



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105960327 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(21)申请号 201480074886.2

(22)申请日 2014.12.05

(30)优先权数据

61/912904 2013.12.06 US

61/992026 2014.05.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/068777 2014.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/085165 EN 2015.06.11

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 徐景晶 S.本尼森 S.C.佩塞克

T.科巴亚斯 W.A.沙弗

S.D.米斯沙伊德特 C.A.史密斯

S.L.萨姆伊斯 S.M.汉森

Y.斯塔诺基 K.纳卡塔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周齐宏 李炳爱

(51)Int.Cl.

B32B 27/30(2006.01)

B32B 17/10(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

聚合物夹层片材和由其制备的轻量层压体

(57)摘要

本文提供了由酸共聚物组合物形成的夹层片材,所述酸共聚物组合物包含酸共聚物树脂或为酸共聚物树脂的中和产物的离聚物。酸共聚物树脂包含具有2至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单元;约10重量%至约25重量%的具有3至10个碳原子的第一 α,β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;以及约15重量%至约30重量%的具有3至10个碳原子的第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的衍生物的共聚单元。此外,酸共聚物树脂具有约1至约400克/10分钟的熔体流动速率。由于酸共聚物组合物的特性,包括这些夹层片材的轻量安全层压体的特征在于良好的强度和优异的声阻尼。

1. 一种聚合物夹层片材, 包含酸共聚物组合物, 所述酸共聚物组合物包含酸共聚物树脂或为所述酸共聚物树脂的中和产物的离聚物;

其中所述酸共聚物树脂包含具有2至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单元; 约10重量%至约25重量%的具有3至10个碳原子的第一 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元; 以及约15重量%至约30重量%的具有3至10个碳原子的第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的衍生物的共聚单元;

其中根据ASTM D1238在190℃和2.16kg下测定, 所述酸共聚物树脂具有约1至约400克/10分钟的熔体流动速率;

其中所述共聚单元在所述酸共聚物树脂中的重量百分比的总和为100重量%并且所述重量百分比是基于所述酸共聚物树脂的总重量计的; 并且

其中所述第一 α, β -烯键式不饱和羧酸和所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸可以是相同或不同的。

2. 根据权利要求1所述的聚合物夹层片材, 其中当根据ASTM D4065在20℃和1kHz下测量时, 所述酸共聚物组合物具有大于0.25的 $\tan\delta$; 或者其中当根据ASTM D4065在20℃和1kHz下测量时, 所述酸共聚物组合物具有小于150MPa的剪切模量; 或者其中所述酸共聚物组合物包含最多50重量%的颜料或填料。

3. 根据权利要求1所述的聚合物夹层片材, 其中所述酸共聚物组合物包含所述离聚物, 并且其中所述酸共聚物树脂中最多约50%的羧酸基团被中和以形成所述离聚物, 并且其中抗衡离子任选地包括钠阳离子或锌阳离子。

4. 根据权利要求1所述的聚合物夹层片材, 其中所述酸共聚物树脂包含约15重量%至约30重量%的所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的衍生物的共聚单元; 或者其中所述酸共聚物树脂的熔体指数为10至100克/10分钟; 或者其中所述第一 α, β -烯键式不饱和羧酸包括甲基丙烯酸; 或者其中所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的衍生物为丙烯酸丁酯。

5. 一种安全层压体, 所述安全层压体包括根据权利要求1至4中任一项所述的聚合物夹层片材和刚性片材或聚合物膜。

6. 根据权利要求5所述的安全层压体, 其中所述刚性片材包含具有根据ASTM D638测定的约690MPa或更大的模量的材料, 并且其中所述材料选自玻璃、金属、陶瓷和聚合物。

7. 根据权利要求5所述的安全层压体, 其中所述膜层为金属膜或聚合物膜, 其包含选自以下的一种或多种材料: 聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃、降冰片烯聚合物、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚砜、聚酰胺、聚氨酯、丙烯酸类聚合物、乙酸钠纤维素、赛璐玢、氯乙烯聚合物以及含氟聚合物。

8. 根据权利要求5所述的安全层压体, 还包括一个或多个其它聚合物夹层片材, 其中所述一个或多个其它聚合物夹层片材包含选自以下的一种或多种材料: 聚(乙烯醇缩醛)、聚(氯乙烯)、聚氨酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、酸共聚物、以及离聚物。

9. 根据权利要求5所述的安全层压体, 其中使包含所述离聚物组合物的至少一个夹层片材层压在两个玻璃片材之间; 或者其中使包含所述离聚物组合物的至少一个夹层片材层压在玻璃片材和聚酯膜之间, 所述聚酯膜在背对所述夹层片材的表面上涂布有抗磨损硬涂层。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚合物夹层片材, 其为多层形式, 所述聚合物夹

层片材包括至少一个附加亚层,其中所述附加亚层是相同或不同的并且其中所述一个或多个附加亚层包含选自以下的一种或多种材料:附加酸共聚物树脂、为所述附加酸共聚物树脂的中和产物的附加离聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚(乙烯醇缩醛)、聚氨酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚烯烃嵌段弹性体、 α -烯烃和 α,β -烯键式不饱和羧酸的一种或多种酯的共聚物、硅氧烷弹性体以及环氧树脂。

11.根据权利要求10所述的聚合物夹层片材,包括两个附加亚层并具有结构“第一亚层/第二亚层/第三亚层”,其中所述第二亚层包含所述酸共聚物组合物并且所述第一亚层和所述第三亚层包含所述第二酸共聚物的离聚物。

12.根据权利要求11所述的聚合物夹层片材,其中所述第二酸共聚物包含第二 α -烯烃优选乙烯的共聚残基;约0.1重量%至约30重量%,优选约20重量%至约30重量%的优选选自丙烯酸和甲基丙烯酸的 α,β -烯键式不饱和羧酸共聚单体;以及0至约50重量%,优选约5重量%至15重量%的一种或多种第二附加共聚单体的共聚重复单元,所述第二附加共聚单体优选地选自甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酸乙烯酯、以及丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯,所述烷基基团含有1至4个碳原子;其中所述第二酸共聚物的熔体流动速率小于约200克/10分钟,优选小于约80克/10分钟;其中所述第二酸共聚物的离聚物优选地包含基于所述第二酸共聚物中羧酸基团的总数目计约15%至约35%的羧酸根基团;其中所述第二酸共聚物的离聚物包含阳离子,所述阳离子优选地选自碱金属和碱土金属的阳离子,更优选地为钠阳离子;并且其中所述第二酸共聚物的离聚物的熔体流动速率为约1至约50克/10分钟。

13.根据权利要求10所述的聚合物夹层片材,包括两个附加亚层并具有结构“第一亚层/第二亚层/第三亚层”,其中所述第二亚层包含所述酸共聚物组合物并且所述第一亚层和所述第三亚层包含乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物。

14.一种安全层压体,包括根据权利要求10或权利要求13所述的聚合物夹层片材。

15.根据权利要求14所述的安全层压体,其中所述第一亚层或所述第三亚层包含选自以下的一种或多种硅烷偶联剂:二烷氧基硅烷和 γ -氯丙基甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -乙烯基苯甲基-丙基三甲氧基硅烷、N- β -(N-乙烯基苯甲基氨基-乙基)- γ -氨基丙基-三甲氧基-硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基-硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基-三甲氧基-硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基-三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、 γ -巯基丙基甲氧基-硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、以及N- β -(氨基乙基)- γ -氨基-丙基三甲氧基硅烷;并且

其中所述第一亚层或所述第三亚层任选地还包含一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自热稳定剂、紫外线吸收剂、以及受阻胺光稳定剂。

聚合物夹层片材和由其制备的轻量层压体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据美国法典第35卷第119条,本专利申请要求提交于2013年12月6日的美国临时申请61/912,904和提交于2014年5月12日的美国临时申请61/992026的优先权,所述申请全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本文提供了由酸共聚物组合物形成的夹层片材。具体地,由于酸共聚物组合物的特性,包括这些夹层片材的轻量安全层压体的特征在于良好的强度和优异的声阻尼。

背景技术

[0004] 本说明书中引用了若干份专利和出版物以更全面地描述本发明所属的现有技术水平。这些专利和出版物各自的全部公开内容均以引用方式并入本文。

[0005] 包括聚合物夹层的层压结构可用于建造多种建筑物和车辆。它们可提供重要特性,诸如机械强度、包括耐刺穿性的安全特征、以及声阻尼。层压结构的一个重要的子组,安全玻璃层压体,在商业化生产中已有近百年的历史,并且已用于需要具有高透明度和抗冲击性的片材料的应用中。例如,安全玻璃层压体已广泛用作汽车工业中的挡风玻璃和侧窗,因为层压体结构的特征在于具有高抗冲击性和耐穿透性,并且因为它们在破碎时不会飞散玻璃碎片。最近,安全玻璃层压体也已结合到建筑物结构中作为窗、内部建筑隔断、楼梯、天窗和后窗、建筑立面等。

[0006] 简单的安全玻璃层压体通常由通过为聚合物片材的夹层粘结在一起的两层玻璃片材或板的夹心结构构成。这两层玻璃片材或其中之一可被光学透明的刚性聚合物片材替换,诸如由聚碳酸酯制成的片材。安全玻璃层压体已进一步演变为包括由聚合物夹层粘结在一起的多层玻璃或刚性聚合物片材。这些更复杂的构造的示例描述于授予Bennison等人的美国专利7,641,965中。

[0007] 用于安全窗用玻璃层压体的夹层通常由相对厚的聚合物片材制成,在发生断裂或破碎的情况下它们赋予玻璃韧性和可粘结性。广泛使用的夹层材料包括基于聚(乙烯醇缩丁醛)、聚氨酯和乙烯乙酸乙烯酯共聚物的复合、多组分组合物。

[0008] 离聚物是通过部分或全部中和作为酸共聚物的前体或“母体”共聚物的羧酸基团而制备的共聚物,其中酸共聚物包含 α -烯烃和 α,β -烯键式不饱和羧酸的共聚残基。离聚物夹层片材在安全层压体中的使用是已知的。参见例如美国专利3,344,014、3,762,988、4,663,228、4,668,574、4,799,346、5,759,698、5,763,062、5,895,721、6,150,028、6,265,054、以及6,432,522;美国专利申请公布20020155302、20060182983、20070092706、20070122633、20070289693、20080044666;以及PCT专利申请公布W09958334、W02006057771和W02007149082。

[0009] 就这一点而言,离聚物可用于旨在用于需要高度耐穿透性的结构的安全层压体中。一些示例包括抗飓风窗用玻璃和结构元件,诸如玻璃楼梯和玻璃栏杆。在特别苛刻的应

用中,离聚物夹层片材在具有防弹性的安全层压体中的使用描述于例如美国专利5,002,820和7,641,965以及PCT专利申请公布W003068501中。

[0010] 可能希望通过减轻它们的重量来改进常规层压体。轻量安全窗用玻璃在汽车工业中具有很大的意义,在汽车工业中,减轻车辆的质量直接转化为改善的燃料效率和降低的碳排放。然而,通过例如减小其各组件层的厚度来简单地减轻层压体的重量可能产生缺乏足够强度以充当安全窗用玻璃的层压体。此外,具有较低重量的层压体的特征还在于增加的噪声传输。在窗用玻璃和其它层压体中,无论是旨在用于运输还是用于建筑最终用途,这种特性均是不可取的。

[0011] 此外,在某些使用中,安全特征是任选的而期望声阻尼特性。示例包括但不限于用于以下的层压体:建筑立面、外墙和屋顶;面板、门、墙和其它内部隔断;建筑结构和运输车辆。设计用于这些最终用途的层压体不必为光学透明的并且可包括由不透明或半透明材料制成的刚性片材,所述材料诸如金属、陶瓷、石头、着色聚合物或着色玻璃。此外或在另选方案中,这些层压体还可包括不透明或半透明的夹层。

[0012] 因此,需要开发一种离聚物组合物,所述离聚物组合物可在轻量层压体中用作夹层,使得层压体在安全窗用玻璃和其它最终用途中保持良好的强度和良好的隔音特性。

发明内容

[0013] 本文提供了一种聚合物夹层片材,所述聚合物夹层片材包括酸共聚物组合物,所述组合物继而包含酸共聚物树脂或离聚物,所述离聚物为酸共聚物树脂的中和产物。酸共聚物树脂包含具有2至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单元;约10重量%至约25重量%的具有2至10个碳原子的第一 α,β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;以及约10重量%至约40重量%的具有2至10个碳原子的第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的衍生物的共聚单元。第一和第二 α,β -烯键式不饱和羧酸可为相同或不同的;酸共聚物树脂中共聚单元的重量百分比的总和为100重量%并且重量百分比是基于酸共聚物树脂的总重量计的;并且酸共聚物树脂具有根据ASTM D1238在190℃和2.16kg下测定的最高约4000克/10分钟的熔体流动速率。还提供了包括本文所述的聚合物夹层片材的层压体,例如安全层压体和安全玻璃层压体。

具体实施方式

[0014] 下列定义适用于贯穿本说明书所用的术语,除非在具体情况中另行限制。

[0015] 本文所使用的科技术语具有本发明所属技术领域中的普通技术人员通常理解的含义。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。

[0016] 如本文所用,术语“含有”、“包括”、“包含”、“特征在于”、“具有”或其任何其它变型旨在涵盖非排他性的包含。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其它要素。

[0017] 连接短语“由...组成”不包括未在权利要求中指定的任何要素、步骤或成分,从而将权利要求限定为只包括列出的那些材料,而不含除杂质外通常与其相关的那些物项。当短语“由...组成”出现在权利要求的主体的子句中,而非紧接前序时,其仅限制在该子句中提到的要素;其它要素不作为整体从权利要求中被排除。

[0018] 连接短语“基本上由...组成”将权利要求的范围限制为指定的材料或步骤,以及

不会对受权利要求书保护的发明所具有的基本特征和新型特征造成实质影响的那些材料或步骤。“基本上由...组成”的权利要求处于以“由...组成”格式书写的封闭式权利要求和以“包括/包含”格式起草的全开放式权利要求之间的中间地带。如本文所定义,术语“基本上由...组成”并不将任选的、其含量适合此类添加剂的添加剂以及微量杂质排除在组合物之外。

[0019] 就这一点而言,夹层的声阻尼特性;与声阻尼相关联的一个或多个物理特性,诸如 $\tan\delta$ 或剪切模量;以及与安全层压体相关联的一个或多个物理特性,诸如强度、粘附性和耐穿透性被视为本发明的基本和新颖的特征。

[0020] 当使用开放式术语例如“包含”在本文中描述组合物、工艺、结构、或者组合物、工艺或结构的一部分时,除非另有规定,否则该描述也包括“基本上由”或者“由”该组合物、工艺、结构的要素、或者该组合物、工艺或结构的一部分的要素“组成”的实施方案。

[0021] 冠词“一个”和“一种”可与本文所述的组合物、工艺或结构的各种要素和组分结合使用。这只是为了方便起见,并且表示该组合物、工艺或结构的一般意义。这样的描述包括要素或组分的“一个或至少一个/一种或至少一种”。此外,如本文所用,单数形式的冠词“一个/一种”也包括多种要素或组分的描述,除非从特定上下文中可以明显看出排除复数。

[0022] 术语“约”是指数量、尺寸、配方、参数、以及其它量和特性是不精确的并且不必是精确的,但可为期望的近似值和/或较大值或较小值,从而反映公差、转换因子、四舍五入、测量误差等、以及本领域的技术人员已知的其它因子。一般来讲,无论是否进行此类明确表述,数量、尺寸、配方、参数或者其它量或特性均为“约”或者“近似的”。

[0023] 如本文所用,术语“或”是包括性的;也就是说,短语“A或B”是指“A、B、或A和B两者”。更具体地,条件“A或B”满足于下列任何一个:A是真实的(或存在的)且B是虚假的(或不存在的),A是虚假的(或不存在的)且B是真实的(或存在的),或A和B都是真实的(或存在的)。例如,排他性的“或”在本文中是通过诸如“A或B”和“A或B中的一者”之类的术语来指定。

[0024] 此外,本文所示出的范围包括它们的端点,除非另外明确表述。此外,当数量、浓度、或者其它值或参数以范围、一个或多个优选范围或优选上限值和优选下限值的列表形式给出时,这应当理解为具体地公开由任何范围上限值或优选值和任何范围下限值或优选值中的任何一对所构成的所有范围,而不管该对是否被单独地公开。当定义一个范围时,本发明的范围不限于列出的具体值。

[0025] 当材料、方法、或机械用术语“本领域的技术人员已知的”、“常规的”或同义的单词或短语在本文中描述时,该术语表示在提交本专利申请时常规的材料、方法、或机械涵盖于该描述中。同样涵盖于该描述中的是,目前不常规的但是当适用于相似目的时将成为本领域公认的材料、方法和机械。

[0026] 除非另行指出,否则所有百分比、份数、比率、和类似量均按重量定义。

[0027] 除非另外指明,否则在有限情况下,所有熔体流动速率根据ASTM方法D1238在190℃的聚合物熔融温度和2.16kg的重量下测量。此外,术语熔体流动速率(MFR)、熔体流动指数(MFI)和熔体指数(MI)是同义的并且在本文互换使用。

[0028] 如本文所用,术语“共聚物”是指包含由两种或更多种共聚单体发生共聚作用所生成的共聚单元的聚合物。就这一点而言,共聚物可以结合其组分共聚单体或其组分共聚单

体的数量在本文中描述,例如“共聚物包含乙烯和15重量%的丙烯酸”,或者一个相似的描述。此类描述可视为非正式的,因为它不涉及作为共聚单元的共聚单体;因为它不包括常规的共聚物命名法,例如国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)命名法;因为它不使用方法限定物品术语;或出于另外的原因。然而,如本文所用,结合其组分共聚单体或其组分共聚单体的数量对共聚物进行的描述是指该共聚物含有指定共聚单体的共聚单元(在指定时具有指定数量)。由此得出如下推论,即共聚物不是包含给定量的给定共聚单体的反应混合物的产物,除非在限定情况下进行此类明确表述。

[0029] 如本文所用,术语“酸共聚物”是指包含 α -烯烃、 α,β -烯键式不饱和羧酸、和任选地其他合适的共聚单体(例如 α,β -烯键式不饱和羧酸酯)的共聚单元的聚合物。

[0030] 如本文所用,单独或结合形式的术语“(甲基)丙烯酸类”,例如“(甲基)丙烯酸酯”,是指丙烯酸类或甲基丙烯酸类,例如“丙烯酸或甲基丙烯酸”、或“丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯”。

[0031] 如本文所用,术语“离聚物”是指包含离子基团的聚合物,其中离子基团为羧酸盐,例如羧酸铵、碱金属羧酸盐、碱土金属羧酸盐、过渡金属羧酸盐和/或此类羧酸盐的组合。如本文所定义,此类聚合物通常通过部分或完全中和(例如通过与碱反应)前体或母体聚合物的羧酸基团来制备,其中前体或母体聚合物为酸共聚物。本文所用的碱金属离聚物的示例为钠离聚物(或钠中和的混合离聚物),例如乙烯和甲基丙烯酸的共聚物,其中共聚的甲基丙烯酸单元的羧酸基团的全部或一部分为羧酸钠基团的形式。

[0032] 如本文所用,单独或组合形式的术语“层压体”,诸如“层压的”是指其中至少两个层直接(即在两个层之间没有任何附加材料)或间接(即在两个层之间有附加材料,诸如夹层或粘合剂材料)粘合或粘结的结构。

[0033] 最后,术语“安全层压体”是指具有包括耐穿刺性以及聚合物夹层和外层之间的良好粘附性中的一者或多者的物理特征的层压结构。术语“安全窗用玻璃”和“安全玻璃层压体”是同义的并且在本文互换使用,是指其中外层为玻璃的“安全层压体”的子组。安全窗用玻璃可为光学透明的、半透明的或不透明的。

[0034] 本文提供了一种聚合物夹层片材,所述聚合物夹层片材包括酸共聚物组合物,所述组合物继而包含酸共聚物树脂或离聚物,所述离聚物为酸共聚物树脂的中和产物。

[0035] 合适的酸共聚物树脂包含具有2至10个碳原子的 α -烯烃的共聚单元;具有3至10个碳原子的第一 α,β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;以及具有3至10个碳原子的第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的衍生物的共聚单元。

[0036] 合适的 α -烯烃共聚单体包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等,以及这些 α -烯烃中的两种或更多种的组合。在一些优选的实施方案中, α -烯烃是乙烯。

[0037] 优选地,第一和第二 α,β -烯键式不饱和羧酸具有3至8个碳原子。它们可以合适地、非限制地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、以及这些酸共聚单体中的两种或更多种的组合。在一些优选的实施方案中,第一和第二 α,β -烯键式不饱和羧酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸、以及两种或更多种(甲基)丙烯酸的组合。丙烯酸和甲基丙烯酸是更优选的。此外,第一和第二 α,β -烯键式不饱和羧酸可以是相同或不同的。

[0038] 合适的第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的衍生物包括酸酐、酰胺、以及酯,例如一甲基

马来酸酯。一些合适的酸共聚物树脂包含第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的酯。合适的 α,β -烯键式不饱和羧酸的酯的示例包括但不限于授予Hausmann等人的美国专利8,399,096中所述的那些。优选的是烷基酯,其中烷基基团包括1至6个碳原子。第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的优选衍生物的示例包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯,诸如(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸异丁酯、以及这些衍生物中的两种或更多种的组合。丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯以及这两种丙烯酸烷基酯的组合是第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的更优选的衍生物。

[0039] 酸共聚物树脂还可包含其它共聚单体的共聚单元。在美国专利8,399,096(上文引用)中描述为适于包含在前体酸共聚物中的其它共聚单体也适于包含在本文所述的酸共聚物树脂中。优选的其它共聚单体包括甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酸乙烯酯、一氧化碳、降冰片烯、烷基乙烯基醚、以及提供特性或功能性的附加有益效果诸如增强的粘附性或交联能力的其它共聚单体。然而,在某些实施方案中,优选的是,酸共聚物不包括其它共聚单体的共聚单元。

[0040] 优选地,酸共聚物树脂包含基于酸共聚物树脂的总重量计至少约9重量%、或约10重量%、或约12重量%、或约15重量%、或约17重量%、或约20重量%的第一 α,β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元,并且最多约21重量%、或约22重量%、或约23重量%、或约24重量%、或约25重量%、或约27重量%、或约30重量%的第一 α,β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元。另外优选地,酸共聚物树脂包含基于酸共聚物树脂的总重量计至少约10重量%、约12重量%、约15重量%、或约17重量%、或约20重量%、或约23重量%、或约24重量%、或约25重量%的第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的衍生物的共聚单元,并且最多约25重量%、或约26重量%、或约27重量%、或约28重量%、或约29重量%、或约30重量%、或约35重量%、约40重量%的第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的衍生物的共聚单元。其它共聚单体的共聚单元(如果存在的话)优选地以基于酸共聚物树脂的总重量计约0.001重量%至约10重量%、或约0.01重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约2重量%的量被包含。然而,更优选地,酸共聚物树脂不掺入任何显著量的其它共聚单体。共聚 α -烯烃的量与共聚的羧酸、羧酸衍生物和其它共聚单体(如果存在的话)的量互补,使得酸共聚物树脂中共聚单体的重量百分比的总和为100重量%。

[0041] 酸共聚物树脂可具有根据ASTM方法D1238在190℃和2.16kg下测定的约1至约4000克/10分钟、约10至约2500克/10分钟、约10至约1400克/10分钟、约10至约1000克/10分钟、或约10至约500克/10分钟、或约20至约400克/10分钟、或约20至约200克/10分钟、或约20至约80克/10分钟、或最高约100克/10分钟或最高约200克/10分钟或最高约300克/10分钟的熔体流动速率(MFR)。

[0042] 前体酸共聚物可通过美国专利3,404,134、6,518,365、8,399,096、以及其中引用的参考文献中详细描述的方法合成。在一个实施方案中,使用美国专利8,399,096中所述的方法,并且反应混合物中存在足够高水平和互补量的第二 α,β -烯键式不饱和羧酸的衍生物。

[0043] 为了获得可用于本文所述的酸共聚物组合物的离聚物,用碱中和酸共聚物树脂,使得酸共聚物树脂中的羧酸基团反应形成羧酸根基团。优选地,基于对未中和的前体酸共聚物进行计算或测量的前体酸共聚物的总羧酸含量计,酸共聚物中的羧酸基团被中和至约

1至约90%、或约5%至约80%、或约10%至约70%、或约15%至约60%、或约20%至约50%、或最高约20%、或最高约17%、或最高约15%的水平。

[0044] 两种或更多种稳定阳离子的任何组合以及任何稳定阳离子被认为是适于作为离聚物中羧酸根基团的抗衡离子。二价和一价阳离子,诸如碱金属、碱土金属、和某些过渡金属阳离子是优选的。锌阳离子是优选的二价离子,并且钠阳离子是优选的一价离子。在一个实施方案中,碱是含钠离子碱,以提供前体酸的羧酸基团中约1%至约50%、或约5%至约30%、或约10%至约20%的氢原子被钠阳离子取代的钠离聚物。在另一个实施方案中,碱是含锌离子碱,以提供前体酸的羧酸基团中约1%至约50%、或约5%至约30%、或约10%至约20%的氢原子被等效电荷(charge-equivalent)量的锌阳离子取代的锌离聚物。

[0045] 根据ASTM方法D1238在190℃和2.16kg下进行测定,所得离聚物可具有约250克/10分钟或更小、或约100克/10分钟或更小、或约50克/10分钟或更小、或约40克/10分钟或更小、或约25克/10分钟或更小、或约0.7至约25克/10分钟或更小、或约0.7至约19克/10分钟或更小、或约1至约10克/10分钟、或约1.5至约5克/10分钟、或约2至约4克/10分钟的MFR。

[0046] 酸共聚物树脂可通过任何常规过程中和,诸如在美国专利3,404,134和6,518,365中公开的那些,并且可通过将对本领域的普通技术人员显而易见的其它过程中和。这些方法中的一些详细描述于授予Hausmann等人的美国专利8,334,033中。

[0047] 酸共聚物组合物还可包括一种或多种其它聚合物,诸如,例如,如上所述的酸共聚物树脂、如上所述的其它离聚物、聚(乙烯乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇缩醛)(包括隔音级聚(乙烯醇缩醛))、聚氨酯、聚氯乙烯、聚乙烯(例如,线性低密度聚乙烯)、聚烯烃嵌段弹性体、聚(α -烯烃-共- α,β -烯键式不饱和羧酸酯)(例如聚(乙烯-共-丙烯酸甲酯)和聚(乙烯-共-丙烯酸丁酯))、硅氧烷弹性体、环氧树脂、以及这些聚合物中的两种或更多种的组合。在一些实施方案中,其它聚合物为不同于上述酸共聚物树脂的第二酸共聚物树脂,或不同于上述离聚物的第二离聚物。酸共聚物组合物可包含基于其总重量计0.001重量%或0.01重量%,最高约2重量%、5重量%、7.5重量%或10重量%的其它聚合物。在一些实施方案中,酸共聚物组合物不掺入任何显著量的其它聚合物。最后,包含其它聚合物的酸共聚物组合物可通过任何合适的共混方法(诸如熔融共混)制备。

[0048] 本文所述的酸共聚物组合物还可包含本领域已知的任何合适的添加剂。此类添加剂包括但不限于增塑剂、加工助剂、助流添加剂、阻流添加剂(例如有机过氧化物)、润滑剂、颜料和填料、染料、光学增白剂、阻燃剂、抗冲改性剂、成核剂、抗粘连剂(例如二氧化硅)、热稳定剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、着色剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、分散剂、表面活性剂、螯合剂、偶联剂、粘合剂、底漆、增强剂(例如玻璃纤维)等、以及两种或更多种这些添加剂的混合物或组合。

[0049] 这些添加剂在例如“Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”,第5版,John Wiley父子(New Jersey,2004)中有所描述。这些添加剂可以基于酸共聚物组合物的总重量计约0.01重量%或0.1重量%,最高至约2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、10重量%或15重量%的量存在于酸共聚物组合物中,只要它们不会有损组合物的基本特性和新型特性,而且不会对由所述组分制成的组合物或制品的性能造成明显的不利影响即可。

[0050] 更具体地,着色剂包括减少黄变(“上蓝剂”)、给层压体着色并且控制太阳光透射的材料。可通过例如包含无机或有机红外线吸收材料,诸如氧化铟锡、氧化铋锡、六硼化镧、

三氧化铯钨(Cs_xWO_3)、酞菁和萘酞菁来控制太阳光透射。这些材料描述于授予Fugiel等人的美国专利7,622,192和授予Hayes等人的美国专利7,759,414中,所述专利还包括关于红外线吸收材料在透明层压体中的优选含量以及将红外线吸收材料配混到酸共聚物组合物中的方法的具体信息。

[0051] 三种值得注意的添加剂为热稳定剂、紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂。这些添加剂详细描述于以上引用的美国专利8,334,033中。第四种值得注意的添加剂是硅烷偶联剂,可将其加入酸共聚物组合物中以改善其粘附强度。可用于本文所述的组合物中的合适的硅烷偶联剂的示例包括但不限于二烷氧基硅烷和 γ -氯丙基甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基-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 -乙烯基苯甲基-丙基三甲氧基硅烷、N- β -(N-乙烯基苯甲基氨基乙基)- γ -氨基丙基-三甲氧基-硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基-硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基-三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基-三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、 γ -巯基丙基甲氧基硅烷、 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、以及它们中的两种或更多种的组合。可在酸共聚物组合物中掺入硅烷偶联剂,掺入量为基于酸共聚物组合物的总重量计约0.01重量%至约5重量%、或约0.05重量%至约1重量%。

[0052] 第五种值得注意的添加剂种类为颜料和填料。当旨在用于透光层压体中时,酸共聚物组合物可掺入基于层组合物的总重量计10重量%或更少,优选5重量%或更少,或更优选1重量%或更少的颜料。透光层压体包括透明和半透明层压体。具有高雾度水平或低透明度水平的半透明层压体详细描述于Steven M.Hansen等人的美国专利申请公布2013/0225746中。然而,简而言之,三氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)是用于半透明层压体的优选颜料,并且对于包含酸共聚物树脂和酸共聚物树脂的离聚物的夹层的层压体而言是尤其优选的。在通过高透明度或低雾度表征的透明层压体中,颜料和填料优选地也是透明的,使得层压体将具有低雾度。例如,具有约等于聚合物夹层的折射率的折射率的填料的使用将导致较低的雾度水平。大多数聚合物具有约1.50的折射率;具有在此范围内的折射率的填料包括但不限于玻璃片、玻璃纤维、硅石、粘土、滑石、云母以及碳酸钙。此外,纳米颗粒填料已用于制备透明夹层。参见,例如,Sam L.Samuels等人的国际专利申请公布WO 2014/059204中描述的透明的纳米填充的封装材料。

[0053] 然而,当不要求层压体透光时,具有任何更高折射率的颜料或填料可为合适的。非限制性示例包括二氧化钛、硫酸钡和氧化锌。在设计用于这些最终用途的聚合物夹层片材中,通过酸共聚物组合物的物理完整性确定颜料或填料浓度的上限。更具体地,只要存在足够的聚合物将颜料颗粒彼此粘附并且粘附至相邻层,聚合物夹层片材就可适用于声阻尼层压体。在安全层压体中,聚合物和相邻层之间的较大接触面积可为必需的,并且可能要求较低的颜料浓度以提供这种特性并且提供足够的耐穿透性。然而,一般来讲,用于非透明最终用途的酸共聚物组合物可包含最多约50重量%的颜料和填料。

[0054] 用于形成适于在酸共聚物组合物中用作添加剂的颜料和填料浓缩组合物的优选方法在美国专利7,759,414中有所描述。

[0055] 可通过任何已知方法将这些值得注意的添加剂任选掺入组合物中。这种掺入可例如通过干混、通过挤出各种组分的组合、通过母炼技术等进行。再次参见“Kirk-Othmer

Encyclopedia”。

[0056] 最后,酸共聚物组合物还可掺入添加剂,所述添加剂有效降低树脂的熔融流动性,以达到制备热固性层的限制条件。使用此类添加剂将增高本发明的多层聚合物层压体和高强度层压体的最终使用温度上限。通常,最终使用温度将增高20℃至70℃的增量。此外,由此类材料制备的层压体在火中危险性较小。显然,熔融并流出层压体的酸共聚物组合物可用作火的附加燃料。然而,当最终使用温度上限增加时,这种危险倾向减小。可使用任何用于降低材料的熔融流动性的已知方法,包括但不限于过氧化物交联技术、电子束技术和环氧树脂交联技术。

[0057] 还提供了一种用于安全层压体的聚合物夹层片材,其包含本文所述的酸共聚物聚合物。包含本文所述的聚合物夹层片材或由其制备的层压体与由现有技术组合物制成的层压体相比表现出相等或更好的隔音特性。如本文所用,术语“相等或更好的隔音特性”是指根据ISO标准第16940号(2008)测定的相等或更低的声音传输。

[0058] 为了提供本文所述的隔音特性,聚合物夹层片材或聚合物夹层片材的一种或多种“组分”的特征在于以下物理特性中的一个或多个。第一,根据ASTM标准第D4065-06号在20℃和1kHz下测定的 $\tan\delta$ 大于0.25、大于0.30、大于0.50、大于0.75、大于1.0、或大于2.0。第二,根据ASTM标准第D4092-07号在20℃和1kHz下测定的剪切模量小于150MPa、小于100MPa、小于75MPa、小于50MPa、或小于25MPa。如在此语境中所用,术语“组分”是指酸共聚物组合物,即乙酸共聚物或其离聚物。

[0059] 聚合物夹层片材可具有单层或多层形式。如在此语境中所用,术语“单层”是指由一个单一层组成的片材,所述单一层由乙酸共聚物、其离聚物、或本文所述的酸共聚物组合物制成或基本上由其组成。然而,一些优选的聚合物夹层片材为多层片材。多层构造在聚合物夹层片材的选择上允许更大的灵活性,因为可通过与其它互补材料的组合平衡每种材料的优缺点。例如,具有良好的隔音特性和并非最佳的耐穿透性的材料的层可与具有良好拉伸特性的互补材料的层组合。

[0060] 当处于多层形式时,聚合物夹层片材包括两个或更多个亚层。这些亚层中的至少一个包含乙酸共聚物、其离聚物、或本文所述的酸共聚物组合物、由其制成或基本上由其组成。其余亚层可由任何合适的聚合物材料制成,诸如,例如,如上所述的酸共聚物组合物、如上所定义的酸共聚物树脂、如上所定义的离聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚(乙烯醇缩醛)(包括隔音级聚(乙烯醇缩醛))、聚氨酯、聚氯乙烯、聚乙烯(例如,线性低密度聚乙烯)、聚烯烃嵌段弹性体、 α -烯烃和 α,β -烯键式不饱和羧酸酯的共聚物(例如,乙烯丙烯酸甲酯共聚物和乙烯丙烯酸丁酯共聚物)、硅氧烷弹性体、环氧树脂、以及这些合适的聚合物材料中的两种或更多种的组合。此外,当聚合物夹层片材中存在两个或更多个亚层时,亚层可由相同或不同的聚合物材料形成。

[0061] 优选的多层片材的示例包括但不限于双层结构,其中第二层为第二酸共聚物或第二酸共聚物的离聚物。第二酸共聚物及其离聚物可与第一层中的酸共聚物或离聚物相同或不同。还优选的是其中内层包含乙酸共聚物、其离聚物、或本文所述的酸共聚物组合物的三层结构。在此优选的三层结构中,外层包含乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物。另选地,外层包含第二酸共聚物或其离聚物,第二酸共聚物或其离聚物可与第一层中的酸共聚物或离聚物相同或不同。

[0062] 更优选的是其中内层包含酸共聚物组合物并且外层包含离聚物组合物的三层结构。离聚物组合物详细描述于由Bennison等人提交于2013年7月22日的共同未决的美国临时申请61/856,820(代理人案卷号PP0297USPSP)中。然而,简而言之,离聚物组合物包括由 α -烯烃和约0.1至约30重量百分比的 α,β -烯键式不饱和羧酸共聚单体的共聚物制备的离聚物。共聚物还可包含0至50重量%或0至40重量%的一种或多种附加共聚单体的共聚重复单元。共聚物的熔体指数为最高约200克/10分钟,更优选地约10至约100克/10分钟,并且还更优选地约20至约60克/10分钟。共聚物中的羧酸根基团的至少一部分被中和形成离聚物,其中羧酸盐可具有任何稳定的阳离子作为抗衡离子。离聚物的熔体指数优选为约1至约50克/10分钟。乙烯为优选的 α -烯烃,丙烯酸和甲基丙烯酸为优选的 α,β -不饱和羧酸;并且优选的附加共聚单体包括甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酸乙烯酯、以及丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯,其中烷基基团含有1至4个碳原子。优选的阳离子包括碱金属和碱土金属阳离子。

[0063] 用于三层结构的外层的优选离聚物基本上由约70重量%至约79重量%或80重量%的乙烯的共聚重复单元和约20重量%或21重量%至约30重量%的具有2至8个碳原子的 α,β -不饱和羧酸的共聚重复单元组成,其中至少约20%至约35%的羧酸基团被中和,羧酸根基团的抗衡离子为钠或锌阳离子,并且树脂在中和之前具有约60克/10分钟或更小的熔体指数。还优选的是离聚物,所述离聚物基本上由以下项组成:约50重量%或55重量%至约74重量%的乙烯的共聚重复单元;约20重量%或21重量%至约30重量%的羧酸单体的共聚重复单元,羧酸单体选自具有2至8个碳的 α,β -不饱和酸组成的组中的酸;以及约5重量%至约120重量%或约5重量%至约15重量%的具有2至8个碳的 α,β -不饱和羧酸的烷基酯的共聚残基,所述烷基基团含有1至4个碳,其中至少约15%或20%至约35%的羧酸基团被中和,羧酸根基团的抗衡离子为钠或锌阳离子,并且树脂在中和之前具有约100克/10分钟或更小、约80克/10分钟或更小、或约60克/10分钟或更小的熔体指数。

[0064] 尤其优选用于三层结构的外层的是由包含约78.3重量%的乙烯的共聚残基和约21.7重量%的甲基丙烯酸的共聚残基的酸共聚物制备的离聚物。还尤其优选的是由包含约68.3重量%的乙烯的共聚残基、约21.7重量%的甲基丙烯酸的共聚残基、以及约10重量%的丙烯酸正丁酯的共聚残基的酸共聚物制备的离聚物。酸共聚物在中和之前具有约80克/10分钟或更小的熔体指数。在尤其优选的离聚物中,约26%的羧酸基团被中和并且钠阳离子为羧酸根基团的抗衡离子。最后,用于离聚物组合物的合适的添加剂和添加剂水平如上文相对于酸共聚物组合物所描述。

[0065] 聚合物夹层片材的厚度优选为约0.3至约2.5mm;更优选地约0.5至约1.5mm,并且还更优选地约0.7至约0.9mm,无论是处于单层还是多层形式。当处于多层形式时,每个亚层的厚度优选地为约0.1mm至约1.0mm,并且更优选地约0.25mm至约1.0mm。在一些优选的三层结构中,内层的厚度在约0.1mm至约0.6mm的范围内,并且外层的厚度在约0.1至约1.0mm的范围内。

[0066] 聚合物夹层片材可通过任何合适的方法制备。例如,可通过浸涂、溶液浇注、溶液涂布、压塑、注塑、层压、熔融挤出、吹塑膜、挤压涂布、串联挤出涂布、共挤出、压延、吹塑膜、刮刀涂布、搅拌涂布、气刀涂布、印刷、达格伦涂布、凹版涂布、粉末涂布、喷涂或本领域技术人员已知的任何其它过程形成这些片材。本领域的普通技术人员可以根据聚合物材料的粘度特征和层压体的所需的层厚度容易地确定这些方法中每一种的参数。具体地,所述片材

可以通过熔融挤出、熔融共挤出、熔融挤出涂布、吹塑膜工艺或串联熔融挤出涂布工艺来形成。优选地,多层聚合物片材通过共挤出方法或层压方法来制备。

[0067] 用于制备多层聚合物片材的层压方法一般涉及形成预压件组件,即,以期望的顺序堆叠预成形的层,之后进行层压。可利用任何合适的层压方法,诸如例如粘合剂和/或接合层层压、溶剂层压、热层压以及这些技术中的两种或更多种的组合。优选地,预成形的层结合粗糙表面以有利于在层压过程中脱气。

[0068] 更优选地,多层聚合物片材通过共挤出方法形成。共挤出技术通过避免形成预压件组件并通过降低层压过程中的真空要求而提供更有效的方法。共挤出对于形成“无接头”产品(诸如片材)是特别优选的,这些产品作为连续的长度从挤出机中排出。简而言之,每个层一般由单独的挤出机提供。因此,每个层可具有单独的组成。如果待结合在多层聚合物层压体中的两个或更多个层的组成是相同的,则根据需要,它们可由相同的挤出机或单独的挤出机供入。对于每种单独组成而言,无论是以熔融聚合物的形式还是以塑性粒料或颗粒的形式提供,均对聚合物材料进行流化和匀化处理。如本文所述,可将添加剂加入干混物或熔体形式的酸共聚物组合物中。优选地,熔融加工温度为约50℃至约300℃,更优选地,约100℃至约250℃。可再循环的聚合物组合物可用于代替天然的聚合物组合物或与其一起使用。

[0069] 一般来讲,将熔融材料传送至混合熔融材料以形成多层共挤出结构的共挤出接头。层状聚合物材料通过打开的挤出模头输送到预先确定的间隙中。模头开口可以在宽范围内。挤出力可以通过活塞或推杆(推杆挤出)或者通过旋转螺杆(螺杆挤出)施加,这一操作在汽缸中进行,并且在该汽缸中,材料受热并塑化,然后以连续流动的方式通过模头从汽缸中挤出。可以使用本领域内已知的单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。不同种类的模头用于制备不同的产品,诸如片材和带状物(狭缝模)以及中空和实心部分(圆形口模)。一般来讲,将狭缝模(T形,或“衣架式”模头)用于制备多层片材。模头的宽度可为10英尺,并且通常在后凸面上具有厚壁部分以尽可能减少内部压力造成的唇缘挠曲。

[0070] 更具体地,多层片材构造在特定最终用途中的适用性取决于若干材料因素,包括片材物理特性、聚合物相容性、以及层间粘附性。此外,多层片材的共挤出制备取决于组成的聚合物材料的特性、片材结构、以及所用的共挤出设备的性质。由于附加聚合物相的影响,每种组分作为单层片材的操作条件的可能范围可能不适于多层片材。

[0071] 在共挤出时,加工设备将聚合物组分操纵到片材结构内的期望位置中。典型的设备包括送料区块和单歧管模头、多歧管模头、或混合式组合模头。需要多个聚合物进料源实现均匀流速和温度条件。通常使用挤出机并且挤出机可为单螺杆或双螺杆挤出机。挤出机可直接进料至送料区块/模头组件。另选地,它们可向计量泵进料,以更精确地控制聚合物流速和输送压力。聚合物流动流可以是单个来源的,或料流可以是分流的,其中聚合物被分开在传输管线、送料区块、或模头中。可在送料区块或模头组件内使用可调节分流器诸如叶片来操纵料流划分的相对比例。

[0072] 期望的片材结构,包括总体片材厚度以及片材内的组件聚合物层的数量和厚度,是对于加工条件至关重要的材料。片材的聚合物-聚合物界面的位置由总体和组件物料平衡决定。片材内的这些动态的聚合物-聚合物界面的位置确定了该界面处的剪切条件。为了制备光学质量多层片材,稳定的聚合物-聚合物界面是必要的,每个界面需要相容的流变特

性和流动特征。在界面处不能实现相容性将通过片材内的片材光学失真来表征,可包括斑纹、“橘皮”或“木纹”效应。另外,片材组分的流变性的失配将导致片材边缘(挤出模头端部)处的包封效应,其中低粘度相移动以包封高粘度层。

[0073] 每个组件片层的流变特性依赖于聚合物并且随着流动条件(包括剪切速率和温度)变化。虽然每个聚合物相的温度条件可在挤出机处独立控制,但是在送料区块/模头组件内保持各个相控制的能力依赖于生产设备。一旦组分聚合物相已经被操纵到最终片材结构中,那么仅可规定或保持单个(模头)温度。将在整个片材结构上发生快速热传递过程,并且片材热状态将向平衡移动。模头内的快速热传递通常防止了在层温度上具有巨大差异的共挤出条件。

[0074] 最后,聚合物夹层片材可在一侧或两侧上具有光滑或粗糙表面,以利于在层压过程中脱气。粗糙表面可通过已知方法形成,诸如机械压印或通过片材挤出期间的熔体破裂,或通过例如美国专利4,035,549和美国专利公布2003/0124296中描述的方法。

[0075] 还提供了一种安全层压体,其包括至少一个刚性片层或至少一个膜层以及至少一个包含酸共聚物组合物的聚合物夹层片材。一种优选的安全层压体包括至少一个包含离聚物组合物的夹层片材,并且夹层片材层压到至少一个刚性片材或膜层。

[0076] 合适的刚性片材包含具有约100,000psi(690MPa)或更大模量(如使用ASTM方法D-638测量)的材料。此处所用的刚性片材可以由玻璃、金属、陶瓷或聚合物形成,其中聚合物包括在茂金属催化剂存在下制备的聚碳酸酯、聚丙烯酸类、聚丙烯酸酯、环状聚烯烃诸如乙烯降冰片烯共聚物、聚苯乙烯、以及它们中的两种或更多种的组合。其它合适的刚性片材描述于授予Bennison等人的美国专利8,399,098中。

[0077] 优选地,刚性片材为玻璃。术语“玻璃”不仅包括窗玻璃、平板玻璃、硅酸盐玻璃、片材玻璃和浮法玻璃,而且还包括有色玻璃、含有控制日照产热的成分的特种玻璃、涂布有用于控制日光的喷镀金属(诸如银或氧化铟锡)的玻璃、E-玻璃、Toroglass和Solex[®]玻璃。此类特种玻璃在例如美国专利4,615,989;5,173,212;5,264,286;6,150,028;6,340,646;6,461,736和6,468,934中有所描述。具体层压体所选择的玻璃类型取决于层压体的预期用途的期望特性。

[0078] 本文所用的膜层可以是金属(诸如铝箔)或聚合物。合适的聚合物膜材料包括但不限于以上引用的美国专利8,399,098中描述的那些。用作聚合物膜层的优选的膜是取向和未取向的聚酯膜、聚碳酸酯膜、聚氨酯膜和聚氯乙烯膜。最优选地,附加膜层为双轴取向的聚对苯二甲酸乙二酯。

[0079] 双层和多层膜结构也可用作聚合物膜。多层膜的一个优点是,可使膜具有特殊性能以解决关键用途需要,同时能够将较昂贵的成分设置在外层,这样它们可满足更大的需要。附加层可充当阻挡层、粘合剂层、抗粘连层、或用于其它用途。

[0080] 当聚合物膜位于安全层压体的外表面上时,还可以在它上面涂覆耐磨硬涂层。本文可以使用任何已知可用于耐磨硬涂层的材料。合适的材料包括但不限于以上引用的美国专利8,399,098中描述的那些。

[0081] 最后,就这一点而言,膜和片材之间的差异是厚度,但是关于膜成为片材时,没有设定的工业标准。如本文所用,术语“膜”是指具有约10密耳(0.25mm)或更小的厚度的结构,并且术语“片材”是指具有大于约10密耳(0.25mm)的厚度的结构。然而,当在某些实施方案

中具体指明时,术语“膜”是指具有约5密耳(0.13mm)或更小的厚度的结构,并且术语“片材”是指具有大于约5密耳(0.13mm)的厚度的结构。

[0082] 安全层压体还可包括其它聚合物夹层片材,所述片材由诸如以下的聚合物材料形成:聚(乙烯醇缩醛)(例如,聚(乙烯醇缩丁醛)(PVB))、隔音聚(乙烯醇缩醛)(例如,隔音PVB)、聚(氯乙烯)、聚氨酯诸如热塑性聚氨酯、1SD聚丙烯酸酯材料、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、其它酸共聚物树脂、其它酸共聚物树脂的离聚物、或它们中的两种或更多种的组合。此外,当安全层压体中结合两个或更多个聚合物片材时,聚合物夹层片材可以由相同或不同的聚合物材料形成。

[0083] 包含酸共聚物组合物的每个夹层片材和安全层压体中包括的其它聚合物夹层片材中的每一个可以具有至少约5密耳(0.13mm)、或至少约10密耳(0.25mm)、或至少约30密耳(0.8mm)、或约30至约200密耳(约0.8至约5.1mm)、或约45至约200密耳(约1.1至约5.1mm)、或约45至约100密耳(约1.1至约2.5mm)、或约45至约90密耳(约1.1至约2.3mm)的厚度。

[0084] 一种优选的安全层压体包括(a)第一刚性片材或膜层,其层压至(b)包含酸共聚物组合物的片材,该片材层压至(c)第二刚性片材或膜层。例如,安全层压体可以包括两层玻璃片材和层压在这两层玻璃片材之间的包含酸共聚物组合物的夹层片材,或者安全层压体可以包括玻璃片材和涂有硬涂层的聚酯膜以及层压在玻璃片材和涂有硬涂层的塑料膜之间的包含酸共聚物组合物的夹层片材。

[0085] 另一种安全层压体可以包括n层片的刚性片材或膜层(诸如玻璃片材层)和n-1层片的聚合物夹层片材,其中(a)每对相邻的刚性片材或膜层被聚合物夹层片材之一隔开;(b)至少一个或优选地每个聚合物夹层片材为上述聚合物夹层片材,并且(c)n为整数且 $2 < n < 10$ 。此类安全层压体详细描述于以上引用的美国专利7,641,965中。

[0086] 优选的安全层压体的一些示例包括但不限于刚性片材/夹层片材;聚合物膜/夹层片材;刚性片材/夹层片材/聚合物膜;刚性片材/夹层片材/刚性片材;聚合物膜/夹层片材/聚合物膜;刚性片材/夹层片材/聚合物膜/夹层片材/刚性片材;以及以上引用的美国专利8,399,098中所述的其它安全层压体,其中“/”表示相邻层。此外,当在相同层压体中存在两个或更多个任何膜或片材时,它们可彼此相同或不同,前提条件是至少一个夹层片材包含本文所述的离聚物组合物或由其制备。此外,在一些优选的层压体中,相邻层直接层压至彼此,使得它们在层压体结构中是邻近的或更优选地是邻接的。

[0087] 在某些应用中,要求层压体是抑制声音的,但是不要求是光学透明的。另外,可能不要求层压体充当安全层压体,具体地,例如在聚合物夹层片材和相邻层(诸如刚性片材)之间可能不需要高水平的粘附性。此外,可能不要求聚合物夹层片材具有高水平的刚度或耐穿透性。示例包括但不限于用于以下的层压体:立面、外墙和屋顶;面板、门、墙和其它内部隔断;建筑结构和运输车辆。运输车辆包括但不限于汽车、公交车、货车、船、火车和飞机。设计用于这些最终用途的层压体可包括由不透明或半透明材料制成的刚性片材,所述材料诸如金属、陶瓷、石头、着色聚合物或着色玻璃。此外或在另选方案中,这些层压体还可包括不透明或半透明的夹层。在其它方面,所述结构类似于以上针对安全层压体所描述的那些。然而,在这些应用中,可能优选的是使用较厚的层以及将更高水平的填料结合到聚合物夹层片材中。用于这些最终用途的合适的酸共聚物组合物的示例描述于例如授予Schumacher等人的美国专利4,191,798中。

[0088] 如果需要,可以在采用层压方法之前对安全层压体中包含的任何组件层的一个或两个表面进行处理,以加强其与其它层压层的粘附性。这种粘附性增强处理可采用本领域已知的任何形式,包括但不限于火焰处理(参见例如,美国专利2,632,921、2,648,097、2,683,894和2,704,382)、等离子处理(参见例如美国专利4,732,814)、电子束处理、氧化处理、电晕放电处理、化学处理、铬酸处理、热空气处理、臭氧处理、紫外线处理、喷砂处理、溶剂处理、以及它们中的两种或更多种的组合。而且,还可通过将粘合剂或底漆涂料涂覆在一层或多层层压层的表面上来使粘附强度得到进一步改善。例如,美国专利4,865,711公开了具有改善的可粘结性的膜或片材,它们的一个或两个表面上沉积有薄的碳层。合适的粘合剂或底漆的其它示例包括但不限于硅烷、基于聚(烯丙胺)的底漆(参见例如美国专利5,411,845、5,770,312、5,690,994和5,698,329),以及基于丙烯酸的底漆(参见例如美国专利5,415,942)。粘合剂或底漆涂层可以呈该粘合剂或底漆的单层形式,并可具有约0.0004密耳至约1密耳(约0.00001mm至约0.03mm)、或优选约0.004密耳至约0.5密耳(约0.0001mm至约0.013mm)、或更优选约0.004密耳至约0.1密耳(约0.0001mm至约0.003mm)的厚度。

[0089] 最后,可使用任何合适的层压方法制备安全层压体,包括高压釜和非高压釜工艺。例如,层压体可通过高压釜工艺制备,诸如美国专利3,311,517中所述的那些,或通过非高压釜层压工艺制备,诸如美国专利3,234,062、3,852,136、4,341,576、4,385,951、4,398,979、5,536,347、5,853,516、6,342,116以及5,415,909,美国专利申请公布2004/0182493,欧洲专利EP 1 235 683 B1、以及国际专利申请公布W091/01880和W003057478中所述的那些。

[0090] 提供下列实施例以更详细地描述本发明。这些实施例示出了目前设想来实施本发明的优选模式,其旨在说明而不是限制本发明。

[0091] 实施例

[0092] A.材料

[0093] 实施例中所用的玻璃可购自Technical Glass Products, Inc. (Ivyland, PA)。实施例中所用的标准PVB聚合物可以商品名Butacite[®]购自E. I. du Pont de Nemours & Company (“DuPont”) (Wilmington, DE)。酸共聚物树脂以及它们的离聚物可以商品名Nucrel[®]、Surlyn[®]或SentryGlas[®]购自DuPont。另选地,聚合物通过美国专利8,399,096中所述的方法合成。如上文所述,反应混合物中存在足够高水平和互补量的第二 α , β -烯键式不饱和羧酸的衍生物。实施例6、实施例7、实施例8和实施例9中夹层的组成通过NMR光谱测定,并且夹层其余部分中乙烯酸共聚物和离聚物的组成通过质量平衡方法来测定。

[0094] B.方法

[0095] 1.标准层压过程

[0096] 将其中层压体中的层以期望顺序堆叠的预压件组件放置到真空袋中并且在减压下保持30分钟,以移除包含于预压件组件的层之间的任何空气。将预压件组件在135℃下于压力为100至200psig(14.3巴)的空气高压釜中加热60分钟。然后在不添加附加气体的情况下冷却空气,使得高压釜中的压力减小。在冷却20分钟之后,当空气温度小于约50℃时,释放多余压力,并将层压体从高压釜中取出。

[0097] 2.熔体指数

[0098] 熔体指数(MI)根据ASTM方法D1238在190℃的聚合物熔融温度和2.16kg的重量下测量。

[0099] 3. 隔音测量

[0100] 根据ISO标准第16940号(2008)进行隔音测量。简而言之,在0Hz和10kHz之间的随机频率下激励测量为300mm×25mm的一束层压玻璃。在该束的中心测量阻抗($Z = \text{力}/\text{速度}$)。检查在前三个或四个模式下的共振,并且在每个模式下由其特征频率和展宽推导出抗弯刚度(刚度)和损耗因子(阻尼)。此外,使用Cremer方程式在第三模式下由束特性计算理论隔声量TL或R。

[0101] 4. 动态力学分析

[0102] 使用力学频谱计(Mettler型号DMA/SDTA861e)根据ASTM D4065-06确定聚合物夹层的动态机械性能。以在1,000Hz(1kHz)的固定正弦频率下操作的剪切振荡模式测试聚合物,其中最大振幅为0.1%剪切应变。从压缩模塑的聚合物片材中切割的测试样本具有直径在3至5mm范围内且厚度在0.5至1.5mm范围内的圆柱形状。针对-20℃至60℃的温度范围进行测试,同时使温度以1℃/分钟的速率上升。由此测试直接测定聚合物储存剪切模量(G')和损耗剪切模量(G'')。作为聚合物阻尼的量的损耗角正切值(" $\tan\delta$ ")和作为聚合物剪切刚度的量的复数剪切模量 G^* 由 G' 和 G'' 导出,如ASTM D4092-07中所定义的。在1kHz和20℃下的复数剪切模量 G^* 和 $\tan\delta$ 的值报告于表1和2中。由于1至5kHz的频率范围是对人耳的声音传输的重要区域,所以可使用在1kHz和20℃下测量的 $\tan\delta$ 和剪切模量行为作为聚合物的隔音性能能力的指标。较高的 $\tan\delta$ 值和较低的剪切模量值是改善的隔音性能所期望的。

[0103] C. 实施例和比较例

[0104] 放置三组玻璃层压体并根据标准过程进行层压。层压体中的玻璃层具有1.6mm的厚度,并且夹层具有0.76mm的厚度。层压体的初始尺寸为203mm×305mm;在测试之前,通过喷水法将它们切割成测量为25mm×300mm的束,不同的是实施例E12和T1至T4被直接制成为150mm×20mm束的尺寸。每个层压体中的聚合物夹层和层压体的隔音特性在下表中列出。

[0105] 在表2中,CE7为CE1的重复;CE8为CE2的重复;CE9为CE3的重复;并且CE10为CE4的重复。

[0106] 在表3中,夹层片材具有三层结构。三层片材通过共挤出制备。此外,这些层压体具有结构“玻璃1/三层片材/玻璃2”。

[0107] 表1和2中的数据表明,本文所述的酸共聚物组合物,诸如实施例E5和E9,提供具有优于PVB层压体诸如比较例CE2和CE8的隔音特性的层压体。此外,本文所述的酸共聚物组合物的层压体在常规厚度下保持足够的刚度,使得它们可用作例如汽车侧灯中的减噪安全层压体。表3中的数据表明,在其中亚层之一包含本文所述的酸共聚物组合物的多层片材的层压体中也可获得优异的隔音特性。

[0108] 虽然上文已经描述并且具体示例了本发明的某些优选实施例,但是不旨在将本发明限于此类实施例。可在不脱离本发明的范围和实质的情况下进行多种修改,如以下权利要求书中所示。

[0109]

表 1

实施例 编号	夹层组成	丙烯酸酯 (重量%)	酸(重量%)	离子/中和作用	MI	损耗角正切 值 (1kHz/20C)	剪切模量 G*(1kHz/20 C) MPa	第三模式 频率(Hz)	抗弯刚度-第三 模式(N.m)	损耗因子- 第三模式	在 5000Hz 下的 传输损失(dB)
比较例 1	无-单-玻 璃	NA*	NA	NA	NA	未测量	未测量	2720	384	0.006	28.8
比较例 2	PVB	NA	NA	NA	NA	0.24	189	2272	248	0.123	32.7
比较例 3	E/MAA	无	21.7	Na ⁺ / 26%	1.8	0.057	205	2552	310	0.035	32.1
比较例 4	E/nBA/MA A	10	21.7	Na ⁺ / 26%	6	0.079	244	2504	296	0.038	31.8
比较例 5	E/nBA/MA A - Na	21	9	Na ⁺ / 52%	1	0.25	44	1736	144	0.129	36.3
比较例 6	E/nBA/MA A - Zn	21	9	Zn ²⁺ / 51%	0.75	0.28	46	1688	136	0.142	37.2
实施例 1	E/nBA/MA A	25	12	无	50	0.62	12	1248	73.3	0.186	42.1
实施例 2	E/nBA/MA A - Na	25	20	Na ⁺ / 12%	56	0.60	59	1696	134	0.33	38.1
实施例 3	E/nBA/MA A - Na	25	20	Na ⁺ / 19%	26	0.46	88	1872	166	0.222	34.8
实施例 4	E/nBA/MA A - Na	25	17	Na ⁺ / 16%	29	0.57	56	1680	132	0.267	37.9
实施例 5	E/nBA/MA A - Na	25	15	Na ⁺ / 15%	30	0.54	57	1808	154	0.239	36

* 注: “NA” 表示不适用。

[0110]

表 2

实施例编号	夹层组成	丙烯酸酯 (重量%)	酸(重 量%)	离子/中和 作用	MI	损耗角正切 值 (1kHz/20C)	剪切模量 G'[MPa] (1kHz/20C)	第三 模式 频率 [Hz]	抗弯刚度-第 三模式[N.m]	损耗因子- 第三模式	在 3,150Hz 下的隔声量 [dB]
比较例 7	无-单一玻璃 (5mm)	NA*	NA	NA	NA	NA	NA	3296	669	0.007	14.9
比较例 8	PVB	NA	NA	NA	NA	0.24	189	2848	518	0.104	33.3
比较例 9	E/MAA - Na	无	21.7	Na ⁺ / 26%	1.8	0.023	222	3168	659	0.018	20.9
比较例 10	E/nBA/MAA - Na	10	21.7	Na ⁺ / 26%	6	0.079	244	3040	589	0.063	28.7
实施例 6*	E/nBA/MAA	19	14	无	60	0.718	16.2	1824	218	0.219	41.6
实施例 7*	E/nBA/MAA	19	15	无	60	0.783	20	1904	236	0.252	41.3
实施例 8*	E/nBA/MAA	23	17	无	60	0.93	12.4	1664	183	0.183	42.3
实施例 9*	E/nBA/MAA	21	14	无	60	0.72	13.6	1680	192	0.191	42.4
实施例 10	E/nBA/MAA	18	17	无	47	0.659	37.8	2112	287	0.261	40.2
实施例 11	E/nBA/MAA	20	17	无	57	0.836	21.6	2000	256	0.284	40.7
实施例 12	E/nBA/MAA- Zn	20	17	Zn ²⁺ / 2.5%	36	0.847	21	6660	200	0.17	38.8

* 注: “NA”表示“不适用”。所示实施例中夹层的组成通过 NMR 测定。

[0111]

表 3

实施例编号	聚合物层 1*	聚合物层 2*	聚合物层 3*	标称三层聚合物结构比	玻璃 1 厚度 (mm)	聚合物三层总厚度 (mm)	玻璃 2 厚度 (mm)	总层合厚度 (mm)	在 3150Hz 下的隔声量 (dB)
T1	A	B	A	1 3 1	2.3	0.76	2.3	5.36	36.7
T2	A	B	A	1 8 1	2.3	0.76	2.3	5.36	38.2
T3	A	C	A	2 5 2	2.3	0.76	2.3	5.36	39.8
T4	D	B	D	1 3 1	2.3	0.76	2.3	5.36	40.6

* 注：A =比较例 10 中夹层的共聚物；B =实施例 12 中夹层的离聚物；C =实施例 1 中夹层的共聚物；D =乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物（“EVA”，33 重量%乙酸乙烯酯；熔体指数=1 克/10 分钟）。