



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101506295 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200780030654. 7

B32B 27/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 08. 14

C08L 33/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 220/06 (2006. 01)

11/506, 101 2006. 08. 17 US

C08K 5/17 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B32B 27/08 (2006. 01)

2009. 02. 17

B32B 15/08 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2007/017870 2007. 08. 14

US 3344014 A, 1967. 09. 26, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

US 4619973 A, 1986. 10. 28, 实施例 1.

W02008/021292 EN 2008. 02. 21

US 4663228 A, 1987. 05. 05, 实施例.

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

US 2003/0044579 A1, 2003. 03. 06, 说明书

地址 美国特拉华州

[0041]-[0051].

审查员 李晨

(72) 发明人 J·C·安德森 R·A·海斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林毅斌 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006. 01)

C08F 210/02 (2006. 01)

C08F 8/44 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

B32B 17/10 (2006. 01)

B32B 27/32 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

胺中和的乙烯-酸共聚物、由其制成的成形制品和层压材料

(57) 摘要

本发明提供一种包含胺中和的乙烯-酸共聚物的树脂组合物。这些树脂组合物可具有提高的粘合力 and 减小的结晶度特征。本发明还提供包含所述树脂组合物的成形制品、多层薄膜或片及层压材料制品。

1. 一种包含树脂组合物的制品,所述树脂组合物包含中和的乙烯-酸共聚物,其中所述中和的乙烯-酸共聚物包含乙烯的共聚残基,和基于中和前乙烯共聚物总重量 21%重量至 25%重量具有 3 至 8 个碳的至少一种 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚残基,其中所述酸残基用一种或多种胺中和到基于乙烯-酸共聚物中羧酸根总摩尔量 10 至 37.44%摩尔的水平,其中所述中和的乙烯-酸共聚物任选进一步包含基于中和的共聚物总重量有限量至 50%重量的至少一种其他不饱和共聚单体,其中所述至少一种其他不饱和共聚单体为具有 2 至 10 个碳的不饱和酸的衍生物,其中所述有限量指大于 0 的量;

所述制品选自吹塑薄膜和长丝;和

其中所述中和的乙烯-酸共聚物没有被进一步中和,且不包含金属离子。

2. 权利要求 1 的制品,其中具有 3 至 8 个碳的至少一种 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚残基的量是 21-23%重量。

3. 权利要求 1 的制品,所述胺选自脂族二胺、脂环族二胺、脂族三胺、脂环族三胺、脂族多胺和脂环族多胺。

4. 权利要求 1 的制品,其中所述中和的乙烯-酸共聚物在中和前具有 60g/10min 或更小的熔体指数,根据 ASTM D1238 在 190°C 和 2.16kg 重量测定。

5. 权利要求 4 的制品,其中所述中和的乙烯-酸共聚物具有 50g/10min 或更小的熔体指数。

6. 权利要求 5 的制品,其中所述中和的乙烯-酸共聚物具有 35g/10min 或更小的熔体指数。

7. 权利要求 1 的制品,其中所述树脂组合物进一步包含至少一种添加剂,所述至少一种添加剂选自热稳定剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、增塑剂、加工助剂、流动促进添加剂、润滑剂、颜料、染料、阻燃剂、抗冲改性剂、成核剂和防粘连剂。

8. 权利要求 7 的制品,其中所述热稳定剂是至少一种二级热稳定剂。

9. 权利要求 7 的制品,其中所述紫外线稳定剂是位阻胺光稳定剂 HALS。

胺中和的乙烯-酸共聚物、由其制成的成形制品和层压材料

发明领域

[0001] 本发明涉及适合在层压材料制品中用作中间层的树脂组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 为了更充分描述本发明所属的目前发展水平,在本说明书中引用了数个专利和公布。这些专利和公布的全部公开内容分别通过引用结合到本文中。

[0004] 玻璃层压制品贡献社会已将近一个世纪。层压玻璃用于所有的运输业形式,已超出挡风玻璃使用的熟悉、日常机动车用安全玻璃范围。它作为窗户用于列车、飞机、轮船和几乎每一种运输的其他形式。安全玻璃的特点是冲击强度高和高抗穿透力,并且在打碎时不散玻璃碎片和碎屑。

[0005] 安全玻璃一般由与聚合物薄膜或片中间层粘合在一起的两个玻璃片或板加层结构组成,聚合物薄膜或片中间层置于两个玻璃片之间。一个或两个玻璃片可用光学透明的刚性聚合物片代替,例如聚碳酸酯材料片。安全玻璃已进一步发展到包括与聚合物薄膜或片中间层粘合在一起的多层玻璃和聚合物片。

[0006] 中间层一般用表现韧度和粘合性以在破裂或撞碎事件中提供粘着力到玻璃的较厚聚合物薄膜或片制成。这些年来,已开发用多种聚合物中间层制造层压制品。通常,这些聚合物中间层必须具有多种特性的组合,尤其包括很高的光学透明度(低雾度)、高冲击强度、高抗穿透力、优良的耐紫外(UV)光性、长期热稳定性、对玻璃和其他刚性聚合物片的优良粘着力、低紫外光透射率、低水分吸收、高抗湿性和优良的长期耐气候性。

[0007] 更近来的趋势是在建筑业中将玻璃层压制品用于家庭和办公结构。随着设计者将更多玻璃表面带到建筑中来,使用建筑玻璃在这几年已得到快速推广。

[0008] 此外,玻璃层压制品现在已达到作为建筑内结构元件装入的强度要求。现在为实际设计选择的承重安全玻璃结构的实例包括楼梯和栏杆。

[0009] 在过去半个世纪开发了共聚乙烯离聚物中间层,以满足这些日益增长的社会需求。这些开发的一些实例描述于以下专利中。

[0010] Rees 在美国专利 3,344,014 描述了用二胺中和的乙烯共聚物离聚物得到的层压材料中间层。

[0011] Clock 等人在美国专利 3,762,988 描述一种层压材料中间层,所述层压材料中间层可包括用中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物得到的芯层。

[0012] Bolton 等人在美国专利 4,799,346 和 5,002,820 描述一种层压玻璃,所述层压玻璃包括胺交联的部分中和的乙烯-羧酸离聚物树脂中间层。

[0013] Naoumenko 等人在美国专利 5,895,721 和美国专利 6,238,801 描述一种玻璃制品,所述玻璃制品包括通过使用金属螯合物提高粘着力的离聚物树脂的透明层。

[0014] Bravet 等人在美国专利 6,265,054 描述了已用多胺中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物得到的某些玻璃层压材料中间层。

[0015] 虽然结合共聚乙烯离聚物中间层的层压玻璃制品已满足社会对它们需要的很多

需求,但不断增长的这些需求需要更进一步地扩展。例如,上述美国专利 5,895,721 和 6,238,801 描述了在结合共聚乙烯离聚物中间层的玻璃层压材料中对另外的粘合剂和底涂层的需要。

[0016] 由本发明的胺中和的共聚乙烯离聚物组合物得到的薄膜或片显示对玻璃和其他层压层的优良粘着力。另外,由本发明的胺中和的共聚乙烯离聚物组合物得到的薄膜或片具有降低的结晶度水平,这又提供提高的透明度。

[0017] 发明概述

[0018] 一方面,本发明提供一种包含乙烯-酸共聚物或基本由其组成的树脂组合物。乙烯-酸共聚物包含乙烯的聚合残基和约 21%重量至约 30%重量具有 3 至 8 个碳的 α , β -不饱和羧酸的聚合残基或基本由它们组成。乙烯-酸共聚物用基于共聚物中酸残基总含量约 1 至 100%摩尔量的胺中和。在一个具体实施方案中,本发明的乙烯-酸共聚物在中和前具有约 60g/10min 或更小的熔体指数 (MI)。在另一个具体实施方案中,本发明的乙烯-酸共聚物进一步包含有限量至约 50%重量的选自具有 2 至 10 个碳的酸衍生物的至少一种其他不饱和共聚单体。在另一个具体实施方案中,本发明的树脂组合物进一步包含至少一种选自热稳定剂、二级热稳定剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、位阻胺光稳定剂 (HALS)、增塑剂、加工助剂、流动促进添加剂、润滑剂、颜料、染料、着色剂、阻燃剂、抗冲改性剂、成核剂和防粘连剂的添加剂。

[0019] 另一方面,本发明为一种包含本发明的树脂组合物的成形制品。

[0020] 另一方面,本发明为一种多层薄膜或片,所述多层薄膜或片包括至少一个包含本发明的树脂组合物的聚合物层。

[0021] 另一方面,本发明为一种层压材料制品,所述层压材料制品包括至少一个包含本发明的树脂组合物的聚合物中间层。

[0022] 发明详述

[0023] 定义

[0024] 以下定义适用于在本发明整个说明书中使用的术语,除非在具体情况下另外限制。

[0025] 本文使用的术语“(甲基)丙烯酸类”,无论单独还是组合形式,例如“(甲基)丙烯酸酯”,是指丙烯酸类、甲基丙烯酸类或丙烯酸类和甲基丙烯酸类两者,例如丙烯酸或甲基丙烯酸或丙烯酸和甲基丙烯酸两者,或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯两者。

[0026] 本文使用的术语“有限量”和“有限值”可以互换,是指大于 0 的量。

[0027] 本文所用术语“约”是指量、大小、配方、参数和其他量及性质不是精确的,也不必是精确的,而是可根据反映公差、换算系数、舍入、测量误差等以及本领域的技术人员已知的其他因素需要近似和/或更大或更小。通常,量、大小、配方、参数或其他量或性质为“约”或“近似”,无论是否如此明确表达。

[0028] 在本文中单独使用时,术语“或”为包含性,更具体地讲,短语“A 或 B”意味着“A、B 或 A 和 B 二者”。排他的“或”在本文中由例如短语“A 或 B 二者之一”和“A 或 B 之一”指定。

[0029] 在本文中提出的所有百分比、份数和比率等均以重量计,除非在具体情况下另外

限制。

[0030] 在本申请中,用术语“片”广义表示片和薄膜两者,也用术语“薄膜”广义表示片和薄膜两者。

[0031] 另外,除非另外明确说明,在本文中提出的范围包括其端点。另外,在作为一个范围、一个或多个更优选的范围或一系列优选的上限值和优选的下限值给出一个量、浓度或其他数值或参数时,应将此理解为明确公开了由范围上限或优选数值和范围下限或优选数值的任何对形成的所有范围,而不考虑是否单独公开了此对。

[0032] 胺中和的乙烯-酸共聚物

[0033] 一方面,本发明提供某些胺中和的乙烯-酸共聚物的树脂组合物。本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物包含乙烯和一种或多种 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚残基或基本由它们组成。适合的乙烯-酸共聚物包含基于聚合物总重量约 21% 重量至约 30% 重量,优选约 21% 重量至约 25% 重量 α , β -烯键式不饱和羧酸的残基。更优选胺中和的乙烯-酸共聚物包含约 21% 重量至约 23% 重量 α , β -烯键式不饱和羧酸的残基。

[0034] 适合的 α , β -烯键式不饱和羧酸包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、马来酸单甲酯 (monomethyl maleic acid) 及其混合物。优选 α , β -烯键式不饱和羧酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。按照本申请的意图,应理解本发明共聚物中最终酸含量的控制不是精确的,因此,最终产物中酸的范围可在所公开范围的约 $\pm 1\%$ 重量内变化而不脱离本发明的预定范围。

[0035] 胺中和的乙烯-酸共聚物可任选包含衍生自具有二 (2) 至十 (10) 个碳的不饱和酸,优选具有三 (3) 至八 (8) 个碳的不饱和酸的其他不饱和共聚单体。适合的酸衍生物包括酸酐、酰胺和酯。酯是优选的。不饱和羧酸的优选酯的具体实例包括但不限于丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸十一烷酯、甲基丙烯酸十一烷酯、丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚(乙二醇)丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)山萘基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)山萘基醚甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)4-壬基苯基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)4-壬基苯基醚甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚甲基丙烯酸酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丁酯、富马酸二薄荷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等及其混合物。优选其他不饱和共聚单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酸乙烯酯及其混合物。

[0036] 优选本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物结合基于中和的共聚物的总重量有限量至约 50% 重量的其他不饱和共聚单体。更优选本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物结合有限量至约 25% 重量的其他不饱和共聚单体。

[0037] 本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物可如例如美国专利 3,404,134、5,028,674、

6,500,888 和 6,518,365 所述聚合。

[0038] 乙烯-酸共聚物用一种或多种胺中和至基于共聚物的总羧酸含量约 1 至约 100% 摩尔的水平。胺可以为脂族或脂环族。它们可以为二胺、三胺或多胺。它们可结合伯胺官能、仲胺官能或其混合官能。优选胺组分结合伯胺官能。不受任何理论限制,根据立体化学研究相信伯胺提供最强的相互作用。优选胺组分结合 2 至 100 个碳原子。更优选胺组分结合 2 至 50 个碳原子。优选胺的具体实例包括但不限于乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,2-二氨基-2-甲基丙烷、1,3-二氨基戊烷、1,5-二氨基戊烷、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、双(4-氨基环己基)甲烷、二亚乙基三胺、 β, β' -二氨基乙醚、 β, β' -二氨基乙硫醚、4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺、4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、3,3'-二氨基-N-甲基二丙基胺、3,3'-亚氨基双丙基胺、亚精胺、双(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺、N,N'-双(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺、精胺、三(2-氨基乙基)胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、亚苯基二乙基胺、1,3-二氨基甲基二甲苯、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己基胺)、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷(bis(1,3-aminomethyl)cyclohexane)、异佛尔酮二胺、1,8-二氨基-对-薄荷烷、哌嗪、4,4'-三亚甲基二哌啶等及其混合物。中和度可从加入到已知酸含量的共聚物的胺量计算,或者可如例如美国专利 3,328,367 所述的分析方法直接测定。更具体地讲,中和度可如美国专利 3,471,460 所述根据共聚物的红外吸收光谱变化计算。

[0039] 优选胺中和的乙烯-酸共聚物用胺中和基于乙烯-酸共聚物中共聚的羧酸残基的总当量数约 10 至约 90% 摩尔。更优选胺中和的乙烯-酸共聚物用胺中和约 20 至 80% 摩尔。

[0040] 胺中和的乙烯-酸共聚物可任选进一步用金属离子中和。金属离子可以为单价、二价、三价、多价及其混合。优选的单价金属离子可选自钠、钾、锂、银、汞、铜等及其混合。优选的二价金属离子可选自铍、镁、钙、锶、钡、铜、镉、汞、锡、铅、铁、钴、镍、锌等及其混合。优选的三价金属离子可选自铝、镓、铁、钇等及其混合。优选的多价金属离子可选自钛、锆、钪、钽、钨、铬、铈、铁等及其混合。在金属离子为多价时,优选包含络合剂,如硬脂酸根、油酸根、水杨酸根和酚根,如美国专利 3,404,134 所公开。更优选金属离子可选自钠、锂、镁、锌、铝及其混合。仍然更优选金属离子可选自钠、锌及其混合。在需要高光学透明度的应用中钠特别优选。在需要高抗湿性的应用中锌金属离子特别优选。

[0041] 在使用金属离子时,胺中和的乙烯-酸共聚物可用金属离子中和基于乙烯-酸共聚物中共聚的羧酸残基的总当量数有限量至约 99% 摩尔。优选胺中和的乙烯-酸共聚物用金属离子中和有限量至最多约 90% 摩尔,更优选最多 80% 摩尔。

[0042] 可如例如美国专利 3,404,134 所述中和本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物。如果需要完全或基本完全中和,可能有必要使酸共聚物与化学计量过量(优选化学计量少量过量)的胺或金属离子化合。

[0043] 根据 ASTM D1238 在 190°C 和 2.16kg 重量测定,乙烯-酸共聚物优选在中和前具有小于 60 克/10 分钟的 MI,优选小于 55g/10min。更优选 MI 小于 50g/10min。甚至更优选

MI 小于 35g/10min。在中和后,MI 可小于 2.5g/10min,并且可能小于 1.5g/10min。

[0044] 本发明的树脂组合物可利用一种或多种本领域技术人员已知的添加剂。此类添加剂可包括热稳定剂(例如酚类抗氧化剂)、二级热稳定剂(例如硫醚和亚磷酸酯)、紫外线吸收剂(例如二苯甲酮衍生物和苯并三唑衍生物)、紫外线稳定剂(例如位阻胺光稳定剂(HALS))等。添加剂可进一步包括增塑剂、加工助剂、流动促进添加剂、润滑剂、颜料、染料、着色剂、阻燃剂、抗冲改性剂、增加结晶度的成核剂、防粘连剂(如二氧化硅)等。例如,可加入着色剂,以使包含树脂组合物的层压材料着色或控制进入的太阳光。一般着色剂也可包括上蓝剂,以减少黄色。

[0045] 可加入改善加工、最终机械特性或减小本发明的薄膜和片的哗啦或沙沙声响的增塑剂的具体实例包括但不限于硬脂酸、油酸、豆油、环氧化豆油、玉米油、蓖麻油、亚麻子油、环氧化亚麻子油、矿物油、磷酸烷基酯和其他的相容低分子量聚合物等及其混合物。

[0046] 如果需要较高含量的粘合剂,可将硅烷偶联剂加入到本发明的树脂组合物。所用硅烷偶联剂的具体实例包括但不限于 γ -氯丙基甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基-三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等及其组合。一般硅烷偶联剂以基于树脂聚合物总重量约 0.01 至约 5% 重量的量加入。

[0047] 这些添加剂的适合含量和添加剂加入聚合物组合物的方法为本领域的技术人员可用。参见例如“Modern Plastics Encyclopedia”, McGraw Hill, New York, NY 1995。

[0048] 可用在本领域已知或迄今未知的任何适用方法中和本文公开的乙烯-酸共聚物。例如,可将乙烯-酸共聚物溶于适合的溶剂,然后与胺或胺的溶液混合,如美国专利 3,471,460 所述。或者,中和乙烯-酸共聚物可在浆料中进行。将乙烯-酸共聚物颗粒与胺或胺的溶液混合。一般在浆料方法中加入基于所需中和度 2 至 4 当量的胺组分。或者说,胺应以超过达到所需中和度理论需要量的 2 至 4 倍的量加入。例如,如果需要 20% 摩尔的中和度,则应将 0.4 至 0.8 当量的胺加入到浆料。浆料应保持在约室温至约 100°C 的温度范围内,优选约 50°C 至约 100°C。在胺的溶液中使用的溶剂可以为胺组分的任何溶剂,例如水、低级脂族醇(如甲醇、乙醇、丙醇)等及其混合物。此类浆料方法公开于美国专利 3,404,134。

[0049] 优选中和方法包括强烈混合熔融的乙烯-酸共聚物与胺组分、任选的金属离子组分和其他任选组分。强烈混合可通过静态混合器、橡胶磨、Brabender 混合器、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等提供。可在任何混合步骤前将乙烯-酸共聚物干燥。然后可将乙烯-酸共聚物与胺组分、任选的金属离子组分和其他任选组分混合为干燥共混物,一般被称为“丸粒共混物”。或者,乙烯-酸共聚物和胺组分可通过两个不同的加料器一起加入。在挤出过程中,乙烯-酸共聚物和胺组分一般送入挤出机的后进料区段。然而不应将此认作为限制。乙烯-酸共聚物和胺组分可有利送入挤出机的两个不同位置。例如,可将乙烯-酸共聚物在挤出机的后进料区段加入,而胺组分在接近模板的挤出机的前部送入。挤出机温度分布设置成允许乙烯-酸共聚物和胺组分在加工条件下熔融。在使熔融的乙烯-酸共聚物与胺组分混合时,螺杆设计也将提供应力,并且又将热量提供到树脂。

[0050] 通常乙烯-酸共聚物的熔融加工温度为约 50℃至约 300℃。优选乙烯-酸共聚物的熔融加工温度为约 100℃至约 300℃。更优选乙烯-酸共聚物的熔融加工温度为约 130℃至约 200℃。

[0051] 优选将胺组分溶于溶剂,如水。然后可将胺组分的水溶液泵送进入强烈混合区域,并与熔融的乙烯-酸共聚物混合。例如,可将乙烯-酸共聚物加入挤出机的加料器区段并且熔融,并且可将含水胺溶液泵送进入挤出机的第一区段与经混合的熔融乙烯-酸共聚物混合。然后可通过连接到挤出机后部区段的真空口除去水副产物和溶剂。金属离子组分,如果在组合物内包含,也可溶于适合的溶剂,如水,并且如果需要,可与胺组分一起加入到反应混合物。

[0052] 成形的制品

[0053] 另一方面,本发明提供由本发明的树脂组合物形成的成形制品。成形的制品可采取薄膜、片、长丝、模制品、热成形制品等形式。

[0054] 优选成形的制品为包含本发明的树脂组合物和有效量的一种或多种紫外线吸收剂和任选有效量的一种或多种热稳定剂的薄膜或片。

[0055] 一般本发明的聚合物片具有约 10 密耳 (0.25mm) 或更大,更优选约 15 密耳 (0.38mm) 或更大,仍然更优选约 30 密耳 (0.76mm) 或更大,仍然更优选约 50 密耳 (1.27mm) 或更大的厚度。可能有必要提高穿透强度,以满足当前抗暴风和威胁的很多强制要求。因此,当前环境的很多最终用途可能需要胺中和的乙烯-酸共聚物中间层更厚。厚于 60 密耳 (1.5mm)、90 密耳 (2.3mm) 并且甚至厚于 120 密耳 (3mm) 的中间层在市场上正变得普遍。

[0056] 按照本发明意图,薄膜可小于或等于约 10 密耳 (0.25mm) 厚,优选约 1 密耳 (0.025mm) 至约 6 密耳 (0.15mm)。然而,可形成最厚约 20 密耳 (0.5mm) 厚度的较厚薄膜。

[0057] 本发明的薄膜和片可通过本领域已知或有待知道的任何适合方法制造。例如,本发明的薄膜和片可通过浸涂、溶液流延、压缩模塑、注射模塑、熔体挤出、熔喷或本领域的技术人员已知的任何其他方法形成。

[0058] 本发明的薄膜和片优选通过挤出来成形,这是一种形成“环形”产品的特别优选的方法。在挤出中,无论是作为熔融的聚合物提供,还是作为塑性丸粒或颗粒提供,均使聚合物材料流化和均化。优选本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物组合物的熔融加工温度为约 50℃至约 300℃。更优选本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物组合物的熔融加工温度为约 100℃至约 250℃。最优选本发明的树脂组合物的熔融加工温度为约 130℃至约 200℃。本发明的树脂组合物具有优良的热稳定性,这允许在足以减小有效熔体粘度的高温进行加工。

[0059] 可用新聚合的树脂组合物和循环的树脂组合物两者制造本发明的成形制品。

[0060] 如果需要,可将上述紫外线吸收剂或其他添加剂加入到熔融的混合物。然后可迫使该混合物通过适合形状的模,以制造所需横截面的薄膜或片形材。可通过在圆筒内工作的活塞或柱塞(柱塞挤出)或旋转螺杆(螺杆挤出)运用挤出力,其中将材料加热并塑化,然后可从圆筒通过模以连续流挤出。可使用单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。可用不同种类的模制造不同的产品,如吹塑薄膜(对于吹挤法通过吹塑机模头形成)、片和条(缝模)和中空及实心部分(圆口模头)。以此方式,可制造不同宽度和厚度的薄膜和片。挤出后,可使聚合物薄膜或片卷绕在辊上,冷却,并通过设计成防止薄膜任何随后变形的适合装置

引出。

[0061] 使用本领域已知的挤出机,通过将聚合物薄层挤在冷却辊上,然后通过张力辊进一步将薄膜或片拉伸到适合的尺寸,可制成薄膜和片。在挤出流延方法中,将聚合物熔体从挤出机输送通过缝模(T-形或“衣架”模)。模可宽 10 英尺(304cm),并且一般在最终陆面上具有厚壁部分,以使由于内压的唇缘的变形最大限度地减小。模口可在宽范围内,但一般 0.015 至 0.030 英寸(0.038 至 0.076cm)。可将开始形成的流延薄膜或片拉伸,并根据卷绕薄膜或片的辊的速度显著变薄。然后通过冷却到低于结晶熔点或玻璃化转变温度使薄膜或片固化。这可通过使薄膜或片经过水浴或为了水冷却带芯的两个或多个镀铬冷却辊来完成。然后可将流延薄膜或片输送通过压料辊,随后通过纵切机修整边缘,然后绕卷。在流延方法中,可使条件适应允许在纵向相对高度定向,尤其以高拉伸比和高卷绕速度,而在横向的定向水平低得多。或者,可使条件适应最大限度地减小定向水平,因此提供在纵向和横向两个方向具有基本相当物理特性的薄膜或片。

[0062] 通过将管挤出,可制造一般比流延薄膜更强、更韧且更快制成的吹塑薄膜。在制造吹塑薄膜中,一般使熔融聚合物的熔体流从挤出机向上转向,并通过环形模口进料。在如此进行中,熔体围绕模芯流动,并通过环形开口以管状出现。在此管离开模时,用空气通过模芯引入内压,空气使管扩大模直径的约 1.5 至约 2.5 倍,同时将薄膜拉伸,从而使厚度减小。由于在一端由模密封,而在另一端由压料辊(或夹辊)密封,泡中所含的空气不能逸出。合乎需要保持均匀空气压力,以保证薄膜膜泡的均匀厚度。可通过将空气引到薄膜上将管形薄膜内冷和/或外冷。通过使膨胀的薄膜围绕位于泡内的冷却的模芯经过,可在吹塑薄膜方法中实现较快淬火。例如,利用冷却模芯的一种如此方法由 Bunga 等人描述于加拿大专利 893,216。如果正用于制备吹塑薄膜的聚合物为半结晶性,则膜泡可能由于冷却到低于聚合物的软化点变得模糊。

[0063] 为了制造大量薄膜或片,可利用成片压延机。将薄膜或片送入压延机的缝隙,压延机包括多个可加热的平行圆筒形辊,圆筒形辊以相反方向旋转,使聚合物伸长,并拉伸到所需厚度。最后的辊使如此制造的薄膜或片光滑。如果需要薄膜或片具有纹理表面,则最后的辊应具有适合的压花图案。或者可重新加热薄膜或片,然后使薄膜或片通过压花压延机。在压延机后经过一个或多个冷却滚筒。最后,通过卷轴卷绕完成的薄膜或片,或者可将片切成段并堆垛。

[0064] 本发明的薄膜或片可具有光滑表面。优选在层压材料内用作中间层的薄膜或片具有粗糙化表面,以在层压过程中使大部分空气能够有效从层压材料的表面之间除去。这可例如通过如上所述在挤出后将薄膜或片机械压花或在挤出薄膜或片期间熔体破裂来完成。

[0065] 可进一步将本发明的薄膜和片改性以提供有价值的属性。例如,可通过辐射处理本发明的薄膜和片,例如 E-束处理薄膜和片。以约 2 至约 20MRd 的剂量 E-束处理本发明的薄膜和片将使薄膜和片的软化点(维卡软化点)增加到约 20℃至约 50℃。优选辐射剂量为约 2.5 至约 15MRd。

[0066] 多层薄膜和片

[0067] 另一方面,本发明提供包含至少一层本发明的薄膜或片的多层薄膜或片。多层薄膜和片的一个优点是,多于一种聚合物材料的合乎需要的性质能够适应所述结构,同时更昂贵的成分能够转移到内层或外层,在此它们可更有效地满足最终用途的需要。多层薄膜

和片结构可通过共挤出、吹塑薄膜、浸涂、溶液涂覆、刮刀、涂胶、气刀、印刷、Dahlgren、凹版印刷、粉末涂覆、喷雾、预成形的薄膜和片胶合或本领域的技术人员已知的其他方法来形成。一般通过预成形的薄膜和片胶合或通过挤出流延方法制造多层薄膜和片。

[0068] 本发明的多层薄膜和片的其他层可包括多种材料,如但不限于聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚烯烃、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-(甲基)甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的金属盐、聚(甲基)丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯等)、乙烯-一氧化碳共聚物、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚丙烯、聚丁烯、聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯、聚对苯二甲酸 1,4-丁二酯、PETG、乙烯-1,4-环己烷二甲醇对苯二甲酸酯共聚物、聚氯乙烯、PVDC、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯、聚(4-羟基苯乙烯)、novalacs、聚(甲酚)、聚酰胺、尼龙、尼龙 6、尼龙 46、尼龙 66、尼龙 612、聚碳酸酯、聚(双酚 A 碳酸酯)、聚硫化物、聚苯硫醚、聚醚、聚(2,6-二甲基苯醚)、聚砜、磺化的脂族-芳族共聚酯、脂族-芳族共聚酯、脂族聚酯(如聚(琥珀酸 1,4-丁二酯)、聚(琥珀酸乙二酯)、己二酸 1,4-丁二酯-琥珀酸 1,4-丁二酯共聚物、聚(己二酸 1,4-丁二酯)、聚碳酸酯(如聚(碳酸亚乙基酯)(PAC Polymers Company 销售))、聚(羟基烷酸酯)(如聚(羟基丁酸酯)、聚(羟基戊酸酯)、羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物)、丙交酯-乙交酯-己内酯共聚物、聚己内酯和聚交酯等及其共聚物和混合物。

[0069] 层压材料

[0070] 另一方面,本发明提供一种层压材料,所述层压材料包括至少一个从本发明的薄膜或片得到的层。例如,通过使至少一层本发明的薄膜或片与一层或多层玻璃、聚合物薄膜、聚合物片、金属薄膜、金属片等及其组合层压,可形成本发明的层压材料。优选本发明的层压材料为具有至少一层玻璃和本发明的薄膜或片的透明层压材料。

[0071] 本文所用符号“/”指示相邻的层。在本发明的一些优选实施方案中,相邻的层相互直接层压,以使它们邻近或更优选接触。

[0072] 优选在玻璃层破裂后保持层压材料的结构完整性。更优选在玻璃层破裂后并且在对层压材料施加另外一些可重复或延长的应力后保持层压材料的结构完整性。本发明的层压材料可结合另外的薄膜和/或片。优选另外的薄膜和/或片包括双轴定向的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜和防阳光薄膜。优选另外的片层(没有限制)为选自自由聚乙烯醇缩丁醛组合物、隔音聚乙烯醇缩乙醛组合物、隔音聚乙烯醇缩丁醛组合物、乙烯-乙酸乙烯酯组合物、结合酸官能性的乙烯-酸共聚物组合物及由其衍生的离聚物、热塑性聚氨酯组合物、聚氯乙烯共聚物组合物、隔音组合物(如 ISD 聚丙烯酸酯材料)等及其组合组成的片。

[0073] 更优选本发明提供两层玻璃与本发明的薄膜或片层压的透明层压材料。本发明的薄膜或片优选自粘着到玻璃上。如本文所用,在陈述热塑性聚合物“自粘着”到玻璃上时,意味在玻璃和热塑性层之间没有中间层,如底涂层或薄粘合剂层,并且玻璃或热塑性层的表面也没有经过特殊处理。优选本发明的中间层具有根据 ASTM D 5026-95a 在 0.3Hz 和 25°C 测定的 50 至 1,000MPa(兆帕斯卡)的储能杨氏模量,根据 ASTM 638-89 在 25°C 进行张力试验测定的至少 15MJ/m³(兆焦耳/立方米)的最小撕裂能,和根据 Compressive Shear

Strength Test(压缩剪切强度试验)在 25℃测定的 5 至 42MPa 对玻璃的粘着力。

[0074] 压缩剪切强度可用美国专利 6,599,630 所述的方法测定。简而言之,小片的压缩剪切强度为导致粘合破坏所需的剪切应力。此试验的精确度一般应使一个标准偏差为六个小片的压缩剪切强度的测量平均的 6%。

[0075] 术语“玻璃”包括窗玻璃、平板玻璃、硅酸盐玻璃、玻璃片和浮法玻璃,但也包括有色玻璃、包括控制例如太阳能加热的成分的特种玻璃、利用例如溅射金属(如银或氧化锡钼)的防阳光用途的镀膜玻璃、E-玻璃、Toroglass、Solex™玻璃等。此类特种玻璃描述于例如美国专利 4,615,989、5,173,212、5,264,286、6,150,028、6,340,646、6,461,736 和 6,468,934。为具体层压材料选择的玻璃的类型取决于预期用途。

[0076] 如果具体最终用途需要更大的粘着力,则可使用粘合剂。在层压材料内利用其他聚合物薄膜和片,或与玻璃相邻的聚合物层不是本发明的薄膜和片形成的中间层时,粘合剂在本发明内也有利用价值。基本在玻璃层压材料领域已知的粘合剂均可用于本发明。

[0077] 可通过熔体方法或通过溶液、乳液、分散体等涂覆方法施加粘合剂。通过本领域的方法产生涂层的工艺条件和参数可由本领域的技术人员确定。

[0078] 层压材料可通过本领域已知或有待知道的任何适用方法制造。在一般方法中,在除去空气的热和压力及真空(例如,27-28 英寸(689-711mm)Hg)下使玻璃片、由本发明的胺中和的乙烯-酸共聚物的薄膜或片组成的中间层和第二玻璃片层压在一起。玻璃片优选在层压前经洗涤和干燥。一般类型的玻璃为 90 密耳(2.3mm)厚的退火平板玻璃,优选使玻璃的锡侧对中间层定向,以得到最佳粘着。在一般步骤中,本发明的中间层位于两个经洗涤的玻璃板之间,以形成玻璃/中间层/玻璃预压组合件,将预压组合件放入能够维持真空的袋内(“真空袋”),用真空线或对袋抽真空的其他装置将空气从袋抽出,将袋密封,同时保持真空,将密封的袋放入约 130℃至约 180℃温度和约 200psi(14bar)压力的压热器约 10 至约 50 分钟。优选将袋在约 120℃至约 160℃的温度热压处理约 20 至约 45 分钟。更优选将袋在约 135℃至约 160℃的温度热压处理约 20 至约 40 分钟。最优选将袋在约 145℃至约 155℃的温度:理约 25 至约 35 分钟。可用真空环代替真空袋。一种类型的聚合公开于美国专利 3,311,517。

[0079] 或者,可用其他方法制造本发明的层压材料。例如,可在 80℃至 120℃的烘箱中加热玻璃/中间层/玻璃组合件 30 分钟,优选 90℃至 100℃。随后可使经加热的玻璃/中间层/玻璃组合件通过一组压料辊,以便能够挤出在玻璃和中间层之间空隙空间中的空气,并将组合件的边缘密封。然后可将组合件放入空气压热器,其中温度升高到约 120℃至 160℃,优选约 135℃至约 160℃,压力升高到约 100 至约 300psig(约 6.9 至约 21 巴),优选约 200psig(14bar)。将这些条件保持约 15 分钟至约 1 小时,优选约 20 至约 50 分钟,随后在没有更多空气加入到压热器的同时将空气冷却。

[0080] 可将抗磨硬涂层施加到层压材料,尤其可施加到本发明的外中间层或外聚合物薄膜和片。硬涂层有助于保护外聚合物层不被划伤、磨损等。可使用普通或非普通硬涂层。一些适合的硬涂层组合物描述于例如美国专利 4,027,073。

[0081] 为了用于建筑和用于运输(如汽车、卡车和列车),本发明的一般层压材料具有两个玻璃层,并且直接自粘着到玻璃上的是本发明的中间层。层压材料具有约 3 至约 30mm 的总厚度。中间层一般具有约 0.38 至约 4.6mm 的厚度,并且各玻璃层通常为至少 1mm 厚或更

厚。本发明的中间层直接粘着到玻璃上,并且在玻璃和中间层之间不需要中间粘合剂层或涂层。类似可形成多层结构的层压材料,如玻璃 / 中间层 / 玻璃 / 中间层 / 玻璃五层层压材料结构,玻璃 / 中间层 / 玻璃 / 中间层 / 玻璃 / 中间层 / 玻璃七层层压材料结构等。

[0082] 本发明的层压材料也可采取本发明的中间层夹在一侧的玻璃层和另一侧的聚合物薄膜或片之间的形式。如上所述,如果层压材料不需要透明性,可用金属或陶瓷板代替聚合物薄膜或玻璃。聚合物薄膜或片可由以上作为“另外层”描述的聚合物组成。优选聚合物薄膜或片选自聚碳酸酯、聚氨酯、丙烯酸类片、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚酯和双轴定向的聚对苯二甲酸乙二酯。聚合物薄膜和片可另外具有在它们上面施加的官能涂层,如溅射的金属或银涂层等。金属镀覆的聚合物薄膜和片公开于例如美国专利 3,718,535、3,816,201、4,465,736、4,450,201、4,799,745、4,846,949、4,954,383、4,973,511、5,071,206、5,306,547、6,049,419、6,104,530、6,204,480、6,255,031 和 6,565,982。如上提到,可包括粘合剂或底涂层,以尤其在其他聚合物层和本发明的中间层之间或与多层层压材料中的玻璃提供足够的粘着力。类似可形成多层结构的层压材料。

[0083] 本发明另外包括多种五层层压材料,五层层压材料包含玻璃层、本发明的中间层、聚合物薄膜或片层、本发明的中间层和玻璃层。除如上所述的官能和非官能聚合物薄膜和片外,聚合物薄膜和片可提供另外的属性,如隔音。提供吸声的聚合物薄膜和片包括例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、塑化的聚氯乙烯树脂、金属茂催化的聚乙烯组合物、聚氨酯、高塑化的聚乙烯醇缩丁醛组合物、聚硅氧烷 / 丙烯酸酯 (“ISD”) 树脂等。此类“隔音”树脂描述于例如美国专利 5,368,917、5,624,763、5,773,102 和 6,432,522。

[0084] 本发明的一种供选五层层压材料包含玻璃层、聚合物薄膜或片层、本发明的中间层、聚合物薄膜或片和玻璃层。例如,一个或两个聚合物薄膜或片层可以为聚乙烯醇缩丁醛层。

[0085] 还可设想本发明的层压材料不包含玻璃层。例如,一种双层层压材料可包含聚合物薄膜或片层和本发明的中间层。一种三层层压材料可包含聚合物薄膜或片 / 本发明的中间层 / 聚合物薄膜或片结构或本发明的中间层 / 聚合物薄膜或片 / 本发明的中间层结构。如上所述,也可设想多层层压材料结构。

[0086] 优选实施方案的清单没有限制性。本发明的中间层可用于基本任何层压材料结构。

[0087] 本发明的另一方面为本发明的层压材料优选用于建筑应用的用途。层压材料具体用于能够经受飓风和风暴的建筑,用于可经受重复攻击的窗户,如试图闯入建筑,或用于结构元件,如楼梯和栏杆。本发明的层压材料在机动车中价值地用于所有方式的运输,如汽车、卡车、列车、飞机、轮船等,特别用于可经受重复攻击的窗户,如试图闯入机动车。本发明的层压材料可与 PCT 专利申请 WO 00/64670 和 WO 2004/011755 所述的支持结构结合使用。

[0088] 实施例

[0089] 提出以下实施例和比较实施例用于进一步说明本发明。这些实施例未以任何方式限制本发明的范围,也未以与所提出和 / 或所述本发明不一致的任何方式限定权利要求或说明书。

[0090] 方法

[0091] 以下方法用于以后提供的实施例和比较实施例。

[0092] I. 胺中和

[0093] 将适量的乙烯-酸共聚物加入到 250ml 玻璃烧瓶。然后在缓慢氮气吹扫下将固体加热到 230℃。在达到 230℃后,固体聚合物变得熔融,在氮气吹扫下将固态或溶液中的适量胺快速加入到搅拌的聚合物熔体。随着熔体粘度升高,在 0.1 至 0.4 小时后反应中断,使得到的反应产物冷却到室温。然后回收胺中和的乙烯-酸共聚物树脂。预料中和度约等于各制备中加入到共聚物的胺的当量数。

[0094] II. 制备胺中和的乙烯-酸共聚物片和薄膜

[0095] 为了形成由胺中和的乙烯-酸共聚物制成的片或薄膜,将夹层结构放在 130℃温度的 Carver 熔压机的预热台板上,夹层结构由在 5 英寸 ×5 英寸 (127mm×127mm) 模板的顶部和底部的 Mylar®聚(对苯二甲酸乙二酯)薄膜(双轴向拉伸,未火焰处理)组成,模板具有 20 密耳 (0.5mm) 厚开口,并且包含约 20 至约 25g 胺中和的乙烯-酸共聚物。将压力 (300psi (21bar)) 施加到组合件,并保持 2 分钟。然后将另外的压力施加到组合件 (3000psi (210bar)),并在 130℃保持 3 分钟。在解除压力后,从 Carver 熔压机移除组合件,并将所得层压材料快速淬火到室温。因此,通过剥离 Mylar®薄膜,可形成 5 英寸 ×5 英寸 (127mm×127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚由胺中和的乙烯-酸共聚物制成的片。

[0096] III. 制备包含胺中和的乙烯-酸共聚物中间层的层压材料

[0097] 用以下方式形成由玻璃层和 20 密耳 (0.5mm) 厚胺中和的乙烯-酸共聚物片层组成的层压材料。将 5 英寸 ×5 英寸 (127mm×127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚胺中和的乙烯-酸共聚物片放在 6 英寸 ×6 英寸 (153mm×153mm) 和 2.5mm 厚退火浮法玻璃板上。然后将玻璃/中间层组合件放入真空袋,加热到 90-100℃经历 30 分钟,以除去在玻璃/中间层组合件中残留的任何空气。然后使玻璃/中间层预压组合件在空气压热器中经过 135℃热压处理 30 分钟,以达到 200psig (14bar) 压力。然后在没有更多空气加入压热器的同时使空气冷却。在冷却 20 分钟并且空气温度小于约 50℃后,排放过压,并从压热器移除玻璃/中间层层压材料。

[0098] 类似如下形成玻璃层压材料,玻璃层压材料由两个玻璃层和聚合物中间层组成,聚合物中间层由胺中和的乙烯-酸共聚物片制成。将 5 英寸 ×5 英寸 (127mm×127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚胺中和的乙烯-酸共聚物片切成 2 英寸 ×2 英寸 (51mm×51mm) 方块。将三层片相互叠置,以形成具有约 60 密耳 (1.5mm) 厚度的 2 英寸 ×2 英寸 (51mm×51mm) 方的中间层。然后将中间层夹在两个 2 英寸 ×2 英寸 (51mm×51mm) ×2.5mm 厚退火浮法玻璃板片之间,以制成玻璃/中间层/玻璃组合件,并经过加热和压力。

[0099] 实施例 1

[0100] 在本实施例中,在 230℃氮气吹扫下用 5.0333 克 5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲基胺中和包含 22%重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 95.00 克乙烯-甲基丙烯酸共聚物 0.1 小时,并回收 96.7 克所得胺中和的乙烯-酸共聚物树脂。

[0101] 随后,使以上制备的胺中和的乙烯-酸共聚物树脂样品经过差示扫描量热法 (DSC) 分析。在具有 71.9℃起始和 57.5℃ (9.6J/g) 峰的第一热循环后,在程序冷却时发现宽重结晶温度。在 85.6℃ (27.1J/g) 观察到宽结晶熔融温度 (T_m)。

[0102] 然后形成 5 英寸 ×5 英寸 (127mm×127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚由以上得到的胺中和的乙烯-酸共聚物制成的片。

[0103] 比较实施例 CE1

[0104] 在本实施例中,在 230℃氮气吹扫下用 5.65 克 5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲基胺和乙酸钠的水溶液(3.9817 克乙酸钠溶于 15.6198 克水)中和包含 19%重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 95.00 克乙烯-甲基丙烯酸共聚物 0.3 小时,并回收 99.8 克胺中和的乙烯-酸共聚物树脂。

[0105] 通过 DSC 分析,在具有 71.8℃起始和 57.4℃(25.2J/g)峰的第一热循环后,在程序冷却时发现宽重结晶温度,在 89.7℃(35.0J/g)观察到宽结晶 T_m。

[0106] 实施例 2

[0107] 在本实施例中,在 230℃氮气吹扫下用 5.0333 克 5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲基胺和乙酸钠的水溶液(3.9858 克乙酸钠溶于 15.0511 克水)中和包含 22%重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 95.00 克乙烯-甲基丙烯酸共聚物 0.3 小时,并回收 99.4 克胺中和的乙烯-酸共聚物树脂。

[0108] 通过 DSC 分析,在具有 72.2℃起始和 58.6℃(4.5J/g)峰的第一热循环后,在程序冷却时发现宽重结晶温度,并在 87.1℃(23.7J/g)观察到宽结晶 T_m。

[0109] 形成 5 英寸×5 英寸(127mm×127mm)和 20 密耳(0.5mm)厚由以上得到的胺中和的乙烯-酸共聚物制成的片。

[0110] 随后,在加热和压力下,形成包含一个玻璃层和 20 密耳(0.5mm)厚以上形成的胺中和的乙烯-酸共聚物片层的层压材料,及包含两个玻璃层和由以上形成的胺中和的乙烯-酸共聚物片制成的聚合物中间层的层压材料。

[0111] 与比较实施例 CE1 比较,在实施例 2 中制备的胺中和的乙烯-酸共聚物显示降低的结晶度,因此为本发明的组合物、成形制品和层压材料提供提高的透明度,这是一种有价值的品质。

[0112] 另外,结合由这些胺中和的乙烯-酸共聚物制成的中间层的玻璃层压材料表明本发明的另一方面。即,胺中和的乙烯-酸共聚物中间层粘着到玻璃层无需使用粘合剂。

[0113] 实施例 3

[0114] 在本实施例中,在 230℃氮气吹扫下用 10.0142 克 5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲基胺中和包含 22%重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 90.00 克乙烯-甲基丙烯酸共聚物 0.2 小时,并回收 93.0 克胺中和的乙烯-酸共聚物树脂。

[0115] 通过 DSC 分析,在具有 70.3℃起始和 58.6℃(2.3J/g)峰的第一热循环后,在程序冷却时发现宽重结晶温度,并在 86.4℃(17.8J/g)观察到宽结晶 T_m。

[0116] 形成 5 英寸×5 英寸(127mm×127mm)和 20 密耳(0.5mm)厚以上得到的胺中和的乙烯-酸共聚物片。

[0117] 实施例 4

[0118] 在本实施例中,在 230℃氮气吹扫下用六亚甲基二胺的水溶液(7.1705 克,70%重量)和乙酸锌二水合物的水溶液(3.2000 克乙酸钠溶于 12.0476 克水)中和包含 22%重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 95.00 克乙烯-甲基丙烯酸共聚物 0.4 小时,并回收 94.6 克胺中和的乙烯-酸共聚物树脂。

[0119] 通过 DSC 分析,在具有 74.2℃起始和 59.1℃(33.7J/g)峰的第一热循环后,在程序冷却时发现宽重结晶温度,并在 85.1℃(35.3J/g)观察到宽结晶 T_m。

[0120] 形成 5 英寸 × 5 英寸 (127mm × 127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚由以上得到的胺中和的乙烯 - 酸共聚物制成的片。

[0121] 同样形成包含两个玻璃层和由以上形成的胺中和的乙烯 - 酸共聚物片制成的一个中间层的玻璃层压材料。同样, 胺中和的乙烯 - 酸共聚物中间层粘着到玻璃层无需使用粘合剂。

[0122] 实施例 5

[0123] 在本实施例中, 在 230°C 氮气吹扫下用六亚甲基二胺 (14.3014 克) 的 70% 重量水溶液中和包含 22% 重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 90.00 克乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物 0.3 小时, 并回收 90.2 克胺中和的乙烯 - 酸共聚物树脂。

[0124] 通过 DSC 分析, 在具有 50.9°C 起始和 42.4°C (3.6J/g) 峰的第一热循环后, 在程序冷却时发现宽重结晶温度, 并在 86.5°C (12.8J/g) 观察到宽结晶 T_m。

[0125] 形成 5 英寸 × 5 英寸 (127mm × 127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚由以上得到的胺中和的乙烯 - 酸共聚物制成的片。

[0126] 比较实施例 CE2

[0127] 在本实施例中, 在 230°C 氮气吹扫下用 2.5166 克 1,3- 环己烷双 (甲基胺) 中和包含 19% 重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 97.50 克乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物 0.2 小时, 并回收 96.6 克胺中和的乙烯 - 酸共聚物树脂。

[0128] 通过 DSC 分析, 在具有 73.7°C 起始和 62.8°C (35.9J/g) 峰的第一热循环后, 在程序冷却时发现宽重结晶温度, 并在 87.9°C (50.8J/g) 观察到宽结晶 T_m。

[0129] 实施例 6

[0130] 在本实施例中, 在 230°C 氮气吹扫下用 2.5135 克 1,3- 环己烷双 (甲基胺) 中和包含 22% 重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 97.50 克乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物 0.1 小时, 并回收 101.9 克胺中和的乙烯 - 酸共聚物树脂。

[0131] 通过 DSC 分析, 在具有 74.1°C 起始和 59.2°C (27.6J/g) 峰的第一热循环后, 在程序冷却时发现宽重结晶温度, 并在 84.8°C (35.6J/g) 观察到宽结晶 T_m。

[0132] 同样, 与比较实施例 CE2 比较, 实施例 6 的胺中和的乙烯 - 酸共聚物显示降低的结晶度。

[0133] 同样形成 5 英寸 × 5 英寸 (127mm × 127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚由以上得到的胺中和的乙烯 - 酸共聚物制成的片, 和包含玻璃层和 5 英寸 × 5 英寸 (127mm × 127mm) 片的 20 密耳 (0.5mm) 厚层的层压材料, 无需使用粘合剂。

[0134] 实施例 7

[0135] 在本实施例中, 在 230°C 氮气吹扫下用 4.9684 克 1,3- 环己烷双 (甲基胺) 中和包含 22% 重量共聚的甲基丙烯酸并且具有 60g/10min 的 MI 的 95.00 克乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物 0.2 小时, 并回收 96.5 克胺中和的乙烯 - 酸共聚物树脂。

[0136] 通过 DSC 分析, 在具有 71.2°C 起始和 55.3°C (19.2J/g) 峰的第一热循环后, 在程序冷却时发现宽重结晶温度, 并在 84.0°C (30.0J/g) 观察到宽结晶 T_m。

[0137] 形成 5 英寸 × 5 英寸 (127mm × 127mm) 和 20 密耳 (0.5mm) 厚由以上得到的胺中和的乙烯 - 酸共聚物制成的片, 和包含两个玻璃层和由三层这种片制成的一个 60 密耳 (1.5mm) 厚聚合物中间层的玻璃层压材料, 无需使用粘合剂。

[0138] 虽然以上已描述并且具体举例说明了本发明的某些优选实施方案,但本发明并不限于这些实施方案。可在不脱离以下权利要求阐明的本发明的范围和精神下作出各种改变。