的合适 EVA 材料可以得自 Bridgestone Corporation, 日本东京、Exxon Corporation, Baytown,得克萨斯州、Springborn Technology & Resources, Inc.,
10 Enfield, 康涅狄格州、和 Norton Performance Plastics Corp., Wanye, 新泽西州。

膜的试验方法

对按照上述方法制得的膜样品的储存后水含量、软化点、拉伸强度和断裂伸长率、抗撕裂强度、光透射率和雾度进行试验。

- 15 储存后水含量的试验如下进行:将样品膜在 20℃, 50%相对湿度下放置 14 天,测定放置前后的样品重量变化。软化点在差热扫描量热计(DSC)上以每分钟 2.5℃的加热速度测定。按照 ASTM D-638 试验方法测定断裂伸长率和拉伸强度。按照 ASTM D-882 试验方法进行撕裂强度的试验。在两层 3 毫米厚的透明钠钙硅酸盐玻璃板之间层压 0.36 毫米厚的膜之后,测定其透光性和雾度。
20 采用 ANSI 标准 Z26. 1T2 测定透光性。采用德国标准 DIN R43-A.3/4 测定雾度。

制备玻璃层叠材料

- 按照下面所述制备安全玻璃层叠材料样品用于这些实施例。采用 3 毫米
25 厚,尺寸为 10×10 厘米的透明钠钙硅酸盐玻璃板制备所有的样品,用丙酮清洁玻璃样品,除去玻璃表面的灰尘、油渍和其它污染物。在层压步骤之前,用作对照样品的 PVB 膜需干燥数小时,使其含湿量降低至 0.5 重量%或更低,并在干燥后立刻用于层压。其它的膜在进行层压步骤之前无需进行干燥。

- 30 切割 10×10 厘米的膜样品用于层压。将该样品放在下面玻璃板的表面上,然后用橡胶辊将该膜样品压在玻璃板上。在该膜的上面放置另一块玻璃板,形成夹层结构,然后夹紧该结构。将该夹层物放在一个试验压机(型号 3891,由 Carver Inc., Wabash Indiana 制造)中,该压机配备了由微处理机监测的温度-

压力-时间控制系统。采用下述循环层压玻璃：在 1 小时内从室温加热至 135℃，在 135℃和 13.5 巴压力下保持 30 分钟，慢慢释放压力至常压，并在 2 小时内冷却至室温。在层压过程中加热熔化膜表面。

5 试验玻璃-膜-玻璃层叠材料，所得试验结果与在安全玻璃生产中常用作中间层的 Monsanto, St. Louis, Missouri 销售的品牌为 Saflex SR 41 的 PVB 膜和 Elf Atochem, Philadelphia, Pennsylvania 销售的品牌为 EVA Poly BD 300 的乙烯-乙酸乙烯酯膜(EVA)膜得到的结果进行比较。

实施例 1

10 用 LVLDPPE 和 LULDPE 树脂制备几组膜，各树脂具有实际上恒定的分子量(约 100,000)，但具有不同的分子量分布(MWD)，多分散性指数($PI=M_w/M_n$) 在 1.02-1.04(实际上的单分散聚合物)至 4.5-6.0 的范围。所有样品均用相同的包含 1.0%偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷和 0.9% Millad 3940 成核剂的添加剂混合剂来制备。

15 由于 PI 对聚合物结晶的影响，由上面这些树脂构成的各中间层膜的雾度有明显的差别。由表 2 的结果可以证实，树脂的 PI 应小于 3.5，较好小于 2.3，最好小于 2.2，才能获得适合于光学膜的雾度值。

表 2

树脂样品	MWD(PI)	玻璃-膜-玻璃层叠材料的雾度
M-1	1.02	0.54-0.68
M-2	1.04	0.57-0.80
M-3	1.08	0.61-0.90
E-1	2.00	0.59-0.87
E-2	2.20	0.58-1.30
E-3	2.30	0.77-1.15
D-1	2.20	0.87-1.40
D-2	2.30	0.76-1.55
U-1	4.00	1.96-2.35
U-2	4.50	1.99-3.85

实施例 2

使用紫外光吸收剂，提供能阻挡紫外光的膜和层叠材料。用由 Exxon Exact 3024 树脂制得的 0.36 毫米厚的中间层膜生产玻璃-膜-玻璃夹层物，所得数据列于表 3。使用含不同量的 UV 光吸收剂的 Exxon Exact 4011 和 4015 树脂和
5 其它 LVLDPPE 树脂获得类似的结果。

表 3

UV 吸收剂 %	具有以下物质的层叠材料的紫外光透射率 ^a (%)		
	Chimisorb ^b 944 FD	UV-Check ^c AM 300	Norblock ^d 7966
0.00	54.5-57.1	54.5-57.1	54.5-57.1
0.05	47.8-54.6	47.3-51.4	40.2-43.4
0.10	12.8-16.1	11.4-13.5	9.9-11.2
0.25	9.9-11.9	9.0-10.7	6.4-7.0
0.50	4.9-5.1	4.6-5.0	3.3-3.8
0.75	3.3-3.8	3.0-3.6	1.6-2.0
0.90	1.9-2.8	1.6-1.9	0.7-0.9
1.00	0.8-0.9	0.6-0.8	0.3-0.5
1.20	0.3-0.5	0.3-0.5	0.2-0.3
1.50	0.3-0.4	0.3-0.4	0.1-0.3
2.00	0.2-0.3	0.2-0.3	0.0-0.1

a. 用得自 BYK Gardner Corp.的 Haze-Gard Plus 仪器测定透光性。

b. 得自 Ciba Geigy Corp.的 Chimisorb 944 LD 吸收剂。

10 c. 得自 Ferro Corporation 的 UV-Check AM 300 吸收剂。

d. 得自 Noramco Inc.的 Norblock 7966 吸收剂。

观察到吸收剂浓度为 1.5-2.0%时，UV 光吸收剂对膜和层叠材料的雾度有不利影响。

15 向膜配方料中加入 0.1-1.5%，较好是 0.25-1.5%，最好是 1.0-1.5%量的各种 UV 光吸收剂，可获得 UV 光阻挡性能，而不降低雾度和其它关键的膜性能。UV 光吸收剂的浓度低于 0.1%是无效的。

可聚合的吸收剂(如 Norblock 吸收剂)比不可聚合的化合物更为有效，其

用量更少。

实施例 3

使用偶联剂以增加膜与层状材料的粘合性，层状材料的表面未用底涂料
5 预处理。

使用由 Exxon 生产的茂金属 LVLDPPE 三元共聚的 Exact 3033 塑性体和由
Dow 生产的 LULDPE KC 8852 弹性体与偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和
氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)制备几组配方料，用来确定膜中硅烷的最佳浓
度。将膜挤出，随后在压热器中层压玻璃-膜-玻璃样品。测定使用偶联剂和未
10 用偶联剂制成的膜的 Pummel 值。粘合性（Pummel 测量值）的评价结果表明
（参见表 5），VTES 或 APTES 在其浓度小于 0.2 重量%时，实际上都不能提
高中间层对无机玻璃的粘合性。当用量超过 2 重量%时，硅烷会变成脱模剂，
明显降低 Pummel 值。

表 4

基础树脂	硅烷(重量%)	粘合性(Pummel 值)	
		VTES	APTES
<u>Exact 3033:</u>	0.00	-	-
	0.10	0-1	0-1
	0.15	0-1	1
	0.20	2	2-3
	0.25	2-3	2-3
	0.50	3-4	3-4
	0.70	4-5	4-6
	0.90	4-5	4-6
	1.00	5-6	6-7
	1.20	7-8	8-9
	1.50	8-9	9-10
	1.70	8-9	9-10
	2.00	7-8	8-9
	2.20	3-4	4-5
	2.50	1-2	2-3
<u>KC 8852:</u>	0.00	-	-
	0.15	0	0
	0.35	0	0-1
	0.50	1-2	1-2
	0.70	2-3	3-4
	0.90	4-5	6-7
	1.50	5-6	7-8
	1.70	8-9	9-10
	2.00	8-9	9-10
	2.20	3-4	3-4
	2.40	1-2	1-2

表 5 中的所有数据都是用 4-5 个同样样品进行测定后的平均值。

表 5 中的实施例表明, 硅烷偶联剂在 0.2-2.0% 的范围内有效, 但是当以
5 0.7-2.0% 的量, 最好是 0.7-1.5% 的量, 在配方料中加入 VTES 或 APTES 时,

能获得与玻璃的粘合性的较佳值(Pummel 值不小于 4-5 个单位)。偶联剂的浓度大于 1.5%，会使膜的雾度略有增加，其浓度超过 2.0%，雾度增加到不能接受的程度。

5 实施例 4

使用澄清剂以提高膜的透明度并降低其雾度。澄清剂是通过降低膜中的结晶量、控制膜中晶体的大小和一致性来降低膜雾度并提高膜透明度的成核剂。本发明所使用的 LVLDPPE 和 LULDPE 聚合物的最初结晶度小于 20%。

制备基于各种具有不同密度、最初结晶度和雾度的聚合物的几组配方料，随后挤出厚度分别为 0.175 毫米和 0.36 毫米的两种膜。另外，在所有配料中加入约 1.1% 的 VTES 偶联剂，以获得膜与玻璃的良好粘合性。用该膜样品制备安全玻璃夹层物(玻璃-膜-玻璃)样品。采用多个流延辊的冷却温度变化来骤冷膜并影响其初始结晶度和雾度，挤出成膜。对膜的雾度评价表明，雾度的增加实际上与膜厚成线性关系。下面给出同一厚度(0.175 毫米(7 密耳))的不同膜的雾度值。玻璃厚度为 3 毫米。对用压热器在 140℃ 和 13 巴压力下生产的安全玻璃，雾度对基础树脂最初结晶度和 Millad 3940 澄清剂含量的评价结果列于表 5。

表 5 中的所有树脂的多分散性指数为 2.3-2.5。

表 5

样品	树脂密度 克/厘米 ³	最初结晶度 重量%	树脂的 最初雾度%	Millad 3940 澄清剂 重量%	层叠材料雾度 %
批号 # 1 Exxon Exact 树脂					
1.1	0.915	24	16	0	38
1.2	0.915	24	16	0.05	29
1.3	0.915	24	16	0.15	26
1.4	0.915	24	16	0.20	24
1.5	0.915	24	16	0.50	17
1.6	0.915	24	16	1.00	11
1.7	0.915	24	16	1.50	10
1.8	0.915	24	16	2.00	10
1.9	0.915	24	16	2.50	11

批号 # 2 Exxon Exact 树脂					
2.1	0.905	16	8	0	8
2.2	0.905	16	8	0.05	8
2.3	0.905	16	8	0.15	8
2.4	0.905	16	8	0.20	5
2.5	0.905	16	8	0.50	4
2.6	0.905	16	8	1.00	3.5
2.7	0.905	16	8	2.00	3.5
2.8	0.905	16	8	2.50	5.5
批号 # 3 Exxon Exact 树脂					
3.1	0.900	11	5.5	0.10	5.5
3.2	0.900	11	5.5	0.50	4.6
3.3	0.900	11	5.5	0.90	3.8
3.4	0.900	11	5.5	1.20	3.6
3.5	0.900	11	5.5	1.50	3.2
3.6	0.900	11	5.5	2.00	3.4
3.7	0.900	11	5.5	2.30	4.8
批号 # 4 Exxon Exact 树脂					
4.1	0.896	8	4.7	0.20	4.7
4.2	0.896	8	4.7	0.50	2.9
4.3	0.896	8	4.7	0.90	2.2
4.4	0.896	8	4.7	1.20	2.0
4.5	0.896	8	4.7	2.20	2.4
批号 # 5 Exxon Exact 树脂					
5.1	0.888	7	3.9	0.50	1.90
5.2	0.888	7	3.9	0.75	1.41
5.3	0.888	7	3.9	0.90	1.11
5.4	0.888	7	3.9	1.25	0.95
5.5	0.888	7	3.9	1.70	1.10
批号 # 6 Exxon Exact 树脂					
6.1	0.878	5	3.2	0.50	1.41

6.2	0.878	5	3.2	0.95	0.95
6.3	0.878	5	3.2	1.50	0.66
6.4	0.878	5	3.2	1.70	0.79
批号 # 7 Dow Affinity 树脂					
7.1	0.900	12	6.5	0.70	2.30
7.2	0.900	12	6.5	1.10	1.34
7.3	0.900	12	6.5	1.45	1.10
7.4	0.900	12	6.5	1.70	1.41
批号 # 8 Dow Engage 树脂					
8.1	0.875	5	3.0	0.50	1.29
8.2	0.875	5	3.0	0.90	0.78
8.3	0.875	5	3.0	1.25	0.61
8.4	0.875	5	3.0	1.50	0.52
8.5	0.875	5	3.0	2.00	0.84
批号 # 9 Dow Engage 树脂					
9.1	0.868	2-3	2.9	0.50	1.49
9.1	0.868	2-3	2.9	0.90	0.55
9.1	0.868	2-3	2.9	1.10	0.41
9.1	0.868	2-3	2.9	2.00	0.95
批号 # 10 Union Carbide 树脂					
10.1	0.895	6-7	4.9	0.50	2.4
10.2	0.895	6-7	4.9	1.00	1.9
10.3	0.895	6-7	4.9	1.50	1.9
批号 # 11 Exxon Exact 树脂					
11.1	0.860	0-2	2.9	0.50	1.89
11.2	0.860	0-2	2.9	1.10	0.50
11.3	0.860	0-2	2.9	1.25	0.40
11.4	0.860	0-2	2.9	1.50	0.55
批号 # 12 Mobil 试验树脂					
12.1	0.855	0	2.7	0.50	2.70
12.2	0.855	0	2.7	0.90	2.30

12.3	0.855	0	2.7	1.25	1.90
12.4	0.855	0	2.7	1.70	2.00
批号 # 13 Mobil 试验树脂					
13.1	0.850	0	1.9	0.50	1.90
13.2	0.850	0	1.9	1.00	0.97
13.3	0.850	0	1.9	1.50	1.65

要获得具有低最终结晶度和低雾度的膜中间层，最初结晶度较好小于 20 %。

成核剂明显改善了中间层以及最终玻璃层叠材料的光学性能。能达到可接受性能的成核剂浓度在 0.05-2.0%范围，达到较好结果的浓度在 0.2-2.0%范围，达到最好结果在 0.5-1.0%范围。

基础树脂的密度会影响结晶度，因此也会影响中间层和光学层叠材料的透明度和雾度。用密度大于 0.905 克/厘米³的树脂制成的光学层叠材料，其雾度大于大多数光学应用所要求的 4%。可接受的树脂密度为 0.850-0.905 克/厘米³。密度低于 0.850 克/厘米³的树脂显示极低的雾度，但是其使用温度也极低，需要重度交联，才能防止在层压和使用该光学层叠材料时发生熔化。

实施例 5

由 Escorene™ LD768.36 EVA (>24%乙酸乙烯酯基团) 和 Excat™ 4053 茂金属 LVLDPPE (密度为 0.888 克/厘米³) (得自 Exxon Corportion, Baytown, Texas) 共挤出 A/B/A 结构的多层膜，使用两个 4.45 厘米 (1 3/4 英寸) 挤出机通过供料头和共挤出扁平模头，得到最终膜厚为 0.38 毫米 (0.015 英寸)。各 EVA 膜皮层均厚 0.038 毫米 (0.0015 英寸)，芯层 LVLDPPE 为 0.30 毫米 (0.012 英寸)。EVA 不含添加剂。将 LVLDPPE 与 2.0%(重量)脱水山梨糖醇(sorbital) (可能)成核剂、<0.25%(重量)苯并三唑 UV 吸收剂和三嗪 UV 稳定剂、<0.5%(重量)过氧化物和引发剂交联剂混合。

将得到的中间层膜层压在两块无机玻璃基材之间，用上述方法试验层叠材料。中间层膜与玻璃牢固地结合。所得层叠材料的雾度值<3%，pummel 试验值为 3。在玻璃基材上未使用底涂层。

实施例 6

将 1%(重量)的氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)偶联剂加入实施例 5 所用的 EVA 中, 制得 A/B/A 结构的中间层膜, 按实施例 5 进行层压和试验, 不同的是用含 APTES 的 EVA 代替实施例 5 中所用的纯 EVA。

- 5 所得层叠材料的雾度值<3%, pummel 试验值为 6-9。在玻璃基材上未使用底涂层。

实施例 7

- 用配有 5.08 厘米(2 英寸)螺杆的单个挤出机将实施例 5 的茂金属 LVLDPPE
10 和实施例 5 的添加剂一起挤出。用同一挤出机单独挤出实施例 6 中含 1%(重量)APTES 的 EVA 膜。于 100℃和 11 巴的条件下将这些膜压在实验室压机(型号 3891 的压机, 由 Carver, Inc., Wasbash, Indiana 制造)中的聚四氟乙烯板之间 3 分钟, 以 A/B/A 结构层叠在一起。将所得中间层膜层压在两块玻璃基材之间, 如上进行试验。层叠材料的雾度值为 1%, pummel 试验值为 6-9。玻璃
15 基材上未使用底涂层。