

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29D 9/00

C08L 51/06 C08L 23/08

C08L 25/10 B32B 7/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98812965.5

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1171718C

[22] 申请日 1998.11.5 [21] 申请号 98812965.5

[30] 优先权

[32] 1997.11.6 [33] US [31] 60/064482

[32] 1998.9.28 [33] US [31] 09/161369

[86] 国际申请 PCT/US1998/023581 1998.11.5

[87] 国际公布 WO1999/024242 英 1999.5.20

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.6

[71] 专利权人 联合讯号公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·L·蔡

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 改进了粘合性的多组分结构

[57] 摘要

本发明提供了含卤聚物的多组分结构，该结构包括至少一层卤聚物层和至少一层粘合层。该粘合层包括具有至少一种选自不饱和酸及其酐、胺和环氧化合物的官能部分的原料聚合物，其中所述粘合层具有 D 等级小于约 25 和 A 等级小于约 75 的 ASTM D-2240 肖氏硬度值。用这些粘合剂制备的多组分结构例如薄膜、管道、薄片以及注塑和吹塑制品显示出通常与含卤聚物的多组分结构有关的优越粘合性和极好的防渗性。还公开了改进卤聚物粘合性的方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种多组分结构, 该结构包括:
 - a) 至少一层卤聚物层, 其中该卤聚物选自聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 均聚物和共聚物, 和乙烯三氟氯乙烯 (ECTFE) 共聚物;
 - 5 b) 至少一层粘合层, 其中所述粘合层包括具有选自不饱和酸或其酐的至少一种官能部分的原料聚合物, 其中所述粘合层具有的 ASTM D-2240 肖氏硬度值为 D 等级小于 25 和 A 等级小于 75; 和
 - c) 至少一种热塑性层。
2. 权利要求 1 的多组分结构, 其中所述多组分结构是三层结构。
- 10 3. 权利要求 1 或 2 的多组分结构, 其中所述粘合层的官能部分的含量占该粘合层总重的 1-5 重量%。
4. 权利要求 3 的多组分结构, 其中所述粘合层的官能部分是马来酸酐。
5. 上述任一项权利要求的多组分结构, 其中所述粘合层的原料
- 15 聚合物选自聚(α -烯烃)均聚物、共聚物及其混合物, 和热塑性弹性体。
6. 权利要求 5 的多组分结构, 其中所述原料聚合物选自乙烯丙烯二烯和乙烯丙烯橡胶的烯属热塑性弹性体。
7. 上述任一项权利要求的多组分结构, 其中的粘合层包括用 2-4 重量%的马来酸酐改性过的乙烯丙烯弹性体, 该弹性体包含 80 重量
- 20 %的乙烯和 20 重量%的丙烯。
8. 上述任一项权利要求的多组分结构, 其中所述含氟聚合物是 PCTFE 均聚物或共聚物。
9. 上述任一项权利要求的多组分结构, 其中所述热塑性层选自聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚(氯乙烯)、聚(偏二氯乙烯)、乙烯乙酸乙烯酯、聚氨酯以及上述两种或多种
- 25 的共聚物或混合物。
10. 权利要求 9 的多组分结构, 其中所述热塑性层是聚烯烃。
11. 一种改进多组分结构中卤聚物与热塑性聚合物之间的粘合性的方法, 其中的卤聚物选自聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 均聚物和共聚物以

及乙烯三氟氯乙烯 (ECTFE) 共聚物, 该方法包括在该卤聚物和热塑性聚合物之间使用粘合层, 该粘合层包括具有选自不饱和酸及其酸酐的至少一种官能部分的原料聚合物, 所述粘合层具有的 ASTM D-2240 肖氏硬度值为 D 等级小于 25 和 A 等级小于 75。

改进了粘合性的多组分结构

发明背景5 1. 发明领域:

本发明涉及多组分结构,且更特别涉及改进了粘合性的多组分结构。

2. 现有技术的叙述:

10 利用结构中各种组分显示出不同特性的优点来生产多组分结构在本领域中是众所周知的。典型的多组分结构是其中的不同层具有特定特性的多层薄膜。

例如,在包装应用中,最好使用含氟聚合物,已知这类聚合物对多数化学品是惰性的,且耐高温以及摩擦系数较低。聚三氟氯乙烯("PCTFE")均聚物和共聚物以及乙烯-三氟氯乙烯("ECTFE")交替共聚物,由于它们具有极好的抗渗性因而都是特别优越的。然而,由于其成本较高,因而这类含氟聚合物的使用局限于特制包装方面的应用。

降低由昂贵聚合物生产的包装材料成本的适宜方法是形成其中的聚合物层与其他不太贵的聚合物层共挤出或层压的多层结构。这种方法对于含氟聚合物包装的应用是特别需要的,因为,往往需要薄层的含氟聚合物,以便利用含氟聚合物的理想特性使成本降到最低。然而,含氟聚合物与多数其他的聚合物粘附不牢固,事实上,多数含氟聚合物的非粘性是众所周知的。

25 GB 1 536 233 公开了一种使用可聚合树脂材料,使聚偏二氟乙烯与一种硬结构粘结的方法,其中可聚合树脂材料在聚合后具有肖氏硬度 20-90,抗拉强度 4-70 Kg/cm²,断裂拉伸率为 1-1000%。

FR 2 757 444 公开了一种用于制造液体输送管的多层结构,这种结构包括通过聚丙烯酸粘合剂,与聚偏二氟乙烯层粘结的聚酰胺层。

30 US-A-4 567 088 公开了一种包括如下各层的夹层材料,其中第一层为肖氏硬度为 85-100 的聚合物质,第二层由肖氏硬度为 50-70 的橡胶物质组成,第三层由肖氏硬度为 20-50 的橡胶物质组成。这些层的硬度从第一层到第三层逐渐减小。

EP-A-0 637 509 公开了一种燃料运输管,它包括氟树脂、聚苯

二甲酸亚烷基酯和热塑性弹性体，其中氟树脂通过可以是改性的聚烯烃的粘合剂，与聚苯二甲酸亚烷基酯树脂相粘结。

EP-A-0 132 583 公开了一种多层共挤出膜，其包括通过含改性的聚烯烃的粘合剂，与热塑性聚合物层粘结的含卤聚合物层。

- 5 US-A-4 097 548 公开了一种粘结聚氟乙烯材料与聚酯的热熔粘合剂。该热熔粘合剂包括丙烯酸烷基酯共聚物、对苯二甲酸共聚酯和三元聚酯。

10 使用官能化聚烯烃作为多组分结构中的粘合层已有叙述，参见例如美国专利 4,677,017 和 5,139,878。虽然这些多层结构显示出极好的防潮层特性，但在许多情况下，它们缺乏足够的粘合强度因而没有任何重要用途。所以，在市场上还买不到共挤出的卤聚合物薄膜。因此，为了提供适合于各种用途的优质多组分结构非常希望提供改进了粘合性的树脂。

发明概述

- 15 根据本发明，提供了一种多组分结构，该结构包括 a) 至少一层卤聚合物层，其中该卤聚合物选自聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 均聚物和共聚物，和乙烯三氟氯乙烯 (ECTFE) 共聚物； b) 至少一层粘合层，其中所述粘合层包括具有选自不饱和酸或其酐、胺和环氧化合物的至少一种官能部分的原料聚合物，其中所述粘合层具有的 ASTM D-2240 肖氏硬度
- 20 值为 D 等级小于 25 和 A 等级小于 75； 和 c) 至少一种热塑性层。还优选该粘合剂是用官能部分高度改性的。在实施本发明时，用马来酸酐改性的粘合剂是特别优越的。在一个优选的实施方案中，多层结构是三层结构。

- 25 出乎意料地发现，当将具有高度改性的软质聚合物用作含卤聚合物多组分结构中的粘合层时，在卤聚合物和软质改性聚合物之间存在着高度的粘合性。

优选实施方案的叙述

- 30 本发明的粘合层由具有官能部分的原料聚合物形成，且具有 D 等级小于约 25 和 A 等级小于约 75 的 ASTM D-2240 肖氏硬度值，已将该聚合物用不饱和酸或其酸酐，按该聚合物总重约 0.1% 至约 20% 的用量改性。在一个优选的实施方案中，该肖氏硬度值 D 等级小于约 20 和 A 等级小于约 72。肖氏硬度值按美国标准测试方法 (ASTM) D-2240 测

定,本领域的技术人员对该方法是熟知的。本文中所用的肖氏硬度值是根据肖氏硬度试验且基于在特定条件下将特定类型压针强迫针入特定材料时的针入度测定的。肖氏硬度值是取决于材料弹性模数和粘弹特性的压针延伸率的反函数。因此,材料越软质,肖氏硬度值越低。

- 5 用于肖氏硬度试验的硬度计有不同的类型,其中,通常报道的是A型和D型。这两种类型的区别是基于压针的形状和施加的力量。例如,一种D型硬度计具有的针头(即, 0.100 ± 0.012 mm R)比A型硬度计的(即, 0.79 ± 0.03 mm R)更尖锐。

10 该粘合层的官能部分占该聚合物总重的0.2%至15%(重量)、优选0.5%至10%(重量)、且最优选1%至5%(重量)。任一种不饱和酸或酐均可用作本发明的官能部分。适宜的酸包括不饱和羧酸例如马来酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸和衣康酸。适宜的酐包括上述任一种酸的酐。其中,最优选的是马来酸酐。在一个特别优选的实施方案中,该粘合层包括约1%至约5%的马来酸酐。

- 15 用于制备粘合层的原料聚合物包括但不限于聚(α -烯烃)均聚物、共聚物及其混合物和包括苯乙烯嵌段共聚物、烯属弹性体、弹性体合金、热塑性聚氨酯、弹性聚酯和弹性聚酰胺的热塑性弹性体。

20 聚(α -烯烃)均聚物可以由具有约2至约10且优选约2至约6个碳原子的 α -烯烃制备,并包括聚乙烯(包括超低密度、低密度、线型低密度、中密度、高和超高密度)、聚丙烯、聚丁烯、聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚-3-甲基丁烷-1、聚-4-甲基戊烯-1和聚己烯。两种或多种上述 α -烯烃或 α -烯烃和其他单体例如 α , β -乙烯属不饱和羧酸的烷基酯的共聚物可用于实施本发明,参见例如美国专利5,139,878。

- 25 苯乙烯嵌段共聚物可以是直链或支链的且包括苯乙烯和丁二烯(SBS)、苯乙烯和异戊二烯、苯乙烯和乙烯-丁烯(SEBS)以及苯乙烯和乙烯-丙烯。

适宜的烯属热塑性弹性体包括三元乙丙橡胶(EPDM)和乙丙橡胶。

- 30 适宜的弹性体合金包括可熔融加工的橡胶、热塑性硫化橡胶,例如乙丙橡胶或丁腈橡胶和聚烯烃,其中硫化橡胶均质地分散在聚烯烃基质中,以及乙烯共聚体例如与聚丙烯或聚乙烯合金的聚乙烯,此处聚乙烯是交联的。

适宜的弹性聚酯包括聚酯和聚醚的共聚物。适宜的聚酯包括聚

(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT)和 PET/PBT 共聚物。适宜的聚醚是具有约 2 至约 20 个碳原子的那些聚醚。

5 适宜的熱塑性聚氨酯包括聚酯基或聚醚基的聚氨酯。具体的实例包括全部可从 B.F. Goodrich 买到的 Estane 58113(聚酯基)、Estane 58013(聚醚基)和 Estane 58880(聚醚基)和可从 Dow Chemical Company 买到的 Pellethane 2103-70A(聚醚基)弹性体。

适宜的弹性聚酰胺包括聚酰胺和聚醚的共聚物。适宜的聚酰胺包括尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 6,6、尼龙 4,6、尼龙 6,9、尼龙 10 6,10、尼龙 6,12 和尼龙 6,6T。适宜的醚类是具有约 2 至约 20 个碳原子的那些醚。

优选的原料聚合物包括烯属热塑性弹性体和聚(α -烯烃)均聚物、共聚物及其混合物。

15 这些原料聚合物可以在任一位置上用以下任一种化合物取代：卤素(包括氯、氟和溴)、氧和氮。

特别有效的组合物是用约 2% 至约 4% 马来酸酐改性的、在整个组合物中包含约 80% 乙烯组分和 20% 丙烯组分的乙烯-丙烯弹性体 (EP 橡胶)。乙烯-丙烯弹性体可以是共聚物或具有不同含量的 E/P 混合物和/或 E/P 序列的混合物，其中，将该混合物中的至少一种组分 20 用不饱和羧酸和酐改性。一个实例是双组分混合物，其中一种组分基本上是未作任何改性的 EP 无规共聚物或乙烯- α -烯烃共聚物，而其他的是 EP 嵌段共聚物或用高含量马来酸酐改性的结晶聚乙烯。后一种组分也可以是由乙烯、丙烯和马来酸酐组成的三元共聚物。

25 本发明的软质、改性聚合物可以采用本领域中众所周知的包括但不限于共聚合和接枝法的常规方法制备。参见例如美国专利 3,481,910、3,480,580、4,612,155 和 4,751,270。

可与软质、改性聚合物一起使用的卤聚物在本领域中是众所周知的且均可在市场上买到并选自 PCTFE 均聚物和共聚物和 ECTFE 共聚物。

30 软质改性聚合物可与卤聚物一起用来制备包括例如薄膜和管道的共挤出制品、例如薄膜和薄片的层压制品以及注塑和吹塑制品的多

组分结构。

根据本文讲述的方法生产的软质改性聚合物适合于生产多组分结构，特别是多层薄膜。可以采用本领域中众所周知的方法制备多层薄膜，（参见例如美国专利 4,677,017）且可按一个方向或两个方向定向，或不定向（参见美国专利 4,362,585）。多层薄膜包括至少一层卤聚物层和至少一层与该卤聚物层邻接的粘合层。适宜的薄膜结构包括但不限于：A/B/C、A/B/C/B/A 和 C/B/A/B/C，其中 A 是卤聚物，B 是粘合层和 C 是热塑性聚合物。该薄膜结构具有至少三层：一层卤聚物层，一层与该卤聚物邻接的粘合层以及一层与软质改性聚合物邻接的热塑性聚合物层。PCTFE 是优选用于这三层薄膜的卤聚物。这种薄膜特别适用于例如要求硬质泡沫塑料衬垫包装的药品和其他物料的包装。

可以添加到卤聚物/增粘层结构的热塑性聚合物包括聚酰胺例如结晶的和无定形的尼龙例如尼龙 6 和 MXD6（可从 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. 买到）；聚酯例如聚（对苯二甲酸乙二醇酯）、1,4-环己烷二甲醇改性的聚（对苯二甲酸乙二醇酯）、聚（对苯二甲酸-1,4-环己二亚甲酯）、聚（对苯二甲酸丁二醇酯）、聚（萘二甲酸乙二醇酯）和聚（萘二甲酸丁二醇酯）；聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯以及上述与原料聚合物有关的其他聚烯烃；聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚（氯乙烯）、聚（偏二氯乙烯）、乙烯乙酸乙烯酯、聚氨酯及其共聚物或混合物。

当然，其他通常包含在多组分结构中的添加剂可以包含在本发明的结构中。它们包括紫外线吸收剂和稳定剂、填料、滑爽剂、抗氧化剂以及热稳定剂。

如上所述，本发明的材料可以用来制备除薄膜以外的多组分结构。这些结构可以采用共挤出、层压、注塑和吹塑法制备。所有这些方法在本领域中是众所周知的，参见例如美国专利 5,139,878、4,677,017 和 4,510,301。例如本发明的多组分结构可以用来制备对称或不对称的包括至少一层卤聚物层和至少一层与该卤聚物层邻接的粘合层的多组分管道。在一个优选的实施方案中，该管道包括至少一层卤聚物层、至少一层与该卤聚物层邻接的粘合层以及至少一层与

该粘合层邻接的热塑性聚合物层。用于该管道的适宜结构包括但不限于：A/B/C、A/B/C/B/A 和 C/B/A/B/C，其中 A 是卤聚物，B 是粘合层和 C 是热塑性聚合物层。

在另一个实施方案中，本发明涉及权利要求 10 中所述的改进多
5 组分结构中卤聚物与其他聚合物粘合性的方法。

出乎意外地发现，根据本文讲述的方法生产的多组分结构比现有技术采用粘合用树脂的多组分结构显示出更优良的中间层粘合性。

兹提出以下实施例以便更充分地理解本发明。

实施例 1

10 由聚(三氟氯乙烯)(PCTFE)均聚物(密度: 2.11 gm/cc, 熔点: 211
℃, Aclar[®] HP, AlliedSignal Inc. 生产)、线型低密度聚乙烯
("LLDPE") (密度: 0.920 gm/cc, 熔体指数: 按照 ASTM D-1238, 在
190℃下为 1.0 gm/10 min, 由 Dow Chemical Company 生产)和粘合
层共挤出三层薄膜。该粘合层包括(1)官能化聚烯烃(密度: 0.89
15 gm/cc, 熔体指数: 在 190℃下为 1.0 gm/10 min, D 等级的肖氏硬度
为 21 和 A 等级的肖氏硬度为 76, 含有 68% (重量) 乙烯、25% (重量)
丙烯、7% (重量) 乙酸乙烯酯和小于 1% (重量) 马来酸酐, Mitsui
Chemicals America Inc. 生产)(Admer SF 700 A)作为对比例; (2) 75
% 官能化聚烯烃(1)、15% 另一低熔体指数的官能化聚烯烃(Admer AT
20 1276)(密度: 0.888 gm/cc, 熔体指数: 0.4 gm/10 min, D 等级的肖
氏硬度为 25 和与(1)的组成相同, 也是 Mitsui Chemicals America
Inc. 生产的)和 10% 苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯线型嵌段共聚物(密
度: 0.92 gm/cc, A 等级的肖氏硬度为 65, Shell Chemical Company
生产)(Kraton G 1657)(这种混合物具有列于表 1 中的肖氏硬度)的混
25 合物也作为对比例; 或(3)高度官能化聚烯烃弹性体(密度: 0.884
gm/cc, 熔体指数: 0.4 gm/10 min, D 等级的肖氏硬度为 20 和 A 等
级的肖氏硬度为 72, 含有 78% 乙烯、19% 丙烯和约 2-4% 马来酸酐,
Mitsui Chemicals America Inc. 生产)(Admer AT 1293)。

30 通过将 PCTFE 在 121℃下干燥 4 小时并将其通过直径为 3.2
cm(1.26 英寸)、装配有三个加热区和两个适配器的 Killon 单螺旋挤
压机(L/D=24/1)挤出, 制备卤聚物层。挤出温度分布对 1-3 区分别设

定为 277℃、282℃和 288℃。适配器保持在 288℃。熔融温度为 286℃。

将聚乙烯通过直径为 3.8 cm(1 1/2 英寸)、装配有三个加热区和两个适配器的 Killon 单螺旋挤出机(L/D=24/1)挤出，制备包括乙烯和辛烯-1 共聚物、具有密度为 0.920 且 190℃下的熔体指数(ASTM D-1238)为 1.0 gm/10min 的 LLDPE 层。将加热区 1-3 分别保持为 238℃、249℃和 260℃。适配器保持在 260℃。熔融温度为 256℃。

将增粘树脂通过 3.2 cm(1.26 英寸)、装配有四个加热区和两个适配器的 Killon 单螺旋挤出机挤出。将加热区 1-4 分别保持为 238℃、249℃、260℃和 266℃。适配器保持在 266℃。所产生的熔融温度为 263℃。

多层结构以 LLDPE/粘合层/卤聚物结构的形式共挤出，并在温度保持为 62°F(17℃)的压延辊上、继之以温度保持为约 80°F(27℃)的冷却辊上压延。

15 所得数据列于下表 1:

表 1

粘合剂	肖氏硬度值		马来酸酐改性的%	粘合强度 gm/in (gm/cm)	
	D 等级	A 等级		仅在 PCTFE 一侧粘贴	在两侧粘贴
对比例 1	21	76	<1%	81(32)	238(94)
对比例 2	21	75	<1%	182(72)	486(191)
3	20	72	2-4%	321(126)	561(221)

20 这些数据表明中间层的粘合性与“软质度”(D 等级和 A 等级的肖氏硬度值)和粘合层的马来酸酐改性程度有关。对软质的材料而言，由于 A 等级较好鉴别，因而肖氏硬度值均按 A 等级而不是按 D 等级报道。在这种情况下，与用具有低度(即，<1%)酐改性的“硬”粘合剂制备的薄膜相比，用具有 A 等级肖氏硬度小于 75(且 D 等级的肖氏硬度小于 25)的粘合层制备的薄膜在中间层的粘合性表现出显著的改

25

进。

实施例 2

用 ECTFE(另一种共聚物, 即, 50% 乙烯和 50% 三氟氯乙烯, 密度: 1.68 gm/cc, 熔点: 240°C Ausimont USA, Inc. 生产) 作为卤聚物并以实施例 1 中所述的对比粘合剂 (2) 和粘合剂 (3) 作为粘合层制备实施例 1 中所述的多组分薄膜。

所得数据列于表 2:

表 2

10

粘合剂	肖氏硬度 值 D 等级	肖氏硬度 值 A 等级	马来酸酐 改性的 %	粘合强度 gm/in (gm/cm)	
				仅在 PCTFE 一侧粘贴	在两侧粘贴
对比例 2	21	75	<1%	350 (138)	550 (217)
3	20	72	2-4%	400 (157)	>650 (>256)

15 这些数据也表明, 卤聚物中间层的粘合性与“软质度”(D 等级和 A 等级的肖氏硬度值) 和软质、改性聚合物粘合剂的马来酸酐改性程度有关。即, 软质改性粘合剂可显示出优良的粘合特性而与多组分结构中所用的卤聚物无关。因此, 中间层的粘合性与卤聚物无关, 而与粘合剂的类型有关。

实施例 3

20 为了说明粘合强度与软质度之间的关系, 用各种对比粘合剂制备实施例 1 中所述的多组分薄膜, 所有粘合剂具有的 D 等级肖氏硬度值均大于 25。用具有 D 等级肖氏硬度值为 40 的超低密度聚(乙烯) (“ULDPE”) 作为粘合层 (Flexomer DEFA 1373, 可从 Union Carbide 买到, 密度: 0.903, 维卡软化温度: 53°C (ASTM D-1525), 0.3-0.6 % 马来酸酐改性) 制备的薄膜显示出 190 gm/in (75 gm/cm) 的粘合强度 (在两侧粘贴) 和 75 gm/in (30 gm/cm) 的粘合强度 (仅在 PCTFE 一
25 侧粘贴)。用具有 D 等级肖氏硬度值为 46 的线型低密度聚乙烯 (“LLDPE”) 作为粘合层 (Admer NF500A, 可从 Mitsui Chemicals

America, Inc. 买到, 密度: 0.92 gm/in, 维卡软化温度: 86°C (ASTM D-1525), 马来酸酐改性小于 1%) 制备的薄膜显示出 150 gm/in (59 gm/cm) 的粘合强度 (在两侧粘贴) 和 50 gm/in (20 gm/cm) 的粘合强度 (仅在 PCTFE 一侧粘贴)。用具有 D 等级肖氏硬度值为 67 的聚丙烯

5 (“PP”) 作为粘合层 (Admer QF500A, 可从 Mitsui Chemicals America, Inc. 买到, 密度: 0.90 gm/cc, 维卡软化温度: 143°C (ASTM D-1525), 马来酸酐改性小于 1%) 制备的薄膜显示出 100 gm/in (39 gm/cm) 的粘合强度 (在两侧粘贴) 和 45 gm/in (18 gm/cm) 的粘合强度 (仅在 PCTFE 一侧粘贴)。具有由美国专利 5, 139, 878 中所述的 Blend

10 树脂 (“Blend”) 组成的、包括来自实施例 1 的 60% 对比增粘树脂 1 和 40% 乙基甲基丙烯酸酯共聚物 (EMAC 2202, 可从 Chevron Chemical Company 买到, 密度: 0.943, 丙烯酸甲酯含量: 21% (重量), 维卡软化温度 60°C (ASTM D-1525), 没有用马来酸酐改性, D 等级的肖氏硬度为 38), 且具有 D 等级肖氏硬度值为 28 的粘合层的薄膜显示出

15 220 gm/in (87 gm/cm) 的粘合强度 (在膜的两侧粘贴) 和 75 gm/in (30 gm/cm) 的粘合强度 (仅在 PCTFE 一侧粘贴)。具有包括乙烯乙酸乙烯酯 (美国专利 4, 677, 017 中所述的马来酸酐改性的乙酸乙烯酯) (“EVA”) (Bynel 3101, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company 买到, 乙酸乙烯酯含量约为 18%, 密度: 0.943 gm/cc, 维卡软化温

20 度: 650°C (ASTM D-1525), 马来酸酐改性小于 1%)、A 等级的肖氏硬度值为 90 和 D 等级的约为 33 的粘合层的薄膜显示出 190 gm/in (75 gm/cm) 的粘合强度 (在膜的两侧粘贴) 和 70 gm/in (28 gm/cm) 的粘合强度 (仅在 PCTFE 一侧粘贴)。表 3 概括了这些结果。

表 3

粘合层	肖氏硬度值	维卡软化温度 (ASTM D-1525)	马来酸酐 改性的%	粘合强度 gm/in (gm/cm)	
	A 或 D 等级			仅在 PCTFE 一侧粘贴	在两侧粘贴
ULDPE	D 等级为 40	53	<1%	75(30)	190(75)
LLDPE	D 等级为 46	86	<1%	50(20)	150(59)
PP	D 等级为 67	143	<1%	45(18)	100(39)
Blend	D 等级为 28	—	<1%	75(30)	220(87)
EVA	A 等级为 90 D 等级为 33	65	<1%	70(28)	190(75)

5 如同实施例 1 和 2 一样，这些数据表明，中间层的粘合性与“软质度”（肖氏硬度）和改性粘合层的酐改性程度有关。更具体而言，具有 D 等级肖氏硬度值大于 25 和低度马来酸酐改性（即，<1%）的改性粘合剂显示出低的粘合强度，即，小于 220 gm/in (87 gm/cm)（在

10 两侧粘贴），该粘合强度对于实际应用往往是不够的。经过对比，来自实施例 1 和 2、具有 D 等级肖氏硬度值小于 25 和 A 等级为 75 且具有大于 1% 马来酸酐改性的粘合剂 (3) 显示出极好的粘合强度。因此，与其“较硬”的对应物相比，该软质改性粘合剂明显地表现出优良的中间层粘合性。

15 虽然不希望受特定理论的限制，但是可以认为卤聚物表面上的带负电的卤化物与水解酐的酸性之间的酸碱相互作用，使这些软质改性的聚合物成为良好的粘合剂。