



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101374656 B

(45) 授权公告日 2016.08.24

(21) 申请号 200680044920.7

B32B 17/10(2006.01)

(22) 申请日 2006.11.30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/742,447 2005.11.30 US

EP 0743175 A2, 1996.11.20,

CN 1311735 A, 2001.09.05,

WO 2004011755 A, 2004.02.05,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008.05.30

审查员 靳艳英

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2006/045844 2006.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/064794 EN 2007.06.07

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S·C·佩塞克 S·L·萨米尔斯

C·A·史密斯 R·J·卡德瓦拉德

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 段晓玲 李炳爱

(51) Int. Cl.

B32B 27/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

在层压安全玻璃中使用的热塑性树脂组合物

(57) 摘要

本发明为具有改善韧性的、适用于透明玻璃的聚合树脂组合物,包括至少部分中和的乙烯酸共聚物金属羧酸盐树脂,其中所述金属羧酸盐基本由锌金属反离子构成。

1. 一种层压方法,包括如下步骤:(A)在175℃-250℃的温度下将树脂组合物挤出,形成30mil-120mil的中间层片材,其中所述树脂组合物包括具有17-30wt%的羧酸单体单元的乙烯酸共聚物树脂,其中所述酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、单甲基马来酸及其混合物,所述共聚物的1-100%的酸基团被中和为包含羧酸根离子和金属反离子的羧酸盐,且其中所述金属反离子基本由锌离子构成;和(B)在不使用高压釜、低于120℃的温度下,将所述中间层片材层压至第二层片材,该第二层片材包括玻璃或其他刚性结构材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述层压在大气压下进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述层压在低于110℃的温度下进行。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述制品为适合用作安全玻璃的多层层压制品,并且还包括至少一层玻璃片,其中至少一层片材为透明的,且具有至少40%的透光率。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述乙烯酸共聚物的15-45%的酸基团被中和。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述乙烯酸共聚物的15-45%的酸基团被中和。

8. 一种层压方法,包括如下步骤:(A)提供第一层30mil-120mil的树脂组合物中间层片材,所述树脂组合物基本由(a)具有17-30wt%的羧酸单体单元的乙烯酸共聚物;和(b)至少一种添加剂构成,其中所述酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、单甲基马来酸及其混合物,所述共聚物的1-100%的酸基团被中和为包含羧酸根离子和金属反离子的羧酸盐,且其中所述金属反离子基本由锌离子构成;所述添加剂选自增塑剂、加工助剂、流动增强添加剂、润滑剂、颜料、染料、阻燃剂、抗冲击改性剂、提高结晶度的成核剂、防结块剂、热稳定剂、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、引物和光学增白剂;(B)提供第二层片材,该片材包括玻璃或其他刚性结构材料;和(C)在不使用高压釜、低于120℃的温度下,将所述第一层层压至所述第二层。

9. 根据权利要求8所述的制品,其中所述防结块剂是硅石。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述层压在大气压下进行。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述层压在低于110℃的温度下进行。

12. 根据权利要求8-11中任一项所述的方法,其中所述制品为适合用作安全玻璃的多层层压制品,并且还包括至少一层玻璃片,其中至少一层片材为透明的,且具有至少40%的透光率。

13. 根据权利要求8-11中任一项所述的方法,其中所述乙烯酸共聚物的15-45%的酸基团被中和。

14. 根据权利要求8-11中任一项所述的方法,其中所述酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述乙烯酸共聚物的15-45%的酸基团被中和。

在层压安全玻璃中使用的热塑性树脂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2005年11月30日提交的No.60/742,447号美国临时申请的权益,其在本文中引入作为参考,就像其内容在此全部公开一样。

[0003] 发明领域

[0004] 本发明涉及透明的层压制品。更具体地说,本发明涉及适合于用作透明层压安全玻璃的中间层的树脂组合物。

[0005] 发明背景

[0006] 玻璃层压产品出现在市场上已经有将近百年的时间了。除众所周知的日常用于挡风玻璃的汽车安全玻璃以外,层压玻璃应用在大多数形式的运输工业中。它们用作火车、飞机、船支及几乎所有其它运输方式的窗户。安全玻璃的特点在于高抗冲击强度与抗穿透性,并且在粉碎的时候不散射玻璃碎片和碎屑。层压玻璃在建筑学应用中也有广泛应用。

[0007] 安全玻璃通常由与聚合膜或片中间层结合在一起的两层玻璃片或板的夹层结构,该中间层置于两层玻璃片之间。所述玻璃片中的一块或两块可以替换为透明的刚性聚合片材,如聚碳酸酯材料片。安全玻璃还进一步发展为包括与聚合膜或片中间层结合在一起的多层玻璃和/或聚合片材。

[0008] 中间层通常由相对较厚的聚合物片制成,其在破裂或碰撞时显示出韧性和对玻璃的黏附性。近年来,为生产层压产品开发出了众多类型的聚合中间层。通常,需要这些聚合中间层具有可接受程度的以下特性:当层压至玻璃或其它透明刚性材料时的光学透明度(浊度(haze)低于4%)、抗冲击强度、抗穿透性、紫外光防护性、长期热稳定性、对玻璃和/或其他刚性聚合片的黏附性、紫外光透过性、吸湿性、抗湿性、长期耐候性,及其他性能。广泛应用的中间层材料包括复合多组分组合物,其包含诸如聚乙烯醇缩丁醛(PVB);聚氨酯(PU)、聚氯乙烯(PVC)、茂金属-催化的线性低密度聚乙烯、乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯酸共聚物、离聚物、聚合脂肪酸聚酰胺,诸如聚(对苯二甲酸乙二酯)、硅氧烷弹性体、环氧树脂和弹性聚碳酸酯的聚酯树脂。酸性共聚物在透明层压产品制备中的应用越来越广泛。美国专利No.3,344,014;美国专利No.3,404,134;美国专利No.4,663,228和美国专利No.4,668,574;美国专利No.4,906,703;美国专利No.5,476,553;美国专利No.5,478,402;美国专利No.5,344,513;美国专利No.5,759,698;美国专利No.5,763,062;美国专利No.5,895,721;美国专利No.6,238,801;美国专利No.6,150,028;美国专利No.6,432,522;美国专利申请No.2002/0155302;美国专利申请No.2003/0044579;国际申请WO 99/58334;W000/64670;和WO 2004/011755;及WO 2006/057771均公开了使用酸性共聚物和/或离聚物作为层压玻璃的中间层。

[0009] 在常规离子可塑(ionoplastic)树脂及由其制得的产品(特别是应用于安全玻璃生产中的那些)的生产中,必须保持对用于生产和贮存这类产品的环境条件的控制。具体地,潮湿条件对安全玻璃生产中使用的中间层材料的性质,以及所述安全玻璃的性能有不利的影响。由于安全玻璃中所用的常规离子可塑树脂具有从空气中吸湿的趋势,因而这些问题会更加恶化。

[0010] 控制所述离子可塑树脂及由其制得的产品在生产中采用的生产环境和/或贮存设备的方法可能是复杂的,并且这类方法对于控制贮存环境对所述产品的影响方面效率低或效果差。这会导致产品的质量和/或性能不稳定。在某些情况下,这会导致不适于后续使用的次品。

[0011] 在安全玻璃应用中,需要改善离子可塑材料对刚性结构层的黏附性,以最小化或降低贮存不当或缺乏有效环境控制对层压安全玻璃生产中使用的离子可塑材料性能的影响,并提供在水分含量变化时不会显著降低层压玻璃制品中的黏附性的离子可塑材料。

发明内容

[0012] 一方面,本发明提供丙烯酸共聚物树脂组合物,其包含具有约12-约30wt%的羧酸单体的丙烯酸共聚物树脂,所述羧酸单体选自具有3-8个碳原子的 α,β -不饱和酸,其中所述共聚物中约1-约100%的酸基团被中和为包括羧酸根离子和金属反离子的羧酸盐,其中所述金属反离子基本由锌离子构成。

[0013] 另一方面,本发明提供了适合于用作玻璃中的中间层材料的片材,其中所述片材由树脂组合物得到,该组合物包含具有约12-约30wt%的羧酸单体的丙烯酸共聚物,所述羧酸单体选自具有3-8个碳原子的 α,β -不饱和酸,其中所述共聚物中约1-约100%的酸基团被中和为包括羧酸根离子和金属反离子的羧酸盐,其中所述金属反离子基本由锌离子构成。

[0014] 再一方面,本发明提供了包括至少一个中间层的层压制品,其中所述中间层包括至少一层由树脂组合物得到的片材,该组合物包含具有约12-约30wt%的羧酸单体的丙烯酸共聚物,所述羧酸单体选自具有3-8个碳原子的 α,β -不饱和酸,其中所述共聚物中约1-约100%的酸基团被中和为包括羧酸根离子和金属反离子的羧酸盐,其中所述金属反离子基本由锌离子构成。

[0015] 又一方面,本发明所述制品为适合用作安全玻璃的多层层压制品,并且还包括至少一层玻璃片,其中至少一层片材为透明的,且具有至少约40%的透光率。

[0016] 发明的具体说明

[0017] 本文中涉及的所有出版物、专利申请、专利及其他参考文献均全文引入作为参考。除非特别说明,本文使用的所有技术和科技术语具有与本发明所属领域技术人员通常所理解的相同的含义。在相矛盾的情况下,以本说明书(包括各种定义)为准。

[0018] 尽管与本文所述类似或相当的方法和材料也可用于本发明的实践或测试,但本文描述了适合的方法和材料。

[0019] 除非特别声明,所有百分比、份数、比例等等均为重量基。

[0020] 当含量、浓度或其它值或参数以范围、优选范围或一系列优选上限值和优选下限值的形式给出时,应当理解为具体公开了由任意范围上限或优选上限值与任意范围下限或优选下限值的任意配对形成的所有范围,而不管该范围是否被单独地公开。当本文记载了数值范围时,除非特别声明,所述范围包括其端点以及范围内的所有整数和小数。当定义一个范围时,并不意味着将本发明的范围限定到所记载的具体数值。

[0021] 当术语“约”用于描述数值或范围的端点时,应当理解其公开范围包括所涉及的特定值或端点。

[0022] 本文所用的术语“包含”、“含有”、“包括”、“包括有”、“包含有”、“特征在于”、“具

有”、“具备”或其任意变体指以开放式的方式含有。例如,包括一系列组成部分的过程、方法、制品或设备并不必须限定为只包含这些组成部分,而可以包括未明确列举或这类过程、方法、制品或设备中隐含的其他组成部分。并且,除非有相反的表述,“或”意思是包括式的或而非排除式的或。例如,条件A或B可以是以下任何一种情况:A为真(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存在),以及A和B均为真(或存在)。

[0023] 过渡短语“由...构成”排除了权利要求中未明确记载的任何要素、步骤或成分,将权利要求封闭为除通常存在的杂质之外仅包括那些记载的要素。当短语“由...构成”出现在权利要求主体的语句中,而不是紧接其序言部分,则其限制为仅包括在上述语句中记载的要素;其他要素作为一个整体从该权利要求中排除。

[0024] 过渡短语“基本由...构成”将权利要求的范围限制为明确记载的要素或步骤,以及对所要求保护的发明的基本的和新颖的特性没有本质影响的哪些。“‘基本由...构成’式的权利要求处于以‘由...构成’形式撰写的封闭式权利要求与以‘包括’形式撰写的开放式权利要求之间的状态”。

[0025] 当申请人以开放式术语如“包括”限定发明或其部分,容易理解(除非特别声明)该描述应当理解为还描述了采用术语“基本由...构成”或“由...构成”的发明。

[0026] 使用了术语“a”或“an”来描述本发明的要素和组成。这只是出于方便,以及给出本发明的大体情况。除非有明确的相反表示,该描述应当理解为包括一个或至少一个,且该单数还包括复数的情况。

[0027] 在一实施方案中,本发明是特别适用于在透明层压产品生产中使用的离子可塑树脂组合物。本发明离子可塑树脂是包括约12wt%-约30wt%的具有3-8个碳原子的 α , β -不饱和羧酸或其功能等价物的丙烯酸共聚物树脂。

[0028] 本文使用的适合的羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、单甲基马来酸,及其混合物。羧酸的功能等价物是聚合物领域技术人员公知的,包括羧酸盐、酸酐、酯类、酰卤、酰胺、腈类,和可通过水解转化为羧酸或酸盐的类似化合物。

[0029] 本发明的共聚物任选包含占所述树脂组合物总重的至多约50wt%的至少一种其他共聚单体,该单体可与乙烯和/或所述不饱和 α , β -羧酸或其功能等价物共聚。优选地,所述其他共聚单体是不饱和共聚单体。更优选地,本发明的乙烯共聚物具有约0-约25wt%的其他共聚单体,最优选 本发明的乙烯共聚物具有约0wt%-约20wt%的其他不饱和共聚单体。在本文中,是否使用其他共聚单体是可任意选择的,因而也可以不使用其他共聚单体。使用任选的共聚单体也许并非必要,除非证明或确定给目标用途带来好处。

[0030] 任选共聚单体包括丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯,及其混合物。可使用任何烷基,只要该任选共聚单体不会使得所述共聚组合物不适用于本文的预期目的。例如,本发明的树脂组合物可用作安全玻璃的中间层,因此,使树脂组合物不适于这类用途的任选共聚单体是不合适的,并且不适用于本发明的实践。安全玻璃领域的技术人员知道安全玻璃中所用的中间层材料所需的性质。安全玻璃中间层聚合材料生产领域的技术人员知道作为安全玻璃中间层所需的性质。例如,对安全玻璃的刚性结构层的高黏附性是重要特征,还有聚合中间层的韧性。

[0031] 优选地,本发明离子可塑树脂包括约15-约30wt%,更有选约15-约25wt%,特别优选约17-约23wt%的具有3-8个碳原子的 α , β -不饱和羧酸。

[0032] 本发明的离子可塑树脂具有约1-约100%的被中和的羧酸基团。优选地,本发明的离子可塑树脂为约10-约90%被中和,更优选约10-约80%被中和,特别优选15-约45%被中和,尤其特别优选约20-约40%中和。最优选地,所述树脂约25-约40%被中和。调整中和程度,以提供在高玻璃黏附性和高层压透明度之间的平衡。本发明的中和酸共聚物用含锌中和剂中和,从而本发明的中和共聚物基本由锌阳离子构成。

[0033] 本发明的锌中和的共聚物可提高对中间层吸收的湿气的耐受性。中间层吸收的湿气可对玻璃的重要性能产生影响,例如黏附性、边缘密封性、分层性,或者可导致中间层表面和相邻表面之间出现视觉缺陷。本发明树脂不需要象类似树脂那样需要严格控制湿度和温度。相比具有相同酸值范围的其他离子可塑树脂,本发明树脂还具有改善的对玻璃的黏附性。

[0034] 本发明树脂可特别适用于玻璃应用,在这些应用中透明度和/或明净度对于树脂作为中间层材料的应用是重要的因素。当不存在导致明净度或透明度下降的表面粗糙、表面图案、明显表面缺陷,或有意加入树脂或中间层片材中的添加剂时,本发明树脂可用于得到浊度低于约3%(通过本文描述的标准方法测得)的片材和/或层压制品。优选测得的浊度低于约2%,更优选低于约1%,进一步优选低于约0.5%。

[0035] 尽管存在上述情况,在本发明的实践中,也可加入导致透明度或明净度下降的表面粗糙和/或添加剂。因此,浊度和/或透明度并不是衡量本发明用途的唯一标准(或决定因素)。在多数应用中,以光透过率%(%T)测定的透明度为至少约40%,优选至少约50%,更优选至少约60%,最优选至少约70%。

[0036] 在一实施方案中,相对于由具有高酸含量(>15wt%)的其他离子可塑材料制得的中间层,本发明中间层显示出改善的韧性。不局限于具体理论,研究者相信通过在其中和前制备具有较低熔融指数(MI)的乙烯共聚物基础树脂,可由本发明的具有21-30wt%酸含量的树脂得到改善的韧性。在该实施方案中,在190℃测定(ISO 1153, ASTM D1238),基础树脂具有约60克/10分钟或更低的MI值,优选低于55g/10分钟。更优选,MI低于50g/10分钟。在中和后,MI值低于10g/10分钟,优选低于5g/10分钟。

[0037] 为了辅助贮存、加工或处理,本发明的离聚物任选包含试剂以防止结块(blocking)。在本发明的实践中,使用防结块剂或加工助剂是任选的。可使用常规防结块剂,且本领域技术人员可确定是否需要这类试剂。

[0038] 另一方面,本发明提供了由本发明树脂得到的片材。本发明片材具有大于约10mil(0.010英寸,0.25mm)的厚度。通常,玻璃应用或类似最终用途需要厚度超过约30mil(0.75mm)、60mil(1.50mm)、超过约90mil(2.25mm),或超过约120mil(3.00mm)的乙烯共聚物中间层。

[0039] 本发明的片材可通过公知的以及常规的方法,或者以后开发的用于片材生产的方法得到。例如,适用于本文用途的片材可通过挤出、共挤出、浇铸、吹塑(blowing),或其他本领域公知的方法得到。对于本发明实践中的目标层压制品,可优选挤出的中间层片材。

[0040] 在挤出和/或精加工阶段,本发明的聚合片材可与其他聚合材料组合,以形成具有改善特性的层压材料或多层片材。可通过本领域公知的任何方法制得多层或层压片,并可如本领域公知的具有通过热、粘合和/或结合层结合在一起的多达5层或更多独立的层。

[0041] 本发明中间层的挤出可在约175℃至约250℃的温度范围内进行。本发明的中间层

片材可挤出为不具有表面图案,但优选本发明的中间层具有表面图案(pattern),从而在制成层压材料后,促进空气或蒸汽从层压材料的界面空间排出的过程。可通过熔体破坏(melt fracture)技术,或者通过使用轧花工具来形成表面图案。在本发明的实践中,可采用任何能够且有效用于在层压过程中促进气体排除目的的表面图案。在US2006-0141212中描述了优选的表面图案。具有表面图案的中间层的光学透明度相对于透明层压材料较差,该透明层压材料在没有影响所述中间层透明度的其他材料存在的条件下,由所述中间层得到。层压过程可恢复中间层的光学透明度。

[0042] 本发明的片材可以任何方式与其他材料的膜和/或片材组合,所述其他材料与本发明要求保护的材料相容。本文采用的术语“相容”指各种膜和/或片材可组合以产生复合层压结构,并提供可用作安全玻璃中间层的层压材料。这里假定,本文所预期的由各种膜和/或片材得到的复合层压材料将提供适用于在安全玻璃应用中使用的层压材料所需的所有重要特性。安全玻璃层压材料最重要的特性之一是应力下层压材料的稳定性,从而所述层压材料在中间层表面之间的界面处不会损坏。

[0043] 在玻璃层压领域中公知地,增加对玻璃的黏附会得到具有降低的抗冲击强度的层压材料,特别是对于如上所述的高酸含量离聚物。本发明的高酸树脂具有提高的黏附性,但同时也具有提高的抗冲击强度,其原因在于所述改善的树脂相对于常规树脂具有更低的熔融指数。对于使用本发明树脂得到的层压材料,通过Double-Cantilever Beam(DCB)测试得到的对玻璃的黏附性大于 $200\text{J}/\text{m}^2$,同时仍显示出高于约 $300\text{kJ}/\text{m}^2$ 的冲击韧性(impact toughness)。优选地,所述DCB黏附强度的范围为约200–约1200 J/m^2 。本发明层压材料的剥离强度为大于约61b/英寸至大于301b/英寸。

[0044] 在包含离子可塑树脂的层压玻璃生产中,在黏附性和冲击韧性之间寻找适当的平衡是本发明的一个目的。可通过检测冲击韧性,特别是冲击穿透性来确定的层压材料的韧性。相对于常规层压材料,本发明层压材料通常具有更高的抗穿透性。

[0045] 在本发明中可任选包含其他添加剂,以提供其他特性或性质。所述任选的添加剂可包括增塑剂、加工助剂、流动增强添加剂、润滑剂、颜料、染料、阻燃剂、抗冲击改性剂、提高结晶度的成核剂、防结块剂如硅石、热稳定剂、紫外光吸收剂、紫外光稳定剂、分散剂、表面活性剂、螯合剂、偶联剂、粘合剂、引物(primer)和光学增白剂。在本发明实践中,可任选使用任何公知的、且有效用于目标用途的添加剂,只要这类使用不会降低本发明的效力,从而使本发明不适用于其目标用途。

[0046] 任选的热稳定剂包括任何本领域公知的热稳定剂,只要该稳定剂不会使所述中间层不适用于其目标用途。如果使用热稳定剂,本发明组合物包含占所述组合物总重的约0.01–约10.0重量%的热稳定剂。更优选地,本发明组合物包含占所述组合物总重的约0.01–约5.0重量%的热稳定剂。更优选地,本发明组合物包含占所述组合物总重的约0.01–约1.0重量%的热稳定剂。

[0047] 本发明组合物可任选包含有效量的紫外光吸收剂。紫外光吸收剂是本领域公知的,且在本领域中公开了。任何公知的紫外光吸收剂均可在本发明中应用。优选的紫外光吸收剂的类型通常包括苯并三唑类、羟基二苯酮类、羟苯基三嗪类、取代的和未取代的苯甲酸的酯,及其混合物。

[0048] 任选的紫外光稳定剂包括受阻胺光稳定剂(HALS)。受阻胺光稳定剂(HALS)通常在

本领域中充分公开了。通常,公开的受阻胺光稳定剂为仲胺、叔胺、酰基化的胺、N-烃氧基取代的胺、羟基取代的N-烃氧基取代的胺,或进一步具有空间阻碍的其他取代的环胺,该空间阻碍通常衍生自在邻接胺官能团的碳原子上的脂肪族取代基。

[0049] 如果在本发明的层压材料中需要较高的黏附程度,则可将任选的硅烷偶联剂加入本发明片材中,或者将其作为本发明片材上的涂层。有用的硅烷偶联剂的具体例子包括: 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 -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三醋酸基甲硅烷、 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,及其组合。

[0050] 本发明的树脂可与常规离子可塑树脂用于相同的应用,并且可与其他离子可塑材料以相同的方式用于生产安全玻璃的中间层。本发明的中间层可根据公知的常规方法层压至玻璃或其他透明材料,并用于常规用途。例如,本发明中间层可与至少一个其他层压结构层如玻璃、聚碳酸酯,或其他刚性结构层装配在一起,并在高压釜中于高于中间层软化点的温度下层压至所述结构层。在层压所述结构层(如玻璃)之前,如果需要可任选地用硅烷涂层处理,以促进黏附。通常,对于离子可塑中间层,高压釜的温度可为至少约120℃。优选地,高压釜的温度为至少约125℃,更优选至少约130℃。

[0051] 另一方面,本发明提供一种层压方法,其中不使用高压釜、在低于120℃,优选低于110℃的温度下对本发明的挤出树脂进行层压,以得到层压材料,其中该层压材料的黏附性至少与由酸含量低于约20wt%的常规乙烯基共聚离聚物得到的、层压温度大于等于120℃的层压材料相当的高。能够在较低温度进行层压,使得可用本发明的中间层开发替代的层压方法,例如压热法、脉冲加热法或通过烘箱加热。

[0052] 在本发明另一实施方案中,所述层压过程可通过在常压下对层压组装体(assembly)进行加热,同时应用压送辊(nip roll)碾压、或者其他机械加压来进行。层压领域的技术人员知道如何使用本申请的技术、以及常规领域中公知的和常用的技术进行层压,以获得本发明的层压材料。

[0053] 适于本发明使用的中间层优选在层压前具有表面图案,以促进空气或积存的蒸汽和气体的排出,否则其会在层压材料各层结合之后于各层之间的界面处积存。可对层压组装体应用真空或加压,以促进对玻璃的黏附,以及/或迫使积存的气体排出,但是表面图案可加速这一过程。

[0054] 本发明的层压材料可用多层由本发明树脂制得的片材构成,并且/或者可以包括至少一层化学组成与本发明片材不同的层。例如,本发明的中间层可与其他常规中间层材料层压在一起,例如中和前具有5-30wt%酸含量的离子聚合中间层;EVA共聚物;聚氨酯;聚氯乙烯聚合物;或者聚乙烯醇缩醛,包括聚乙烯醇缩丁醛。本发明的层压材料还可具有膜层,例如双轴定向的聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)膜和太阳膜(solar control film)。优选地,通过例如表面火焰处理(surface flame)或电晕处理,或者通过使用引物和粘合剂,例如如上所述的那些、更优选例如聚(烯丙基胺),对膜层表面进行改性,以提供增强的黏附性。本发明的层压材料可包含粘合层,以增强聚合材料层之间和/或聚合物层与玻璃之间的黏附性。在本发明实践中,可使用常规粘合剂作为任选组分,然而任何现有的或者以后开发的粘合材料均可使用,只要不会导致无法实现本发明的目的。通常,本发明的中间层不需要

粘合剂来增强对玻璃的黏附。

[0055] 本发明的层压材料可用于玻璃应用中,例如:建筑中的窗户;汽车、飞机、火车、轮船和其他运输设备的挡风玻璃和侧门玻璃;结构支撑单元如楼梯、地板、墙壁、隔断;其他建筑单元如天花板。本发明的层压材料可具有至少一个刚性结构层,其黏附到至少一个由本发明的改进树脂组合物制得的中间层上。优选的层压材料包括至少一个本发明的中间层,以及至少一层玻璃作为刚性结构层。本发明的层压材料特别适用于需要或者要求安全玻璃的应用。用于安全玻璃应用的玻璃制造或玻璃层压领域的技术人员知道,并且理解本文公开的树脂和层压材料的各种用途和应用。

[0056] 实施例

[0057] 分析测试方法

[0058] 如本文所述,通过US 6,599,630中公开的方法测定压缩剪切强度(compressive shear strength)。从层压材料上锯下6块1"乘1"(25mm乘25mm)的芯片。测试前,将芯片置于控制在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $50\% \pm 1\%$ 的房间中适应1小时。将芯片置于US 6,599,630图1所示夹具下半部分的图纹上,随后将该夹具的上半部分置于芯片顶部。以0.1英寸每分钟(2.5mm每分钟)的速率降低十字头(cross-head),直到其接触所述装置的上片。随着十字头继续向下移动,所述芯片的一片玻璃开始相对另一片滑动。所述芯片的压缩剪切强度是导致粘合失效所需的剪切应力(shear stress)。所报导的结果是6块芯片检测值的平均值。本测试的精确度满足标准偏差通常为6块芯片平均结果的6%。

[0059] 通过90度剥离强度黏附性测试方法进行剥离测试。使用型号SP-102B-3M90 SLIP/PEEL测试仪(Instrumentors, Inc., Strongsville, Ohio 44149)以90度角对层压材料进行剥离。除非特别注明,以每分钟1英寸(2.5cm)的速率对层压材料进行剥离。

[0060] 通过以下方法检测样品的击打黏附性(pummel adhesion)。将层压材料的一部分,通常具有 $15 \times 30\text{cm}$ 的尺寸,在常温(室温)下冷却8小时。随后,将其放置在击打测试机中,相对支撑台呈45度角。用450g平头(flathead)锤以预定速度将压力均匀施加到样品上 $10 \times 15\text{cm}$ 的区域上,直到玻璃粉碎。一旦玻璃粉碎,将仍然黏附到聚合中间层的玻璃与一系列外形标准(formal standard)对比。按照表1所示的任意标度,根据仍然黏附到聚合物的玻璃碎片的量确定击打黏附率。

[0061] 表I击打黏附率标度

[0062]

从表面脱离的玻璃%	击打黏附率
100	0
95	1
90	2
85	3
60	4
40	5
20	6
10	7
5	8

2	9
0	10

[0063] 在层压玻璃的两个表面都进行击打测试,并且对每一测试表面记录击打值。通常,在高于5的击打黏附性下可以得到良好的抗冲击性能。

[0064] 标准层压过程

[0065] 将预压制的组件置于真空袋内,并在90-100℃加热30分钟,以从预压制组件各层之间所含的空气去除,其中所述层压材料中各层以所需顺序堆叠。将预压制的组件在空气高压釜中,于200psig(14.3bar)的压力下,在135℃加热30分钟。随后,对空气进行冷却而不引入另外的气体,从而使高压釜中的压力降低。冷却20分钟后,当空气温度低于约50℃时,卸去过剩的压力,并从高压釜中取出层压材料。

[0066] 对比实验CE1

[0067] 用钠将含有19重量%甲基丙烯酸共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)离聚物中和至37%的水平,使其具有2.6g/10分钟的MI(190℃,ISO 1133,ASTM D1238)。从具有60g/10分钟MI的对应聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)制备离聚物。以如下方式将中和后的离聚物挤出浇铸成片。将共聚物进料入直径1.5-英寸(3.8cm)的Killion挤出机中(Davis-Standard Killion,Pawcatuck,Connecticut,USA 06379),温度分布如下:

[0068]	挤出机	温度
[0069]	区域	(℃)
[0070]	进料	室温
[0071]	区域1	160
[0072]	区域2	200
[0073]	区域3	200
[0074]	区块(block)	210
[0075]	模具	210

[0076] 通过将螺杆转速调节至70rpm控制聚合物的产量。以0.038英寸(0.97mm)的公称缝隙(gap)将挤出物进料14-英寸(35.6cm)的“coathanger”模具中。将浇铸片进料入由覆盖有Teflon[®]隔离膜的6-英寸(15.2cm)直径的橡胶压送辊,和两个温度维持在10℃-15℃的12-英寸(30.5cm)直径的抛光铬冷却辊构成的三辊堆栈(stack)中。随后将公称0.030英寸(30mil,0.75mm)厚的片材以约3.3英尺/分钟(1.0m/分钟)的速率卷绕到纸板核心上。

[0077] 对比实验CE2

[0078] 用钠将含有21.5重量%甲基丙烯酸共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)离聚物中和至32.5%的水平,使其具有0.6g/10分钟的MI。从具有29g/10分钟MI的对应聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)制备离聚物。基本如对比实验CE1所述,将中和后的离聚物挤出浇铸成片。

[0079] 实施例1

[0080] 用锌将含有19重量%甲基丙烯酸共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)中和至37%的水平,使其具有1.8g/10分钟的MI。从具有60g/10分钟MI的对应聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)制备离聚物。基本如对比实验CE1所述,将中和后的离聚物挤出浇铸成片。

[0081] 实施例2

[0082] 用锌将含有19重量%甲基丙烯酸共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)中和至36%的水

平,使其具有1.3g/10分钟的MI。从具有60g/10分钟MI的对应聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)制备离聚物。基本如对比实验CE1所述,将中和后的离聚物挤出浇铸成片。

[0083] 实施例3

[0084] 用锌将含有19重量%甲基丙烯酸的共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)中和至32%的水平,使其具有3.1g/10分钟的MI。从具有60g/10分钟MI的对应聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)制备离聚物。基本如对比实验CE1所述,将中和后的离聚物挤出浇铸成片。

[0085] 实施例4

[0086] 用锌将含有20.0重量%甲基丙烯酸的共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)中和至34%的水平,使其具有1.0g/10分钟的MI。从具有60g/10分钟MI的对应聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)制备离聚物。基本如对比实验CE1所述,将中和后的离聚物挤出浇铸成片。

[0087] 实施例5

[0088] 用锌将含有21.5重量%甲基丙烯酸的共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)中和至32%的水平,使其具有1.3g/10分钟的MI。从具有29g/10分钟MI的对应聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)制备离聚物。基本如对比实验CE1所述,将中和后的离聚物挤出浇铸成片。

[0089] 对比实验CE3

[0090] 以如下方式制备由玻璃层和对比实验CE1中制备的乙烯共聚物片构成的层压材料。在预压制组件之前,以4种不同方式对对比实验CE1中制备的乙烯共聚物片进行处理。一些片材“未进行调理(conditioned)”,即直接使用。其他片材通过在相对湿度(RH)低于8%、温度72°F的条件下暴露5天,在相对湿度(RH)23%、温度72°F的条件下暴露5天,或者在相对湿度(RH)50%、温度72°F的条件下暴露5天来进行“调理”。使用以如上所述的4种方法处理的乙烯共聚物片制备层压材料。根据标准层压方法层压依次由透明退火浮法玻璃板层、对比实验CE1中制备的乙烯共聚物片(其中玻璃层的锡侧与乙烯共聚物片接触)、薄Teflon®膜层和退火浮法玻璃板层(每层6英寸×12英寸(152mm×305mm));玻璃层2.5mm厚;乙烯共聚物片30mil(0.75mm)厚)构成的玻璃/乙烯共聚物片/Teflon®膜/玻璃预压制组件。除去Teflon®膜和玻璃盖板,得到所需的玻璃/乙烯共聚物片层压材料。

[0091] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。

[0092] 对比实验CE4

[0093] 使用对比实验CE3所述的方法制备由玻璃层和对比实验CE2制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为对比实验CE2制备的乙烯共聚物片。

[0094] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。表中的“ND”表示“未测定”。

[0095] 实施例6

[0096] 使用对比实验CE3所述的方法制备由玻璃层和实施例1制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例1制备的乙烯共聚物片。

[0097] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。

[0098] 实施例7

[0099] 使用对比实验CE3所述的方法制备由玻璃层和实施例2制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例2制备的乙烯共聚物片。

[0100] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。

[0101] 实施例8

[0102] 使用对比实验CE3所述的方法制备由玻璃层和实施例3制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例3制备的乙烯共聚物片。

[0103] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。

[0104] 实施例9

[0105] 使用对比实验CE3所述的方法制备由玻璃层和实施例4制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例4制备的乙烯共聚物片。

[0106] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。

[0107] 实施例10

[0108] 使用对比实验CE3所述的方法制备由玻璃层和实施例5制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例5制备的乙烯共聚物片。

[0109] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。表中的“ND”表示“未测定”。

[0110] 表II

		<u>剥离黏附性</u>			
		在如下条件下调理			
实施例或 对比实验	未调理 (lbs-in.)				
		< 8 % RH (lbs-in.)	23 % RH (lbs-in)	50 % RH (lbs-in)	
CE 3	1.4	6.2	5.3	3.2	
[0111] CE 4	ND	4.7	4.6	1.8	
6	3.8	12.4	11.7	9.1	
7	4.0	6.9	8.1	8.4	
8	9.6	13.1	12.3	12.2	
9	ND	7.3	7.3	6.7	
10	ND	14.3	ND	10.8	

[0112] 对比实验CE5

[0113] 使用对比实验CE3所述的方法制备由玻璃层和对比实验CE1制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是根据对比实验CE3中所述的三种方法中的一种对所用的所有乙烯共聚物片进行“调理”,玻璃层的空气侧与乙烯共聚物片接触。

[0114] 所得层压材料的剥离黏附性如表III所示。

[0115] 对比实验CE6

[0116] 使用对比实验CE5所述的方法制备由玻璃层和对比实验CE2制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为对比实验CE2制备的乙烯共聚物片。

[0117] 所得层压材料的剥离黏附性如表III所示。

[0118] 实施例11

[0119] 使用对比实验CE5所述的方法制备由玻璃层和实施例1制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例1制备的乙烯共聚物片。

[0120] 所得层压材料的剥离黏附性如表III所示。

[0121] 实施例12

[0122] 使用对比实验CE5所述的方法制备由玻璃层和实施例2制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例2制备的乙烯共聚物片。

[0123] 所得层压材料的剥离黏附性如表III所示。

[0124] 实施例13

[0125] 使用对比实验CE5所述的方法制备由玻璃层和实施例3制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例3制备的乙烯共聚物片。

[0126] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。

[0127] 实施例14

[0128] 使用对比实验CE5所述的方法制备由玻璃层和实施例4制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例4制备的乙烯共聚物片。

[0129] 所得层压材料的剥离黏附性如表II所示。

[0130] 实施例15

[0131] 使用对比实验CE5所述的方法制备由玻璃层和实施例5制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为实施例5制备的乙烯共聚物片。

[0132] 所得层压材料的剥离黏附性如表III所示。表中的“ND”表示“未测定”。

[0133] 表III

剥离黏附性				
在如下条件下调理				
实施例或 对比实验	< 8 % RH	23 % RH	50 % RH	
	(lbs-in.)	(lbs-in)	(lbs-in)	
CE 5	4.9	4.3	1.8	
[0134] CE 6	2.4	3.6	0.9	
11	6.2	10.7	6.2	
12	2.7	6.3	8.0	
13	15.2	6.4	8.2	
14	5.4	5.6	6.2	
15	12.2	ND	6.3	

[0135] 对比实验CE7

[0136] 用钠将含有21.4重量%甲基丙烯酸共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)中和至31%的水平,并以如下方式挤压浇铸成片(6英寸×7英寸(152mm×178mm),40mil(1.0mm)厚)。挤压浇铸在Carver Hydraulic Press(Carver, Inc., 1569 Morris St., Wabash, IN, USA)上,在190℃的温度和20,000psi的压力下进行。将所得片材在约30分钟内冷却至室温。随后将片材包装在防潮包装内。

[0137] 以如下方式制备由玻璃层、该对比实验中制备的乙烯共聚物片、和玻璃层构成的玻璃层压材料。根据标准层压方法层压依次由透明退火浮法玻璃板层、该对比实验中制备的乙烯共聚物片(其中玻璃层的锡侧与乙烯共聚物片接触)、和透明退火浮法玻璃板层(其中玻璃的锡侧与乙烯共聚物片接触)(每层6英寸×7英寸(152mm×178mm));玻璃层2.5mm厚;乙烯共聚物片40mil(1.0mm)厚)构成的玻璃/乙烯共聚物片/玻璃预压制组件。

[0138] 层压材料的压缩剪切强度为5095psi。层压材料的平均击打黏附性为7。

[0139] 实施例16

[0140] 用铎将含有21.4重量%甲基丙烯酸共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)中和至32%的水平,并用对比实验CE7中所述的方法挤压浇铸成片(6英寸×7英寸(152mm×178mm),40mil(1.0mm)厚)。随后将片材包装在防潮包装内。

[0141] 使用对比实验CE7所述的方法制备由玻璃层、本实施例中制备的乙烯共聚物片和玻璃层构成的玻璃层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为本实施例制备的乙烯共聚物片。

[0142] 层压材料的压缩剪切强度为5338psi。层压材料的平均击打黏附性为8。

[0143] 对比实验CE8

[0144] 使用对比实验CE7所述的方法制备由玻璃层、用对比实验CE7所述方法制备的乙烯共聚物片和玻璃层构成的玻璃层压材料,唯一的区别是所述玻璃层的空气侧接触乙烯共聚物片。

[0145] 层压材料的压缩剪切强度为4742psi。层压材料的平均击打黏附性为5。

[0146] 实施例17

[0147] 根据对比实验CE8中所述制备由玻璃层、用实施例16所述方法制备的乙烯共聚物片和玻璃层构成的玻璃层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为根据实施例16所述制备的乙烯共聚物片。

[0148] 层压材料的压缩剪切强度为5027psi。层压材料的平均击打黏附性为8。

[0149] 对比实验CE9

[0150] 将由99.60重量%的用钠中和至29%水平的含21.4重量%甲基丙烯酸的共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)、0.30重量%的据报导为2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑(CAS号3896-11-5)的Tinuvin®326稳定剂(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA)、和0.10重量%的据报导为季戊四醇四(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)(CAS号 6683-19-8)的Irganox®1010(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA)构成的组合物干燥混合,随后以如下方式在1英寸Killion单螺杆挤出机(Davis-Standard Killion, Pawcatuck, Connecticut, 06379, USA)上配混(compound)。挤出机具有约200℃的熔融温度和2.5磅每小时的速度。螺杆速度为47-70RPM,后区温度为120℃至170℃。适配器(dapter)压力为400psi到800psi,功耗为约2.5-3amps。通常的挤出机桶(barrel)温度分布为:

[0151] 后(进料斗)区: 120-150℃

[0152] 中区: 199-203℃

[0153] 前区: 200-202℃

[0154] 适配器: 200-201℃

[0155] 将单股产物通过水浴,并造粒以形成小颗粒。所得颗粒在室温下用氮气吹扫(purged)过夜,随后密封在防潮包装中。

[0156] 使用对比实验CE7所述的方法将该组合物挤压浇铸成片(6英寸×7英寸(152mm×178mm),40mil(1.0mm)厚),随后置于防潮包装内。

[0157] 以如下方式制备由玻璃层和本对比实验制备的乙烯共聚物片构成的层压材料。通过将片材置于12英寸×12英寸(305mm×305mm)、2.5mm厚的退火浮法玻璃板上来制备依次由透明退火浮法玻璃板层、本对比实验中制备的乙烯共聚物片(其中玻璃层的锡侧与乙烯

共聚物片接触)、薄Teflon®膜层和退火浮法玻璃板层构成的玻璃/乙烯共聚物片/Teflon®膜/玻璃预压制组件。将薄Teflon®膜置于乙烯共聚物片上,而将玻璃盖板置于薄Teflon®膜上。根据标准层压方法对所述预压制组件进行层压。除去Teflon®膜和玻璃盖板,得到所需的玻璃/乙烯共聚物片层压材料。

[0158] 所得层压材料在1英寸/分钟的剥离速度下具有1.5lb/英寸的剥离强度,在2英寸/分钟的剥离速度下具有1.5lb/英寸的剥离强度。

[0159] 实施例18

[0160] 使用对比实验CE9中所述的方法将由99.60重量%的用锌中和至32%水平的含21.4重量%甲基丙烯酸共聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)、0.30重量%的据报导为2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-叔戊基苯酚(CAS号 25973-55-1)的Tinuvin®328稳定剂(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA)、和0.10重量%的据报导为5,7-二-叔丁基-3-(3,4-二-甲基苯基)-3H-苯并呋喃-2-酮(CAS号181314-48-7)的HP-136®稳定剂(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA)构成的组合物干燥混合、配混、造粒和挤压浇铸成片。随后将所得片材置于防潮包装中。

[0161] 使用对比实验CE9中所述的方法制备由玻璃层、本实施例中制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为本实施例制备的乙烯共聚物片。

[0162] 所得层压材料在1英寸/分钟的剥离速度下具有9.2lb/英寸的剥离强度,在2英寸/分钟的剥离速度下具有10.1lb/英寸的剥离强度。

[0163] 对比实验CE10

[0164] 用锌将包含10重量%丙烯酸异丁酯和10重量%甲基丙烯酸的三聚(乙烯-共-丙烯酸异丁酯-共-甲基丙烯酸)中和至73%的水平,并采用对比实施例CE7中所述方法挤压浇铸成片(6英寸×7英寸(152mm×178mm),40mil(1.0mm)厚)。随后将片材包装在防潮包装内。

[0165] 按如下方式制备由玻璃层和本对比实验中制备的乙烯三聚物片构成的层压材料。将乙烯三聚物片在相对湿度(RH)5%、温度72°F的条件下调理过夜。根据标准层压方法层压依次由透明退火浮法玻璃板层、本对比实验中制备的乙烯三聚物片(其中玻璃层的锡侧与乙烯三聚物片接触)、薄Teflon®膜层和退火浮法玻璃板层(玻璃层为6英寸×6英寸(152mm×152mm);2.5mm厚)构成的玻璃/乙烯三聚物片/Teflon®膜/玻璃预压制组件。除去Teflon®膜和玻璃盖板,得到所需的玻璃/乙烯共聚物片层压材料。

[0166] 所得层压材料的剥离黏附性为6lb-in。

[0167] 实施例19

[0168] 使用对比实验CE10中所述的方法制备由玻璃层、根据实施例16中所述制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的乙烯共聚物片为根据实施例16所述制备的乙烯共聚物片。

[0169] 所得层压材料具有超过30lb-in的剥离强度。

[0170] 对比实验CE11

[0171] 使用对比实验CE10中所述的方法制备由玻璃层、根据对比实验CE10中所述制备的乙烯三聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所述乙烯三聚物片在相对湿度(RH)27%、温度72°F的条件下调理过夜。

[0172] 所得层压材料具有12.5lb-in的剥离强度。

[0173] 实施例20

[0174] 使用对比实验CE11中所述的方法制备由玻璃层、根据实施例16中所述制备的乙烯共聚物片构成的层压材料,唯一的区别是所用的片材为根据实施例16所述制备的乙烯共聚物片。

[0175] 所得层压材料具有超过30lb-in的剥离强度。