



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101291809 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 03

(21) 申请号 200680039189. 9

(22) 申请日 2006. 10. 20

(30) 优先权数据

60/729, 259 2005. 10. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/041091 2006. 10. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02007/047956 EN 2007. 04. 26

(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 S · J · 本尼森

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 赵苏林 韦欣华

(51) Int. Cl.

B32B 17/10(2006. 01)

C08L 23/08(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3404134 , 1968. 10. 01,

US 4663228 , 1987. 05. 05,

US 5753767 A, 1998. 05. 19, 全文.

US 5848943 A, 1998. 12. 15, 全文.

审查员 董立

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

混合离子离聚物片材和由其生产的高强度层压材料

(57) 摘要

本发明描述了一种聚合物片材,其具有至少一层含有离聚物或离聚物共混物的层,离聚物或离聚物共混物中引入了部分中和的 α , β -烯属不饱和羧酸组分,并且聚合物片材用于玻璃层压材料中。离聚物或离聚物共混物包含约1-约60%、优选约10-约55%、更优选约15-约50%的一种或多种单价金属的离子以及约40-约99%、优选约45-约90%、更优选约50-约85%的一种或多种多价金属的离子。与单独使用单价或多价金属中和离子相比,所述单价和多价金属中和离子的比例范围协同性地提供了对玻璃的更大粘合性。

1. 一种聚合物片材,其具有 10 密耳(0.25mm)或更大的厚度并具有至少一层含有离聚物或离聚物共混物的层,离聚物或离聚物共混物中引入了部分中和的 α , β -烯属不饱和羧酸,所述离聚物或离聚物共混物包含 1-60%的一种或多种单价金属的离子以及 40-99%的一种或多种多价金属的离子,其中百分比是基于中和的 α , β -烯属不饱和羧酸的总量计,其中有一种单价金属钠,并且有一种多价金属锌,且其中钠离子的量是 15-50%,锌离子的量是 50-85%。

2. 权利要求 1 的聚合物片材,其中片材是透明的。

3. 一种层压制品,其包含:

(a)聚合物片材,其具有 10 密耳(0.25mm)或更大的厚度并具有至少一层含有离聚物或离聚物共混物的层,离聚物或离聚物共混物中引入了部分中和的 α , β -烯属不饱和羧酸组分,所述离聚物或离聚物共混物包含 1-60%的一种或多种单价金属的离子以及 40-99%的一种或多种多价金属的离子,其中百分比是基于中和的 α , β -烯属不饱和羧酸的总量计,其中有一种单价金属钠,并且有一种多价金属锌,且其中钠离子的量是 15-50%,锌离子的量是 50-85%;和

(b)层压到所述聚合物片材上的硬质片材,其中硬质片材选自玻璃、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、环状聚烯烃、聚苯乙烯和它们的混合物。

4. 权利要求 3 层压制品,其进一步包含层压到所述聚合物片材的另一个表面上的额外硬质片材,其中所述额外硬质片材选自玻璃、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、环状聚烯烃、聚苯乙烯和它们的混合物。

5. 权利要求 4 的层压制品,其中硬质片材包括玻璃。

6. 权利要求 3-5 任一项的层压制品,其中所述制品是透明的。

混合离子离聚物片材和由其生产的高强度层压材料

[0001] 发明背景

[0002] 发明领域

[0003] 本发明总体涉及安全或“防暴”层压玻璃产品和在其中使用的聚合物夹层。本发明具体涉及包含特定混合离子离聚物或离聚物共混物的聚合物片材,特别用于高强度层压材料中。

[0004] 现有技术的描述

[0005] 玻璃层压产品已在近一个世纪以来对社会做出了贡献。除了公知在遮风屏中使用的日用汽车安全玻璃以外,层压玻璃用于所有形式的运输工业中。层压玻璃用作火车、飞机、船舶和几乎任何其它运输工具的窗户。安全玻璃的特征在于高的抗冲击性和抗穿透性,并且在破碎时不会散射玻璃碎片和碎屑。

[0006] 安全玻璃通常由两个玻璃片材或板与聚合物膜或片材的夹层粘合在一起的夹心结构组成,其中聚合物膜或片材夹层位于两个玻璃片之间。玻璃片材的一面或两面可以被光学透明的硬质聚合物片材代替,例如聚碳酸酯材料的片材。安全玻璃进一步包括与聚合物膜或片材粘合在一起的多层玻璃和聚合物片材。

[0007] 夹层通常用较厚的聚合物膜或片材制成,聚合物膜或片材显示韧性和粘合性,从而在断裂或粉碎时提供对玻璃的粘合性。多年来,已经开发了许多聚合物夹层用于生产层压产品。通常,这些聚合物夹层除了其它需要以外必须具有以下特性的组合:非常高的光学透明性(低雾度)、高抗冲击性、高抗穿透性、优异的抗紫外光性、良好的长期热稳定性、对玻璃和其它硬质聚合物片材的优异粘合性、低的紫外光透射率、低吸湿性、高抗湿性以及优异的长期耐候性。广泛使用的夹层材料包括复杂的多组分组合物,包含聚合物例如聚乙烯基缩丁醛(PVB)、聚氨酯(PU)、聚氯乙烯(PVC)、茂金属催化的线性低密度聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯、共聚物(EVAc)、乙酸乙烯酯共聚物离聚物、聚合脂肪酸聚酰胺、聚酯树脂(例如聚对苯二甲酸乙二酯)、有机硅弹性体、环氧树脂和弹性体聚碳酸酯。

[0008] 最近的趋势是在住宅和办公建筑结构内使用玻璃层压产品。建筑玻璃的使用在近年来快速发展,因为设计师在建筑物中采用更多的玻璃表面。“防暴性(threat resistance)”已经成为对于建筑玻璃层压产品的不断增加的要求。这些新型产品设计成能抵抗自然灾害和人为灾害。这些需求的例子包括最近开发抗飓风玻璃(目前应用在易受飓风袭击的区域)、防盗玻璃,以及设计用于保护建筑物和其居住者的更新型的防爆玻璃层压产品。这些产品具有足够的强度,即使在玻璃层压材料的脆弱部分已由于例如高强风、飞行碎片的冲击或罪犯试图侵入车辆或建筑物而被破坏之后也能抵抗入侵。

[0009] 另外,玻璃层压产品现在已经达到了作为结构元件引入建筑物中的强度要求。一个例子是在许多建筑中使用玻璃楼梯。

[0010] 一部分这种趋势是使用共聚乙烯离聚物树脂作为玻璃层压材料的夹层材料。这种离聚物树脂提供了比其它常规夹层材料显著更高的强度,例如聚乙烯基缩丁醛和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物材料。例如,Friedman等在US 6,432,522中公开了聚乙烯基缩丁醛树脂具有小于5000psi(34.5MPa)的模量(ASTM方法D638),乙烯/乙酸

乙烯酯共聚物材料具有 750-900psi (5.2-6.2MPa) 的模量, 而共聚乙烯离聚物树脂具有 34,000-80,000psi (235-552MPa) 的模量。

[0011] 现有技术已经公开了在玻璃层压材料内使用特定的被混合金属离子中和的离聚物材料。例如, Bolton 等在 US 4,663,228 和 US4,668,574 中公开了透明的层压制品, 其包含不溶于水的离聚物树脂膜, 所述膜含有由乙烯和甲基丙烯酸单体制备的离聚物树脂的金属盐, 并任选地被有机二胺或三胺部分中和。其中说明了可以使用钠和锌离聚物树脂的混合物, 以及锌和钠离子都可以用于中和离聚物。

[0012] Smith 等在 US 5,763,062 中公开了包含挤出的离聚物树脂膜或片材的透明制品, 其具有约 17-40 重量%的羧酸含量, 所述离聚物树脂基本不含胺并具有至少约 0.5mm 的厚度。其中公开了“用于中和的合适的金属阳离子是单价阳离子, 例如锂、钠和钾。也可以使用二价阳离子, 例如镁、钙和锌, 它们可以单独使用或与单价阳离子一起使用, 但是通常金属碳酸盐或氧化物作为产生浑浊的杂质存在”(US 5,763,062, 第 6 栏, 第 1 行)。他们示例了包含钠以及金属中和剂的钠和锂混合物的层压材料。

[0013] Hanoka 在 US 6,114,046 和 Hanoka 等人在 US 6,187,448 以及 US6,353,042 中公开了光电太阳能电池组以及玻璃层压材料, 其中包括位于两层特定的作为包封材料的离聚物之间的茂金属聚乙烯层。优选的离聚物包括部分中和的乙烯/甲基丙烯酸共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物。其中公开了“底皮层 28 可以是热塑性聚烯烃, 其包含至少两种酸共聚物的混合物, 例如钠酸共聚物和锌酸共聚物”(US 6,187,448, 第 6 栏, 第 52-53 行)。但是, 其中进一步公开了“离聚物层是薄的(即, 大约 0.001-0.004 英寸厚度)”(US 6,114,046, 第 2 栏, 第 66 行)和“酸共聚物层 14、16 可以具有 0.001-0.004 英寸(1-4 密耳)的厚度”(US 6,187,448, 第 6 栏, 第 19 行)。Hanoka 在 US6,320,116 中公开了太阳能电池组可以包括已经暴露于电子束辐射的离聚物包封剂。其中公开了“聚烯烃混合物的一个例子是 Zn 和 Na 离聚物与无机填料的混合物 (US6,320,116, 第 6 栏, 第 8 行)。

[0014] 本发明的高强度层压材料克服了现有技术的缺点, 并提供另外能提供协同改进玻璃粘合性的耐久性玻璃层压材料。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明提供一种聚合物片材, 其具有 10 密耳 (0.25mm) 或更大的厚度并具有至少一层含有离聚物或离聚物共混物的层。离聚物或离聚物共混物包含约 1- 约 60%、优选约 10- 约 55%、更优选约 15- 约 50% 的一种或多种单价金属的离子以及约 40- 约 99%、优选约 45- 约 90%、更优选约 50- 约 85% 的一种或多种多价金属的离子, 其中百分比是基于中和的总量计。

[0017] 本发明还提供一种层压材料, 其包含上述聚合物片材和至少一层额外层。额外层可以是硬质层、包括上述本发明聚合物片材在内的聚合物片材、聚合物膜以及它们的组合。

[0018] 在一个实施方案中, 本发明提供一种层压制品, 其包含:

[0019] (a) 聚合物片材, 其具有 10 密耳 (0.25mm) 或更大的厚度并具有至少一层含有离聚物或离聚物共混物的层。离聚物或离聚物共混物包含约 1- 约 60%、优选约 10- 约 55%、更优选约 15- 约 50% 的一种或多种单价金属的离子以及约 40- 约 99%、优选约 45- 约 90%、更优选约 50- 约 85% 的一种或多种多价金属的离子, 其中百分比是基于中和的总量计; 和

[0020] (b) 层压到聚合物片材一侧表面上的硬质片材, 其中硬质片材选自玻璃、聚碳酸

酯、聚(甲基)丙烯酸酯、环状聚烯烃、聚苯乙烯和它们的组合。

[0021] 在另一个实施方案中,层压制品进一步含有层压到聚合物片材的另一侧表面上的额外硬质片材。

[0022] 在另一个实施方案中,层压制品进一步含有至少一层额外层,选自硬质片材、包括本发明上述聚合物片材在内的聚合物片材、聚合物膜和它们的组合。额外聚合物片材或膜优选选自太阳能控制膜,包含取向或未取向的聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯组合物、聚氯乙烯组合物、聚乙烯基缩丁醛组合物、隔音聚乙烯基缩醛组合物、乙烯/乙酸乙烯酯组合物、离聚物和其组合的片材或膜。

[0023] 本发明的详细描述

[0024] 定义

[0025] 这里使用的术语“共聚物”表示由两种或多种单体聚合得到的聚合物,从而包括三元聚合物,或更准确地说,含有两种或多种重复单元的聚合物。

[0026] 这里使用的术语“离聚物”表示 α -烯烃和 α , β -烯属不饱和羧酸的共聚物,其被至少一种单价金属的离子和至少一种多价金属的离子部分中和。 α -烯烃和 α , β -不饱和羧酸的共聚物优选含有约 0.1-约 30 重量%的 α , β -烯属不饱和羧酸组分。共聚物优选含有约 10-约 30 重量%的 α , β -烯属不饱和羧酸组分,更优选含有约 21-约 30 重量%的 α , β -烯属不饱和羧酸组分。 α -烯烃优选含有 2-10 个碳原子。优选, α -烯烃选自乙烯、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,以及它们的混合物。更优选, α -烯烃是乙烯。优选, α , β -烯属不饱和羧酸组分选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、单甲基马来酸和它们的混合物。更优选, α , β -烯属不饱和羧酸组分选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的混合物。

[0027] 共聚物可以任选含有其它不饱和共聚单体。其它不饱和共聚单体优选选自丙烯酸甲酯、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、丙烯酸十一烷基酯、甲基丙烯酸十一烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、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-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、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、聚乙二醇二十二烷基醚丙烯酸酯、聚乙二醇二十二烷基醚甲基丙烯酸酯、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、富马酸二孟基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等,以及它们的混合物。更优选,其它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,以及它们的混合物。优选,本发明的乙烯共聚物含有约 0-约 50 重量%的其它不饱和共聚单体,基于组合物的总重量计。更优选,本发明的乙烯共聚物含有约 0-约 25 重量%、最优选约 0-约 10 重量%的其它不饱和共聚单体,基于组合物的总重量计。本发明的乙烯共聚物可以例如按照 US 3,264,272、US 3,355,319,

US3, 404, 134, US 3, 520, 861, US 4, 248, 990, US 5, 028, 674, US 5, 057, 593, US5, 827, 559, US 6, 500, 888 和 US 6, 518, 365 所述聚合。

[0028] 在共聚物内所包含的约 5- 约 100% 的羧酸官能团被特定的单价和多价金属离子的混合物中和。优选, 约 10- 约 90% 的羧酸官能团被中和。更优选, 约 20- 约 50% 的羧酸官能团被中和。

[0029] 术语“离聚物共混物”表示被至少一种单价金属的离子中和的至少一种 α - 烯烃 / α , β - 烯属不饱和羧酸共聚物, 和被至少一种多价金属的离子中和的至少一种 α - 烯烃 / α , β - 烯属不饱和羧酸共聚物。优选, 每种 α - 烯烃和 α , β - 烯属不饱和羧酸的共聚物独立地含有约 0.1- 约 30 重量% 的 α , β - 烯属不饱和羧酸组分。每种共聚物优选含有约 10- 约 30 重量% 的 α , β - 烯属不饱和羧酸组分, 更优选含有约 21- 约 30 重量% 的 α , β - 烯属不饱和羧酸组分。优选, α , β - 烯属不饱和羧酸组分选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的混合物。乙烯共聚物可以任选地独立含有其它不饱和和共聚单体。在每种共聚物内所包含的约 5- 约 100% 的羧酸官能团被中和。优选, 约 10- 约 90% 的羧酸官能团被中和。更优选, 约 20- 约 50% 的羧酸官能团被中和。

[0030] 术语“聚(甲基)丙烯酸酯”具有常规含义, 包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或它们的混合物或共混物。

[0031] 聚合物片材

[0032] 本发明提供一种聚合物片材, 其具有 10 密耳 (0.25mm) 或更大的厚度并具有至少一层含有离聚物或离聚物共混物的层。离聚物或离聚物共混物必须包含一种或多种单价金属的离子和一种或多种多价金属的离子。

[0033] 本发明的聚合物片材具有约 10 密耳 (0.25mm) 或更大的厚度。优选, 本发明的聚合物片材具有约 15 密耳 (0.38mm) 或更大的厚度, 基于由其生产的层压材料的改进的穿透强度。更优选, 本发明的聚合物片材具有约 30 密耳 (0.75mm) 或更大的厚度, 基于由其生产的层压材料的进一步改进的穿透强度。进一步更优选, 本发明的聚合物片材具有约 50 密耳 (1.25mm) 或更大的厚度, 基于由其生产的层压材料的再进一步改进的穿透强度。改进的穿透强度对于满足目前对飓风和防暴的强制需求而言是必要的。许多目前环境中的最终应用要求乙烯共聚物夹层更厚。比 60 密耳 (1.50mm)、90 密耳 (2.25mm) 和甚至 120 密耳 (3.00mm) 更厚的夹层在市场上越来越普遍。优选聚合物片材具有粗糙表面以促进在层压工艺中的脱气。

[0034] 在离聚物或离聚物共混物中, 基于中和的总量计, 单价金属离子的含量是约 1- 约 60%, 多价金属离子的含量是约 40- 约 99%。优选, 基于中和的总量计, 单价金属离子的含量是约 1- 约 50%, 多价金属离子的含量是约 50- 约 99%。单价和多价金属中和离子的比例范围协同性地提供了比单独使用单价或多价金属中和离子时更高的对玻璃的粘合性。

[0035] 优选的单价金属选自钠、钾、锂、银、汞、铜和它们的混合物。更优选, 单价金属是钠。多价金属可以是二价、三价、四价或多价的, 或它们的混合物。优选的二价金属选自铍、镁、钙、锶、钡、铜、镉、汞、锡、铅、铁、钴、镍、锌和它们的混合物。优选的三价金属选自铝、钪、铁、钇和它们的混合物。优选的多价金属选自钛、锆、钪、钒、钨、铬、铈、铁和它们的混合物。更优选, 多价金属是锌。本发明的乙烯共聚物可以例如按照 US 3, 404, 134, US 4, 666, 988, US 4, 774, 290 和 US4, 847, 164 所述中和。

[0036] 这里描述和要求保护的聚合物片材优选是透明的。如此,它们特别适合用于玻璃层压材料,特别是作为安全或“防暴”玻璃层压产品的夹层。

[0037] 生产本发明共混物的方法可以通过任何本领域公知的高剪切的充分熔体混合工艺进行。优选,这种工艺包括将熔融的乙烯共聚物树脂和其它任选组分充分混合。例如,充分混合可以通过静态混合器、橡胶磨、班伯里混合器、Buss 捏合机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机提供。乙烯共聚物树脂可以在任何混合步骤之前干燥。乙烯共聚物树脂可以与其它任选组分作为干混物共混,通常称为“粒料共混物”。或者,乙烯共聚物树脂可以通过两个不同的进料机一起加入。在挤出工艺中,乙烯共聚物树脂通常被加入挤出机后部的进料段。但是,乙烯共聚物树脂可以各自有利地加入挤出机的两个不同位置。例如,被单价金属离子中和的乙烯共聚物树脂可以在挤出机后部的进料段加入,而被多价金属离子中和的乙烯共聚物树脂可以在挤出机前部接近模板处加入。挤出机温度分布设定为允许乙烯共聚物树脂在工艺条件下熔融。螺杆设计也在混合熔融的乙烯共聚物树脂时向树脂提供应力以及热量。通常,乙烯共聚物树脂熔体的加工温度将在约 50- 约 300℃ 的范围内。但是,实际的工艺条件将取决于乙烯共聚物树脂的化学组成。或者,乙烯共聚物可以作为片材工艺的一部分共混,如下所述。优选,为了最终的片材透明性,在生产乙烯共聚物树脂共混物时选择的乙烯共聚物树脂是可混溶的。

[0038] 本领域技术人员将能理解的是,当用于生产本发明共混物的乙烯共聚物树脂是组成相同的(除了中和金属离子的类型和用量之外),则本发明的均匀组合物如上所述作为本发明的共混物获得。

[0039] 层压材料

[0040] 本发明的另一方面包括高强度的多层层压材料,其含有本发明的聚合物片材层和至少一层额外层。特定的优选实施方案是高强度的层压材料,其含有一层本发明的聚合物片材层和一层硬质片材层,并且这种高强度层压材料进一步包含至少一层额外层。额外层可以是硬质片材、包括本发明上述聚合物片材在内的聚合物片材和它们的混合物。

[0041] 硬质片材可以是玻璃或硬质的透明塑料片材,例如聚碳酸酯、丙烯酸系树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、环状聚烯烃(例如乙烯/降冰片烯聚合物)、聚苯乙烯(优选茂金属催化的聚苯乙烯)和它们的混合物。金属或陶瓷板可以代替硬质聚合物片材或玻璃,如果层压材料不需要具有透明性的话。

[0042] 优选,硬质片材是玻璃。术语“玻璃”不仅包括窗户玻璃、平板玻璃、硅酸盐玻璃、玻璃片和浮法玻璃,而且包括有色玻璃;特种玻璃,特种玻璃包含用于控制太阳能加热的组分;用例如喷镀金属(例如银或铟锡氧化物)涂覆且用于太阳能控制目的的玻璃;E-玻璃, Toroglass® 和 Solex ®玻璃。这些特种玻璃例如公开在 US 4,615,989,US 5,173,212, US 5,264,286,US 6,150,028,US 6,340,646,US 6,461,736 和 US6,468,934 中。对于具体层压材料所选择的玻璃类型取决于最终用途。

[0043] 基本任何聚合物可以用作本发明层压材料中的额外聚合物膜。优选,聚合物膜是透明的。优选用作聚合物膜层的膜包括但不限于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,额外的膜层是双轴取向的聚对苯二甲酸乙二酯膜。膜由聚合物材料通过任何本领域公知的方法制备。例如,薄膜可以通过浸涂如 US 4,372,311 所述形成,通过压塑如 US 4,427,614 所述形成,通过熔体挤出如 US 4,880,592 所述形成,通过

熔体吹塑如 US 5, 525, 281 所述形成, 或其它工艺方法。优选膜通过挤出方法形成。膜和片材之间的区别是厚度, 但是当膜成为片材时没有固定的工业标准。为了本发明的目的, 所述聚合物膜具有约 10 密耳 (0. 25mm) 或更小的厚度。优选, 所述聚合物膜具有约 0. 5 密耳 (0. 012mm) 至约 10 密耳 (0. 25mm) 的厚度。更优选, 所述聚合物膜具有约 1 密耳 (0. 025mm) 至约 5 密耳 (0. 13mm) 的厚度。

[0044] 多层膜也可以用作聚合物膜。多层膜的一个优点是可以在膜中设计特定性能以解决关键的用途需要, 同时允许最昂贵的组分处于外层, 在那里提供更大的需要。多层膜结构可以通过共挤出、吹膜、浸涂、溶液涂覆、风刀涂覆、搅炼、刮涂、印刷、Dahlgren、凹版印刷、粉末涂覆、喷涂或其它现有技术的工艺。通常, 多层膜是通过共挤出工艺或层压工艺生产的。额外层可以用作阻隔层、粘合层、抗粘连层或用于其它目的。

[0045] 与怎样形成膜无关, 可以通过在形成后沿着轴向或横向或两个方向拉伸来进行取向。轴向拉伸是在形成膜的过程中通过辊压并拉出膜进行的。这内在地沿着拉出方向拉伸, 使一些纤维取向。尽管这在轴向增强了膜, 但是这使得膜在垂直方向上容易撕裂, 这是因为所有纤维沿着一个方向取向。双轴拉伸的纤维可以进一步沿着轴向额外拉伸, 在公知的工艺中称为拉伸。膜取向可以通过任何本领域公知的工艺实现。

[0046] 收缩可以通过将膜保持在拉伸的位置并在骤冷前加热数秒进行。这种加热稳定了取向的膜, 进而仅仅在高于热稳定温度的温度才收缩。进一步, 膜也可以进行辊压、压延、涂覆、雕花、印刷或任何其它本领域公知的典型整理操作。

[0047] 本领域技术人员能够容易地根据任何给定的聚合物组合物和所需的应用确定上述用于通过任何方法成膜的工艺条件和参数。

[0048] 膜性能可以进一步通过向聚合物组合物中加入特定的添加剂和填料来调节, 例如着色剂、染料、UV 和热稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、抗粘连剂和增滑剂。

[0049] 本发明的膜可以进一步改性以向膜和由膜生产的层压材料提供有价值的特性。本发明的膜可以通过辐射处理, 例如对膜进行 E- 束处理。本发明膜的 E- 束处理在约 2MRd 至约 20MRd 范围内的强度下进行, 能使膜的软化点 (Vicat 软化点) 增加约 20- 约 50℃。优选, 辐射强度是约 2. 5MRd 至约 15MRd。

[0050] 优选, 聚合物膜的一个或两个表面进行处理以提高粘合性。这种处理可以通过本领域公知的任何形式进行, 包括粘合剂、底漆 (例如硅烷)、阻燃处理, 例如 US 2, 632, 921、US 2, 648, 097、US 2, 683, 894 和 US 2, 704, 382 所述; 等离子体处理, 例如 US 4, 732, 814 所述; 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, 紫外光处理, 喷砂处理, 溶剂处理等, 以及它们的组合。例如, 通过真空溅射, 碳的薄层可以沉积在聚合物膜的一个或两个表面上, 如 US 4, 865, 711 所述。例如, US 5, 415, 942 公开了羟基-丙烯酸水溶胶底漆涂料可以用作聚对苯二甲酸乙二酯膜的粘合促进底漆。本发明的聚合物膜可以包括在一个或两个表面上、更优选在两个表面上的底漆涂层, 包含基于聚烯丙基胺的底漆的涂层。基于聚烯丙基胺的底漆和其对聚对苯二甲酸乙二酯膜的涂覆公开在 US 5, 411, 845、US 5, 770, 312、US 5, 690, 994 和 US 5, 698, 329 中。

[0051] 聚合物膜优选是在涂覆和层压工艺中能充分释放应力的并且是对收缩稳定的。优选, 聚合物膜进行热稳定以在经受高温时提供低收缩特性 (即, 在 150℃ 下 30 分钟后, 在两个方向上的收缩低于 2%), 如下面的层压工艺所述。

[0052] 聚合物膜可以在一个或两个表面上具有硬涂层。可以使用任何本领域公知的硬涂层配方。硬涂层可以包含其它添加剂或被改性以提供其它所需的特性,例如高的抗划性、抗雾性、耐溶剂性和水分阻隔性能。

[0053] 聚合物膜可以是太阳能控制膜。太阳能控制膜可以反射红外光、吸收红外光或同时起到这两种作用。

[0054] 本发明层压材料的一些实施方案包含一种或多种额外的聚合物片材。优选,额外的聚合物片材是选自由以下物质组成的片材:聚乙烯基缩丁醛组合物,隔音聚乙烯基缩醛组合物,隔音聚乙烯基缩丁醛组合物,乙烯-乙酸乙烯酯组合物,乙烯共聚物组合物(其含有酸官能团和由此衍生的离聚物),热塑性聚氨酯组合物,聚氯乙烯共聚物组合物,隔音组合物,例如 ISD 聚丙烯酸酯材料和其组合。

[0055] 另外特别优选的本发明实施方案包括具有至少一层本发明片材和至少一层聚合物膜的高强度层压材料;包括至少两层本发明片材和至少一层聚合物膜的高强度层压材料;包括至少一层本发明片材和至少一层额外片材的高强度层压材料;以及包括至少一层本发明片材、至少一层额外片材和至少一层聚合物膜的高强度层压材料。

[0056] 层压材料的形成

[0057] 生产本发明层压材料的方法可以采取任何形式,可以通过任何本领域公知的方法生产。基本上,形成层压材料的层彼此接触放置,并施加足够的热和压力以进行层压。

[0058] 粘合剂和底漆用于改进层压层之间的粘合强度。基本上任何公知的粘合剂可以用于本发明。优选的硅烷偶联剂的具体例子包括但不限于 γ -氯丙基甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷、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-环氧基环己基)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的混合物。

[0059] 粘合剂可以通过熔体工艺或通过溶液、乳液或分散液涂覆工艺施加。本领域技术人员能根据聚合物组合物和用于形成涂层的方法来确认合适的工艺参数。本发明的层压材料也可以通过高压釜和非高压釜方法生产,如下所述。

[0060] 基本上本领域公知的任何层压方法可以用于本发明的夹层。在典型的方法中,玻璃片材、由本发明聚合物片材组成的夹层以及第二玻璃片材一起在热和压力和真空(例如约 27-28 英寸(689-711mm)Hg)下层压以排除空气。优选,夹层与玻璃片材的锡侧接触。优选,玻璃片材已经经过洗涤和干燥。典型的玻璃类型是 90 密耳厚的退火平玻璃。在典型的工艺中,本发明的夹层位于玻璃板之间以形成玻璃/夹层/玻璃预压组合体。将这种预压组合体放入能保持真空的袋(“真空袋”)中。加热预压组合体,并使用真空管线或其它从真空袋抽取真空的装置从真空袋抽出空气。在保持真空的同时密封真空袋。将密封袋在温度为约 120-约 180°C、压力为约 200psi(14.3 巴)的高压釜中放置约 10-约 50 分钟。优选,该袋在温度为约 130-约 160°C 的高压釜中放置约 20-约 45 分钟。更优选,该袋在温度为约 135°C 的高压釜中放置约 30 分钟。然后冷却空气,同时不再向高压釜添加空气。在冷却约 20 分钟后,当空气温度低于 50°C 时,抽出过量的空气,并从高压釜取出层压材料。一种类型的真空袋公开在 US 3,311,517 中。真空环可以代替真空袋。

[0061] 或者,玻璃/夹层/玻璃预压组合体可以在烘箱中在约 80-约 120℃、优选约 90-约 100℃加热约 30 分钟。然后,使加热的玻璃/夹层/玻璃预压组合体经过一组压料辊以使在玻璃和夹层之间的空间中的空气被挤出,然后密封预压组合体的边缘。这种预压组合体可以然后放置在空气高压釜中,并如上所述加工。基本上任何本领域公知的层压方法可以用于本发明的夹层。

[0062] 本发明的层压材料也可以使用非高压釜方法生产。这些非高压釜方法公开在例如 US 3,234,062, US 3,852,136, US 4,341,576, US 4,385,951, US 4,398,979, US 5,536,347, US 5,853,516, US 6,342,116, US 5,415,909, US 2004/0182493, EP 1 235 683 B1, WO 91/01880 和 WO 03/057478 A1 中。

[0063] 层压方法可以用于形成各种本发明的层压结构。如上所述,粘合剂、底漆以及聚合物片材的“额外层”和膜硬质片材可以引入本发明的层压材料中。

[0064] 耐磨性硬涂料可以施用到层压材料上。硬涂料帮助保护聚合物外层不受划擦、摩擦等的影响。硬涂料组合物是本领域公知的。例如参见 US 4,027,073。

[0065] 对于建筑应用和运输应用,例如汽车、卡车和火车,本发明的典型层压材料具有一层玻璃,与玻璃直接自粘合的是本发明的夹层。层压材料具有约 3-约 30mm 的总厚度。夹层通常具有约 0.38-约 4.6mm 的厚度,每个玻璃层通常是至少 1mm 厚或更厚。本发明的夹层直接与玻璃粘合,不需要在玻璃和夹层之间的中间粘合层或涂层。相似地,可以形成多层结构的层压材料。

[0066] 添加剂

[0067] 应该理解的是,本发明的片材和层压材料的组合物可以进一步含有本领域公知的添加剂。添加剂包括例如增塑剂;加工助剂;流动改进添加剂;润滑剂;颜料;染料;阻燃剂;冲击改性剂;用于增加结晶度的成核剂;抗粘连剂,例如二氧化硅;热稳定剂;UV 吸收剂;UV 稳定剂;分散剂;表面活性剂;螯合剂;偶联剂;粘合剂;底漆等。例如,典型的着色剂可以包括蓝色剂以降低发黄,可以加入着色剂以染色层压材料或控制太阳光,例如在无机或有机红外吸收剂的情况下。

[0068] 如果在本发明的层压材料中需要高水平的粘合,则可以向本发明的膜和片材中引入硅烷偶联剂。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-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、 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以及它们的混合物。通常,所述硅烷偶联剂的用量是约 0.01-约 5 重量%,基于组合物的总重量计。

[0069] 本发明的组合物可以含有有效量的热稳定剂。基本任何本领域公知的热稳定剂可以用于本发明。优选的一般类型的热稳定剂包括酚类抗氧化剂、烷基化一元酚、烷基硫代甲基苯酚、氢醌、烷基化氢醌、生育酚、羟基化硫代二苯基醚、亚烷基双酚、O-、N- 和 S- 苄基化合物、羟基苄基化丙二酸酯、芳族羟基苄基化合物、三嗪化合物、胺类抗氧化剂、芳基胺、二芳基胺、多芳基胺、酰基氨基苯酚、草酰胺、金属钝化剂、亚磷酸盐、亚膦酸盐、苄基膦酸盐、抗坏血酸(维生素 C)、能破坏过氧化物的化合物、羟基胺、硝酮、硫代协同剂、苯并呋喃、吲哚酮等,以及它们的混合物。本发明的组合物优选含有约 0-约 10 重量%的热稳定剂,基于

组合物的总重量计。更优选,本发明的组合物含有约 0- 约 5 重量%的热稳定剂,基于组合物的总重量计。最优选,本发明的组合物含有约 0- 约 1 重量%的热稳定剂,基于组合物的总重量计。

[0070] 本发明的组合物可以含有有效量的 UV 吸收剂。基本任何本领域公知的 UV 吸收剂可以用于本发明。优选的一般类型的 UV 吸收剂包括苯并三唑类、羟基苯甲酮类、羟基苯基三嗪类、取代和未取代的苯甲酸的酯以及它们的混合物。本发明的组合物优选含有约 0- 约 10 重量%的 UV 吸收剂,基于组合物的总重量计。更优选,本发明的组合物含有约 0- 约 5 重量%的 UV 吸收剂,基于组合物的总重量计。最优选,本发明的组合物含有约 0- 约 1 重量%的 UV 吸收剂,基于组合物的总重量计。

[0071] 本发明的组合物可以含有有效量的位阻胺光稳定剂 (HALS)。位阻胺光稳定剂 (HALS) 已经在本领域中有广泛描述。基本任何本领域公知的位阻胺光稳定剂可以用于本发明。一般,位阻胺光稳定剂包括仲、叔、乙酰基化、N- 烃氧基取代的、羟基取代的 N- 烃氧基取代的或其它取代的环胺,其进一步具有位阻,一般衍生自在与胺官能团邻近的碳原子上的脂族取代。本发明的组合物优选含有约 0- 约 10 重量%的位阻胺光稳定剂,基于组合物的总重量计。更优选,本发明的组合物含有约 0- 约 5 重量%的位阻胺光稳定剂,基于组合物的总重量计。最优选,本发明的组合物含有约 0- 约 1 重量%的位阻胺光稳定剂,基于组合物的总重量计。

[0072] 本发明的乙烯共聚物组合物可以进一步含有能有效降低树脂的熔体流动的添加剂,从而限制生产热固性膜和片材。这些添加剂的使用将提高本发明的膜、片材以及层压材料的最终使用温度的上限。通常,最终使用温度提高 20-70°C。另外,由这些材料生产的层压材料是阻燃的。通过降低本发明乙烯共聚物夹层的熔体流动,所述材料将具有降低的熔融流出层压材料并进而用作燃烧的额外燃料的趋势。用于降低熔体流动的添加剂的具体例子是有机过氧化物。优选的有机过氧化物在约 100°C 或更高的温度分解产生自由基。更优选,有机过氧化物具有的分解温度能提供在约 70°C 或更高温度下 10 小时的半衰期,从而改进对于共混操作的稳定性。通常,有机过氧化物的用量是约 0.01- 约 10 重量%,基于乙烯共聚物组合物的总重量计。如果需要的话,可以使用引发剂,例如二月桂酸二丁锡。通常,引发剂的用量是约 0.01- 约 0.05 重量%,基于乙烯共聚物组合物的总重量计。如果需要的话,可以加入阻聚剂以改进对反应的控制和稳定性,例如氢醌、氢醌单甲醚、对- 苯并氢醌和甲基氢醌。通常,阻聚剂的用量是小于约 5 重量%,基于乙烯共聚物组合物的总重量计。

[0073] 聚合物片材的形成

[0074] 聚合物片材可以通过任何本领域公知的方法形成,例如挤出、压延、溶液流延或注塑。用于这些方法的参数可以由本领域技术人员根据聚合物材料的粘度特性和所需的片材厚度来确定

[0075] 本发明的聚合物片材优选通过挤出形成。挤出特别优选用于形成“无末端”的产品,例如作为连续长度出现的膜和片材。在挤出中,聚合物材料无论是作为熔融的聚合物还是作为塑料粒料或颗粒提供,都进行流化和均化。如果需要的话,可以加入上述添加剂,例如热或 UV 稳定剂、增塑剂、填料和 / 或可共混的聚合物材料。优选,本发明聚合物组合物的熔融加工温度是约 100- 约 300°C。更优选,本发明聚合物组合物的熔融加工温度是约 150- 约 250°C。本发明的聚合物组合物具有优异的热稳定性,其能在足够高的温度下加工

以降低有效的熔体粘度。循环的本发明聚合物组合物可以与初始的本发明聚合物组合物一起使用。这种混合物然后强制通过具有合适形状的模头以生产所需横截面的聚合物片材形状。挤出力可以通过活塞或柱塞提供（柱塞挤出）或通过旋转螺杆（螺杆挤出）提供，其在机筒内操作，材料在机筒中加热并增塑，从机筒挤出以连续流经过模头。可以使用本领域公知的单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。不同类型的模头可以用于生产不同产品，例如片材和线料（狭缝模头）以及中空和实心截面（环形模头）。以这种方式，得到不同宽度和厚度的片材。在挤出之后，聚合物片材放在辊上，或作为平片，冷却并通过合适的用于防止片材的任何后续形变的设备取出。

[0076] 使用本领域公知的挤出机，可以通过将一层聚合物挤出经过冷却辊，然后进一步通过拉伸辊将片材拉伸到所需的尺寸来生产片材。在挤出铸塑工艺中，聚合物熔体从挤出机输送经过狭缝模头（T-形或“涂料吊架”模头）。模头可以有 10 英尺宽，通常在终端具有厚壁截面以使来自内压的模唇变形最小。模头的开口可以在宽范围内。新的铸塑片材可以拉伸，显著变薄，这取决于拉起片材的辊的速度。片材然后通过冷却到低于结晶熔融点或玻璃化转变温度而固化。这可以通过使片材通过水浴或通过已经用于水冷却的两个或多个镀铬冷却辊完成。铸塑片材然后通过压料辊输送，修剪边缘，然后卷绕或切割并堆叠。在铸塑片材中，可以设计条件以在轴向具有较高的取向程度，特别是在较高度的拉伸和卷绕速度下，和在横向低得多的取向。或者，可以设计条件以使取向程度最小，因此提供基本在轴向和横向具有相等物理性能的片材。

[0077] 为了生产大量的片材，使用成片压延机。将粗膜加入压延机的间隙中，压延机含有多个可加热的按照相反方向旋转的平行圆筒辊，并喷出聚合物和将其拉伸到所需的厚度。最后的辊使所生产的片材平滑。如果需要片材具有带纹理的表面，则最后的辊具有合适的雕花图案。或者，片材可以再加热，然后通过雕花压延机。压延机之后是一个或多个冷却鼓。最后，卷起片材成品或切成一定长度，并堆叠。

[0078] 本发明的聚合物片材可以具有平滑的表面。优选，用作层压材料内的夹层的聚合物片材具有粗糙化的表面，从而有效地在层压工艺期间从层压材料表面之间除去大部分空气。这可以例如如上所述在挤出后以机械方式雕花片材或通过在挤出片材期间的熔体破坏等来完成。例如，如此挤出的片材可以经过位于模头出口附近的模头辊的特殊制备的表面，这向熔融聚合物的一面赋予所需的表面特性。因此，当所述辊的表面具有小峰和小谷时，由在其上流延的聚合物形成的片材将在与该辊接触的一面上具有粗糙表面。粗糙表面通常分别对应于辊表面的谷和峰。这种模头辊例如公开在 US 4, 035, 549 中。众所周知，这种粗糙表面仅仅是暂时的，并特别用于促进在层压期间脱除空气，随后通过在与高压釜加工和其它层压工艺相关的高温和压力下熔融而变平滑。

[0079] 上述挤出方法可以与各种后挤出操作组合以提供更多的适用性。这些后成型操作包括将圆形变成椭圆形，将片材拉伸到不同的尺寸，机械加工和冲压，双轴拉伸等，这些是本领域技术人员公知的。

[0080] 本发明的聚合物片材可以与其它聚合材料在挤出期间和 / 或整理期间组合以形成具有改进性能的层压材料或多层片材。多层或层压片材可以通过本领域技术人员公知的任何方法生产，并可以通过热、粘合剂和 / 或粘结层结合五层或更多的层，如本领域技术人员公知的那样。多层片材的一个优点是可以向片材设计特定性能以解决关键的应用

需要,同时允许最昂贵的组分处于外层,在那里提供更大的需求。多层片材结构可以通过共挤出、吹膜、浸涂、溶液涂覆、风刀涂覆、搅炼、刮涂 (air-knife)、印刷、Dahlgren、凹版印刷、粉末涂覆、喷涂或其它现有技术的工艺形成。通常,多层片材是通过共挤出铸塑工艺生产的。例如,树脂材料以均匀的方式加热。熔融的材料被输送到共挤出接头以使熔融的材料组合形成多层共挤出的结构。成层的聚合物材料经由向预定间隙开放的挤出模头转移。然后通过初始冷却或铸塑辊将材料拉伸到预定的标准厚度,所述辊通常保持在约 15- 约 55°C (60-130 °F)。典型的拉伸比率范围是约 1 : 1 至约 5 : 1 至约 40 : 1。额外层可以用作阻隔层、粘合层、抗粘连层、太阳能控制层或用于其它目的。

[0081] 本领域技术人员能根据聚合物组合物和用于形成片材的方法来确认合适的工艺参数。

[0082] 收缩可以如对于聚合物膜所述的那样进行,即,通过使聚合物片材保持在拉伸方向并在骤冷之前加热数秒。另外,片材也可以进行辊压、压延、涂覆、雕花、印刷或任何本领域已知的常规后处理操作。

[0083] 本发明片材的性能将取决于上述各种因素,包括聚合物组合物,形成聚合物的方法,形成片材的方法,以及片材是否进行拉伸或双轴取向处理。这些因素影响片材的许多性能,例如收缩性、拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、介电强度和介电常数、拉伸模量、耐化学性、熔点、热形变温度等。

[0084] 片材的性能可以进一步通过向聚合物组合物加入特定的添加剂和填料来调节,例如着色剂、染料、增塑剂、润滑剂、抗粘连剂、增滑剂、UV 和热稳定剂以及上述对于膜所述的抗氧化剂。本发明的片材可以通过辐射处理,例如对片材进行 E- 束处理,如对于膜所述。

[0085] 以下实施例用于更充分地证明和说明本发明的各个方面,但不其限制作用。

[0086] 实施例

[0087] 分析方法

[0088] 雾度在与经过层压材料的非散射光路径限定的轴相差大于 2.5 度的角度上被散射的光流百分比。雾度使用 Hazegard 雾度计 (BYK-GardnerUSA, Columbia, MD) 根据 ASTM 标准 NF-54-111 检测,其符合 ASTM 标准 D1003-61 的方法 A。雾度在片材的左侧、片材的中间和片材的右侧检测,这些检测值进行平均,得到在每个片材厚度下的平均雾度。对于 90 密耳 (2.29mm) 厚度的雾度检测值,将三个 30 密耳 (0.75mm) 厚的片材接连堆叠在一起。

[0089] 压缩剪切强度通过 US6,599,630 中公开的方法检测。从层压材料锯下六个 1"×1" (25mm×25mm) 的小块。这些小块在检测之前在控制在 23°C ±2°C 和 50% ±1% 的相对湿度的室中调节 1 小时。将小块放在 US6,599,630 的图 1 中所示的夹具下的切割台上,夹具的上半部然后放在小块的顶部。以 0.1 英寸 / 分钟 (2.5mm / 分钟) 的速率降低十字头,直到十字头与设备的上半部接触。在十字头继续向下移动时,一块玻璃块开始相对于另一块滑动。小块的压缩剪切强度是引起粘合失败所需的剪切应力。所得的报告值是六个小块的检测值的平均值。此实验的精度使得一个标准偏差通常是六个小块平均结果的 6%。

[0090] 剥离实验通过 90 度剥离强度粘合实验方法进行。使用 ModelSP-102B-3M90 SLIP/PEEL Tester (Instrumentors, Inc., Strongsville, Ohio44149) 以 90 度角度剥离层压材料。以 1 英寸 (2.5cm) 和 2 英寸 (5.1cm) / 分钟的速率剥离层压材料。

[0091] 标准层压工序

[0092] 将预压组合体（其中在层压材料中的所有层被切成相同的尺寸并按照所需的顺序堆叠）放入真空袋并在 90-100℃加热 30 分钟，从而除去在预压组合体的各层之间所含的任何空气。将预压组合体在空气高压釜中在 200psig(14.3 巴) 的压力下于 135℃加热 30 分钟。然后冷却空气，且不添加额外气体，使得高压釜中的压力降低。在冷却 20 分钟之后，当空气温度低于约 50℃时，排出过量的压力，然后从高压釜取出层压材料。

[0093] 对比实验 A

[0094] 按照以下方式将含有 19 重量%甲基丙烯酸并且被 37.4%钠中和的乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物 (Ionomer Resin A) 挤出铸塑成片材。将共聚物加入 1.5 英寸 (38mm) 直径的 Killion 挤出机 (Davis-Standard Killion, Pawcatuck, Connecticut, USA 06379) 中，挤出机具有以下温度分布：

[0095]	挤出机区域	温度 (℃)
[0096]	进料	环境温度
[0097]	区域 1	130
[0098]	区域 2	150
[0099]	区域 3	190
[0100]	Block	210
[0101]	模头	210

[0102] 聚合物出料通过调节螺杆速度到 70rpm 来控制。挤出机向 14 英寸 (35.6cm) “涂料吊架”模头加料，该模头具有 0.038 英寸 (0.97mm) 的公称间隙。铸塑的片材加入三辊机中，包括 6 英寸 (15.2cm) 直径的被 Teflon®脱膜涂覆的橡胶压料辊和两个 12 英寸 (30.5cm) 直径且保持在约 15℃的镀铬冷却辊。公称 0.030 英寸 (30 密耳, 0.75mm) 厚的片材然后以约 2.8 英尺 / 分钟 (0.85m / 分钟) 的速度卷绕到卡纸板芯上。

[0103] 对于 30 密耳 (0.75mm) 厚度，平均雾度是 0.65 ; 对于 90 密耳 (2.29mm) 厚度，平均雾度是 1.7。

[0104] 对比实验 B

[0105] 基本按照对比实验 A 所述的方式将含有 19 重量%甲基丙烯酸并且被 48.5%锌中和的乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物 (Ionomer Resin B) 挤出铸塑成片材，得到公称 0.030 英寸 (30 密耳, 0.75mm) 厚的片材。

[0106] 对于 30 密耳 (0.75mm) 厚度，平均雾度是 1.33 ; 对于 90 密耳 (2.29mm) 厚度，平均雾度是 3.87。

[0107] 对比实验 C

[0108] 将由 75 重量% Ionomer Resin A 和 25 重量% Ionomer Resin B 的共混物组合物（基于最终共混物的总重量）进行干混，然后在 1 英寸 Killion 单螺杆挤出机上混合。

[0109] 挤出机具有约 200℃的熔融温度和 2.5 磅 / 小时的速率。螺杆速度是 47-70RPM，后部区域温度是 120-170℃，这取决于组合物。接头压力是 400-800psi，能耗是约 2.5-3 安培。典型的挤出机机筒温度分布如下：

[0110]	后部（进料料斗）区域：120-170℃
[0111]	中间区域：199-203℃
[0112]	前部区域：200-202℃

[0113] 接头:200-201℃

[0114] 单个线料通过水浴并造粒形成小粒料。粒料用氮气在室温吹扫过夜,然后密封在阻隔湿度的包装中。

[0115] 共混物如对比实验 A 所述挤出铸塑成片材,得到公称 0.030 英寸 (30 密耳, 0.75mm) 厚的片材。聚合物片材是被中和到 40% 水平的离聚物共混物,含 70% 钠离子和 30% 锌离子,基于中和总量计。

[0116] 实施例 1

[0117] 将由 50 重量% Ionomer Resin A 和 50 重量% Ionomer Resin B 组成的共混物组合物 (基于最终共混物的总重量) 进行干混,然后在 1 英寸 Killion 单螺杆挤出机上混合,如对比实验 C 所述进行。

[0118] 共混物如对比实验 A 所述挤出铸塑成片材,得到公称 0.030 英寸 (30 密耳, 0.75mm) 厚的片材。聚合物片材是被中和到 43% 水平的离聚物共混物,含 44% 钠离子和 56% 锌离子,基于中和总量计。

[0119] 对于 30 密耳 (0.75mm) 厚度,平均雾度是 0.56 ;对于 90 密耳 (2.29mm) 厚度,平均雾度是 1.14。

[0120] 实施例 2

[0121] 将由 25 重量% Ionomer Resin A 和 75 重量% Ionomer Resin B 组成的共混物组合物 (基于最终共混物的总重量) 进行干混,然后在 1 英寸 Killion 单螺杆挤出机上混合,如对比实验 C 所述进行。

[0122] 共混物如对比实验 A 所述挤出铸塑成片材,得到公称 0.030 英寸 (30 密耳, 0.75mm) 厚的片材。聚合物片材是被中和到 48% 水平的离聚物共混物,含 20% 钠离子和 80% 锌离子,基于中和总量计。

[0123] 对于 30 密耳 (0.75mm) 厚度,平均雾度是 0.83 ;对于 90 密耳 (2.29mm) 厚度,平均雾度是 2.71。

[0124] 对比实验 1-A

[0125] 按照以下方式生产由玻璃层、对比实验 A 中制备的聚合物片材和玻璃层组成的玻璃层压材料。来自对比实验 A 的片材是未经调节的,原样使用。玻璃 / 聚合物片材 / 玻璃预压组合体按照顺序包括透明的退火浮法玻璃片层、在对比实验 A 中生产的聚合物片材 (其中玻璃层的锡侧与聚合物片材接触) 和透明的退火浮法玻璃片层 (其中玻璃的锡侧与聚合物片材接触), (每层的尺寸是 6 英寸 × 6 英寸 (152mm × 152mm) ;玻璃层是 2.5mm 厚 ;聚合物片材是 30 密耳 (0.75mm) 厚),按照标准层压工序进行层压。

[0126] 层压材料的压缩剪切强度是 5635psi。

[0127] 对比实验 1-B

[0128] 使用对比实验 1-A 所述的方法生产由玻璃层、对比实验 B 中制备的聚合物片材和玻璃层组成的玻璃层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 B 中制备的聚合物片材。

[0129] 层压材料的压缩剪切强度是 6254psi。

[0130] 对比实验 1-C

[0131] 使用对比实验 1-A 所述的方法生产由玻璃层、对比实验 C 中制备的聚合物片材和

玻璃层组成的玻璃层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。

[0132] 层压材料的压缩剪切强度是 6040psi。

[0133] 实施例 1-1

[0134] 使用对比实验 1-A 所述的方法生产由玻璃层、实施例 1 中制备的聚合物片材和玻璃层组成的玻璃层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。

[0135] 层压材料的压缩剪切强度是 6380psi。

[0136] 实施例 1-2

[0137] 使用对比实验 1-A 所述的方法生产由玻璃层、实施例 2 中制备的聚合物片材和玻璃层组成的玻璃层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。

[0138] 层压材料的压缩剪切强度是 6603psi。

[0139] 对比实验 2-A

[0140] 按照以下方式生产由玻璃层和对比实验 A 中制备的聚合物片材组成的层压材料。来自对比实验 A 的片材是未经调节的,原样使用。玻璃/聚合物片材/**Teflon®**膜/玻璃预压组合体按照顺序包括透明的退火浮法玻璃片层、在对比实验 A 中生产的聚合物片材(其中玻璃层的锡侧与聚合物片材接触)、薄 **Teflon®**膜层和透明的退火浮法玻璃片层,(每层的尺寸是 7 英寸 × 3.5 英寸 (178mm × 89mm);玻璃层是 2.5mm 厚;聚合物片材是 30 密耳 (0.75mm) 厚),按照标准层压工序进行层压。除去 **Teflon®**膜和玻璃覆盖片材,得到所需的玻璃/聚合物片材层压材料。

[0141] 发现层压材料的剥离粘合性是 4.1lb/in。

[0142] 对比实验 2-B

[0143] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 B 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 B 中制备的聚合物片材。

[0144] 层压材料的剥离粘合性是 8.8lb/in。

[0145] 对比实验 2-C

[0146] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 C 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。

[0147] 层压材料的剥离粘合性是 8.5lb/in。

[0148] 实施例 2-1

[0149] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 1 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。

[0150] 层压材料的剥离粘合性是 10.1lb/in。

[0151] 实施例 2-2

[0152] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层、实施例 2 中制备的聚合物片材和玻璃层组成的玻璃层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。

[0153] 层压材料的剥离粘合性是 8.8lb/in。

[0154] 对比实验 3-A

[0155] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 A 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是,与聚合物片材接触的是玻璃层的空气侧而不是锡侧。

[0156] 层压材料的剥离粘合性是 4lb/in。

[0157] 对比实验 3-B

[0158] 使用对比实验 3-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 B 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 B 中制备的聚合物片材。

[0159] 层压材料的剥离粘合性是 6.7lb/in。

[0160] 对比实验 3-C

[0161] 使用对比实验 3-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 C 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。

[0162] 层压材料的剥离粘合性是 4.5lb/in。

[0163] 实施例 3-1

[0164] 使用对比实验 3-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 1 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。

[0165] 层压材料的剥离粘合性是 7.4lb/in。

[0166] 实施例 3-2

[0167] 使用对比实验 3-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 2 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。

[0168] 层压材料的剥离粘合性是 7.6lb/in。

[0169] 对比实验 4-A

[0170] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 A 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是,在用于预压组合体之前,对比实验 A 中制备的聚合物片材在小于 8% 相对湿度 (RH) 和 72 °F 的温度下调节过夜。

[0171] 层压材料的剥离粘合性是 2.2lb/in。

[0172] 对比实验 4-B

[0173] 使用对比实验 4-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 B 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 B 中制备的聚合物片材。

[0174] 层压材料的剥离粘合性是 15.6lb/in。

[0175] 对比实验 4-C

[0176] 使用对比实验 4-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 C 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。

[0177] 层压材料的剥离粘合性是 5lb/in。

[0178] 实施例 4-1

[0179] 使用对比实验 4-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 1 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。

[0180] 层压材料的剥离粘合性是 8.8lb/in。

[0181] 实施例 4-2

[0182] 使用对比实验 4-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 2 中制备的聚合物片材组成

的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。

[0183] 层压材料的剥离粘合性是 8.6lb/in。

[0184] 对比实验 5-A

[0185] 使用对比实验 4-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 A 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是,与聚合物片材接触的是玻璃层的空气侧而不是锡侧。

[0186] 层压材料的剥离粘合性是 1.6lb/in。

[0187] 对比实验 5-C

[0188] 使用对比实验 5-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 C 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。

[0189] 层压材料的剥离粘合性是 3.6lb/in。

[0190] 实施例 5-1

[0191] 使用对比实验 5-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 1 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。

[0192] 层压材料的剥离粘合性是 5.2lb/in。

[0193] 实施例 5-2

[0194] 使用对比实验 5-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 2 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。

[0195] 层压材料的剥离粘合性是 5.9lb/in。

[0196] 对比实验 6-A

[0197] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 A 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是,在用于预压组合体之前,对比实验 A 中制备的聚合物片材在 23%相对湿度 (RH) 和 72 °F 的温度下调节过夜。

[0198] 层压材料的剥离粘合性是 0.8lb/in。

[0199] 对比实验 6-C

[0200] 使用对比实验 6-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 C 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。

[0201] 层压材料的剥离粘合性是 2lb/in。

[0202] 实施例 6-1

[0203] 使用对比实验 6-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 1 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。

[0204] 层压材料的剥离粘合性是 4.9lb/in。

[0205] 实施例 6-2

[0206] 使用对比实验 6-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 2 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。

[0207] 层压材料的剥离粘合性是 9.6lb/in。

[0208] 对比实验 7-A

[0209] 使用对比实验 2-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 A 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是,在用于预压组合体之前,对比实验 A 中制备的聚合物片材在 50%相对湿度 (RH) 和 72 °F 的温度下调节过夜。

- [0210] 层压材料的剥离粘合性是 1.2lb/in。
- [0211] 对比实验 7-B
- [0212] 使用对比实验 7-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 B 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 B 中制备的聚合物片材。
- [0213] 层压材料的剥离粘合性是 10.6lb/in。
- [0214] 对比实验 7-C
- [0215] 使用对比实验 7-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 C 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。
- [0216] 层压材料的剥离粘合性是 1.1lb/in。
- [0217] 实施例 7-1
- [0218] 使用对比实验 7-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 1 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。
- [0219] 层压材料的剥离粘合性是 3.9lb/in。
- [0220] 实施例 7-2
- [0221] 使用对比实验 7-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 2 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。
- [0222] 层压材料的剥离粘合性是 14.8lb/in。
- [0223] 对比实验 8-A
- [0224] 使用对比实验 7-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 A 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是,与聚合物片材接触的是玻璃层的空气侧而不是锡侧。
- [0225] 层压材料的剥离粘合性是 < 1lb/in。
- [0226] 对比实验 8-C
- [0227] 使用对比实验 8-A 所述的方法生产由玻璃层和对比实验 C 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是对比实验 C 中制备的聚合物片材。
- [0228] 层压材料的剥离粘合性是 0.5lb/in。
- [0229] 实施例 8-1
- [0230] 使用对比实验 8-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 1 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 1 中制备的聚合物片材。
- [0231] 层压材料的剥离粘合性是 2.4lb/in。
- [0232] 实施例 8-2
- [0233] 使用对比实验 8-A 所述的方法生产由玻璃层和实施例 2 中制备的聚合物片材组成的层压材料,唯一不同的是所用的聚合物片材是实施例 2 中制备的聚合物片材。
- [0234] 层压材料的剥离粘合性是 4.2lb/in。