



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107001758 A

(43)申请公布日 2017. 08. 01

(21)申请号 201580066964.9

(22)申请日 2015.12.04

(30)优先权数据

14/563025 2014.12.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/063890 2015.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/094213 EN 2016.06.16

(71)申请人 首诺公司

地址 美国密苏里州

(72)发明人 A.卡拉吉亚尼斯 M.L.什罗塞克

Y.法霍迪

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08L 29/14(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

B32B 17/10(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

B32B 27/22(2006.01)

B32B 27/08(2006.01)

B29C 47/00(2006.01)

C03C 27/12(2006.01)

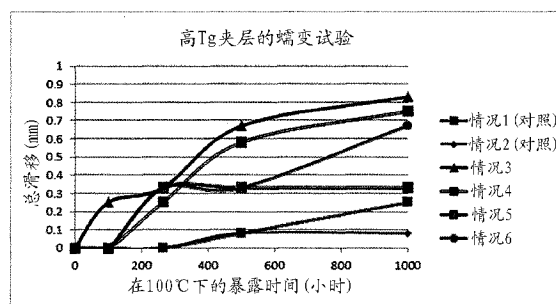
权利要求书5页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

高Tg的整体聚(乙烯醇缩醛)片材

(57)摘要

针对具有至少50℃的高Tg和如由其高熔体流动指数所示的可接受的速率下的高模量的整体聚(乙烯醇缩醛)片材和玻璃面板提供了聚(乙烯醇缩醛)如聚乙烯醇缩丁醛、树脂制剂、挤出聚(乙烯醇缩醛)树脂的方法、以及相关材料和产品。能够通过在使用不超过160,000的低分子量树脂的同时降低增塑剂的量来获得具有高熔体流动指数和高Tg的热塑性树脂。用这些整体夹层片材制造的制品可以用于在户外温度下需要良好的模量的应用中。



1. 整体夹层组合物,其包含:

(A) 聚(乙烯醇缩醛)树脂,其以基于组合物的重量计至少60 wt.%的量;和

(B) 增塑剂,其以至少5份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂的量;

其中夹层组合物具有至少46℃的玻璃化转变温度(Tg)和在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.65克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中组合物具有至少50℃的玻璃化转变温度(Tg)。

3. 如权利要求2所述的组合物,其中组合物具有至少55℃的玻璃化转变温度(Tg)。

4. 如权利要求3所述的组合物,其中组合物具有至少60℃的玻璃化转变温度(Tg)。

5. 如权利要求4所述的组合物,其中组合物具有至少65℃的玻璃化转变温度(Tg)。

6. 如权利要求1所述的组合物,其中组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.9克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

7. 如权利要求3所述的组合物,其中组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少1.2克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

8. 如权利要求3所述的组合物,其中组合物含有至少80 wt.%的聚(乙烯醇缩醛)树脂。

9. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过150,000。

10. 如权利要求7所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过140,000。

11. 如权利要求8所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过130,000。

12. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过110,000。

13. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)为45,000至130,000。

14. 如权利要求1所述的组合物,其中增塑剂的量为至少5份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂。

15. 如权利要求11所述的组合物,其中增塑剂的量为至少8份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂。

16. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过140,000,且增塑剂的量为至少8份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂,并且组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.7克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

17. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过140,000,并且增塑剂的量为约8至20份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂。

18. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过150,000,增塑剂的量为5至20份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂,组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.7克/10分钟的熔体流动指数(MFI),并且聚(乙烯醇缩醛)树脂包含聚(乙烯醇缩丁醛)单元。

19. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂具有6 wt.%至35 wt.%的羟基含量。

20. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂具有不多于120厘泊的溶液粘度。

21. 如权利要求1所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)具有基于聚(乙烯醇缩醛)的重量计至少60 wt%且最多90 wt.%的乙烯醇缩丁醛基团含量。

22. 如权利要求1所述的组合物,其中增塑剂的量为至少5份且最多30份每百份聚(乙烯醇缩醛)。

23. 如权利要求1所述的组合物,其中增塑剂的量为最多20份每百份聚(乙烯醇缩醛),并且具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.7克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

24. 如权利要求23所述的组合物,其中增塑剂的量为最多18份每百份聚(乙烯醇缩醛),并且具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少2克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

25. 如权利要求17所述的组合物,其中组合物包含整体夹层片材。

26. 如权利要求25所述的组合物,其中片材具有至少5 mils的厚度。

27. 如权利要求25所述的组合物,其中片材具有40℃下至少400,000,000帕斯卡的模量E'。

28. 如权利要求25所述的方法,其中片材具有50℃下至少10,000,000帕斯卡的模量E'。

29. 如权利要求25所述的组合物,其中片材层压于下述之间:

- (A) 一个玻璃层和一个聚合物膜,并且其中聚合物膜不是聚(乙烯醇缩醛)树脂;或
- (B) 两个玻璃层。

30. 如权利要求29所述的组合物,其中片材具有至少5 mils的厚度。

31. 整体夹层组合物,其包含:

- (A) 聚(乙烯醇缩醛)树脂,其具有160,000或更低的重均分子量(M_w);和
- (B) 增塑剂,其以至少5份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂的量;

其中夹层组合物具有至少46.0℃的玻璃化转变温度(T_g)。

32. 如权利要求31所述的组合物,其中组合物具有至少50℃的玻璃化转变温度(T_g)。

33. 如权利要求31所述的组合物,其中组合物具有至少55℃的玻璃化转变温度(T_g)。

34. 如权利要求31所述的组合物,其中组合物具有至少60℃的玻璃化转变温度(T_g)。

35. 如权利要求31所述的组合物,其中组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.65克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

36. 如权利要求35所述的组合物,其中组合物具有在190℃下且在2.16 kg的负载下测量时至少1克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

37. 如权利要求35所述的组合物,其中组合物含有至少70 wt.%的聚(乙烯醇缩醛)树脂。

38. 如权利要求31所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过150,000。

39. 如权利要求38所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过130,000。

40. 如权利要求31所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过110,000。

41. 如权利要求31所述的组合物,其中增塑剂的量为5至23份每百份聚(乙烯醇缩醛)树

脂。

42. 如权利要求41所述的组合物,其中增塑剂的量为8至少于20份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂。

43. 如权利要求31所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过140,000,增塑剂的量为2至18份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂,聚(乙烯醇缩醛)树脂包含聚乙烯醇缩丁醛单元,并且聚(乙烯醇缩醛)树脂的量基于组合物的重量计为至少80 wt%。

44. 如权利要求31所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过150,000,增塑剂的量为5至18份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂,在190°C下且在2.16 kg的负载下测量时的熔体流动指数(MFI)为至少0.65克/10分钟,并且聚(乙烯醇缩醛)树脂包含聚乙烯醇缩丁醛单元。

45. 如权利要求44所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂具有14 wt.%至23 wt.%的羟基含量。

46. 如权利要求31所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂包含聚乙烯醇缩丁醛单元,并且组合物具有不大于100厘泊的溶液粘度。

47. 如权利要求31所述的组合物,其中聚(乙烯醇缩醛)具有基于聚(乙烯醇缩醛)树脂的重量计至少60 wt%且最多90 wt.%的乙烯醇缩丁醛基团含量。

48. 如权利要求31所述的组合物,其中增塑剂的量为最多18份每百份聚(乙烯醇缩丁醛)树脂,并且组合物具有在190°C下和2.16 kg的负载下测量时至少0.7克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

49. 如权利要求31所述的组合物,其中组合物包含整体夹层片材。

50. 如权利要求49所述的组合物,其中片材具有至少5 mils的厚度。

51. 如权利要求49所述的组合物,其中片材层压于下述之间:

- (A) 一个玻璃层和一个聚合物膜,并且其中聚合物膜不是聚(乙烯醇缩醛)树脂;或
- (B) 两个玻璃层。

52. 如权利要求51所述的组合物,其中片材具有至少5 mils的厚度。

53. 用于制造包含聚(乙烯醇缩醛)(聚(乙烯醇缩醛))的整体夹层片材的方法,所述方法包括:

(i) 提供挤出系统,其包括模具和具有筒的挤出机;

(ii) 将聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂进料至筒中,并使熔融的包含聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂的热塑性组合物通过挤出机和模具,从而生产挤出片材,其中熔融热塑性树脂的熔体流动指数(MFI)在2.16千克的负载下在190°C下测量时为至少0.65 g/10分钟;和

(iii) 冷却片材,从而生产具有至少46.0°C的玻璃化转变温度(T_g)的整体夹层片材。

54. 如权利要求53所述的方法,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过150,000。

55. 如权利要求54所述的方法,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过140,000。

56. 如权利要求55所述的方法,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过130,000。

57. 如权利要求56所述的方法,其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量 M_w 不超过110,

000。

58. 如权利要求53所述的方法, 其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不超过160,000, 并且增塑剂的量为5至20份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂。

59. 如权利要求58所述的方法, 其中整体夹层片材的 T_g 为至少55℃。

60. 如权利要求53所述的方法, 其中热塑性组合物的熔体流动指数(MFI)在2.16千克的负载下在190℃下测量时为至少0.7克/10分钟。

61. 如权利要求53所述的方法, 其中聚(乙烯醇缩醛)树脂具有基于聚(乙烯醇缩醛)树脂的重量计至少60 wt.%的乙烯醇缩丁醛含量。

62. 如权利要求61所述的方法, 其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的量基于热塑性组合物的重量计为至少70 wt.%。

63. 如权利要求53所述的方法, 其中使热塑性组合物达到至少150℃且不超过240℃的温度。

64. 如权利要求53所述的方法, 其中增塑剂的量为5 phr至20 phr, 热塑性组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.7克/10分钟的熔体流动指数(MFI), 并且模具入口处的热塑性树脂的温度不超过240℃。

65. 如权利要求53所述的方法, 其中片材的厚度为至少5 mils。

66. 如权利要求65所述的方法, 其中片材的厚度为至少5 mils。

67. 如权利要求53所述的方法, 其中片材具有40℃下至少400,000,000帕斯卡的模量 E' 。

68. 如权利要求53所述的方法, 其中片材具有50℃下至少10,000,000帕斯卡的模量 E' 。

69. 如权利要求53所述的方法, 其中热塑性组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少1克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

70. 如权利要求53所述的方法, 其中热塑性组合物具有在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少1.2克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

71. 玻璃面板, 其包括:

(A) 第一玻璃层;

(B) 整体夹层片材; 和

(C) 第二玻璃层;

其中将整体夹层片材布置在玻璃层之间, 整体夹层片材包含具有不大于160,000的重均分子量(M_w)的聚(乙烯醇缩醛)树脂和以5至23 wt.%的量的增塑剂, 片材具有至少50℃的玻璃化转变温度(T_g)。

72. 如权利要求71所述的玻璃面板, 其中片材具有40℃下至少600,000,000帕斯卡的模量 E' 。

73. 如权利要求71所述的玻璃面板, 其中片材具有50℃下至少40,000,000帕斯卡的模量 E' 。

74. 如权利要求71所述的玻璃面板, 其中聚(乙烯醇缩醛)树脂的重均分子量(M_w)不大于140,000。

75. 如权利要求71所述的玻璃面板, 其中片材的玻璃化转变温度(T_g)为至少52℃。

76. 如权利要求71所述的玻璃面板, 其中在100℃下1000小时测量时, 所述面板表现出

不多于1 mm的耐蠕变性。

77. 如权利要求76所述的玻璃面板,其中蠕变为不多于0.5 mm。

78. 如权利要求77所述的玻璃面板,其中蠕变为不多于0.2 mm。

高T_g的整体聚(乙烯醇缩醛)片材

[0001] 1. 发明领域

本发明涉及聚(乙烯醇缩醛)片材,并更特别涉及具有高玻璃化转变温度的能够在合理的加工条件下挤出的整体聚(乙烯醇缩醛)片材。具有较高玻璃化转变温度(“T_g”)的聚(乙烯醇缩醛)片材可以在更严格的经历较高环境温度条件的结构性应用中用作层压玻璃的夹层。

[0002] 2. 发明背景

通常而言,层压多层玻璃面板是指包含夹在两片玻璃之间的聚合物片材或夹层的层压体。层压多层玻璃面板通常被利用于建筑窗户应用、机动车、飞机、火车和其他输送人和货物的方式的窗户、和光伏太阳能面板中。前两个应用常规是指层压安全玻璃。层压安全玻璃中的夹层的主要功能是吸收由施加于玻璃的冲击或力所产生的能量,即使在施加力并且玻璃破碎时也保持玻璃层粘结,并且防止玻璃破碎成锋利的碎片。此外,夹层通常赋予玻璃极高的隔音等级、降低UV和/或IR光透射、并且增强相关玻璃的美学吸引力。关于光伏应用,夹层的主要功能是封装用于在商业和住宅应用中生成并供应电力的光伏太阳能面板。

[0003] 夹层通常通过下述方式生产:将聚合物树脂如聚(乙烯醇缩醛)与一种或多种增塑剂混合,并通过本领域技术人员公知的任意可应用的工艺或方法(包括但不限于挤出)将混合物熔融共混或熔融加工成片材。出于多种其他目的,可以任选地添加其他额外的添加剂。在形成夹层片材之后,通常将其收集并轧制以用于运输或储存,并在其后如下所述地用于多层玻璃面板。具有适当尺寸和厚度的夹层片材有时被切割、堆叠、并以这样的堆叠进行运输,以在其后用于多层玻璃面板。

[0004] 下述提供了简要的方式说明,其中,多层玻璃面板通常与夹层结合生产。首先,将整体或者包含多个共挤出或预层压的层(“多层夹层”)的至少一个夹层片材放置于两个基材如玻璃面板之间,并且将任何多余的夹层从边缘处修整,生成组合件。常见的是,将多个整体夹层片材置于两个基材之内,从而生成具有多个整体夹层的多层玻璃面板。还常见的是,将包含多个共挤出或预层压的层的多层夹层片材、或者与整体夹层片材组合的多层夹层片材置于两个基材之内,从而生成具有多层夹层的多层玻璃面板。然后,通过本领域技术人员公知的可应用的工艺或方法,例如通过轧辊、真空袋、真空环、真空层压机、或其他脱气机械装置从组合件中移除空气。此外,通过本领域普通技术人员公知的任意方法将夹层部分加压粘结于基材上。在最后步骤中,为了形成最终的统一结构,通过本领域普通技术人员公知的高温 and 高压层压工艺如但不限于高温蒸汽处理来使这种初步粘结变得更加永久。

[0005] 对于建筑空间中的应用而言可商购结构性聚(乙烯醇缩醛)夹层Saflex™ DG41(具有约170,000的重均分子量(“M_w”)的聚(乙烯醇缩丁醛)聚合物(“DG41”))。尽管DG41的玻璃化转变温度(“T_g”)适合于许多建筑应用(~46℃),但期望的是提高夹层的T_g从而利用其可以在建筑空间中获得全方位的应用。较高T_g产品是期望的,这是由于它们可以适合于暴露在持续较高温度下的更严格的建筑应用,特别是在较高环境温度下需要高模量的那些。

[0006] 一个用于增加聚(乙烯醇缩醛)夹层的T_g的方法是减少聚(乙烯醇缩醛)树脂中的

增塑剂的量。但是,减少增塑剂的量降低了聚合物组合物的流动性,导致加工相当困难。与其他更高度增塑的聚(乙烯醇缩醛)夹层相比,DG41由于其较低水平的增塑剂水平(约20份增塑剂每100份树脂)而已经难以在挤出中进行加工。DG41的低增塑剂水平降低了其流动性,导致熔体流动性的降低,并且表现为挤出机头部或熔体泵至模板的背面之间的大的压降,相应的挤出机输出或容量方面的降低。尽管DG41的加工困难,但其仍保持为可接受的水平。但是,尝试通过进一步降低增塑剂的量来增加聚(乙烯醇缩醛)夹层的T_g可能会降低聚合物组合物的流动性,使得其加工变得不可接受。

[0007] 增加增塑剂水平有助于改进聚合物流动性,由此促进在挤出机中的加工,这表现为挤出机头部或熔体泵至模具的背面之间的较低压力。但是,增加的增塑剂水平还降低了夹层的T_g。

[0008] 期望的是,提供具有增强的T_g并具有合适的流动性两者的聚(乙烯醇缩醛)热塑性树脂。T_g方面的增加不能仅通过降低增塑剂的量来实现,如已经提及地,这是由于加工条件会遭受大的压降而导致输出容量方面的损失。

[0009] 3. 发明内容

本发明人已发现具有增加的T_g和可接受的流动性两者的聚(乙烯醇缩醛)夹层组合物,由此使得其可以以合理的速率通过挤出机进行加工。

[0010] 现提供组合物,其包含:

(A) 聚(乙烯醇缩醛)树脂,其以基于组合物的重量计至少60 wt.%的量;和

(B) 增塑剂,其以至少5份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂的量;

其中,夹层组合物具有至少46.0°C的玻璃化转变温度(T_g)和在2.16千克的负载下在190°C下测量时至少0.65克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

[0011] 还提供组合物,其包含:

(A) 聚(乙烯醇缩醛) (“聚(乙烯醇缩醛)”) 树脂,其具有160,000或更低的重均分子量(M_w);和

(B) 增塑剂,其以至少5份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂的量;

其中,夹层组合物具有至少46.0°C的玻璃化转变温度(T_g)。

[0012] 在各种情况中,组合物期望为整体夹层片材。

[0013] 还进一步提供用于制造包含聚(乙烯醇缩醛)的整体夹层片材的方法,所述方法包括:

(i) 提供挤出系统,其包括模具和具有筒的挤出机;

(ii) 将聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂进料至筒中,并使熔融的包含聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂的热塑性组合物通过挤出机和模具,从而生产挤出片材,其中,熔融热塑性树脂的熔体流动指数(MFI)在2.16 kg的负载下在190°C下测量时为至少0.65 g/10 min;和

(iii) 冷却片材,从而生产具有至少46.0°C的玻璃化转变温度(T_g)的整体夹层片材。

[0014] 4. 附图说明

图1是示出对于多种具有不同的玻璃化转变温度(T_g)值的聚(乙烯醇缩醛)树脂的如通过模量确定的刚度的图。

[0015] 图2是挤出系统的图。

[0016] 图3是实施例1至6的抗蠕变性的图示说明。

[0017] 5. 具体实施方式

术语“片材”、“整体片材”或“整体夹层”是由本发明的热塑性组合物形成的单个统一的层或片材。如果需要,整体夹层或片材可以含有两种或多种不同类型的聚合物的组合。

[0018] 现提供组合物,其包含:

(A) 聚(乙烯醇缩醛)树脂,其以基于组合物的重量计至少60 wt.%的量;和

(B) 增塑剂,其以至少5份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂的量;

其中,夹层组合物具有至少46.0℃的玻璃化转变温度(Tg)和在2.16千克的负载下在190℃下测量时至少0.65克/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

[0019] 还提供组合物,其包含:

(A) 聚(乙烯醇缩醛) (“聚(乙烯醇缩醛)”) 树脂,其具有160,000或更低的重均分子量(Mw);和

(B) 增塑剂,其以至少5份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂的量;

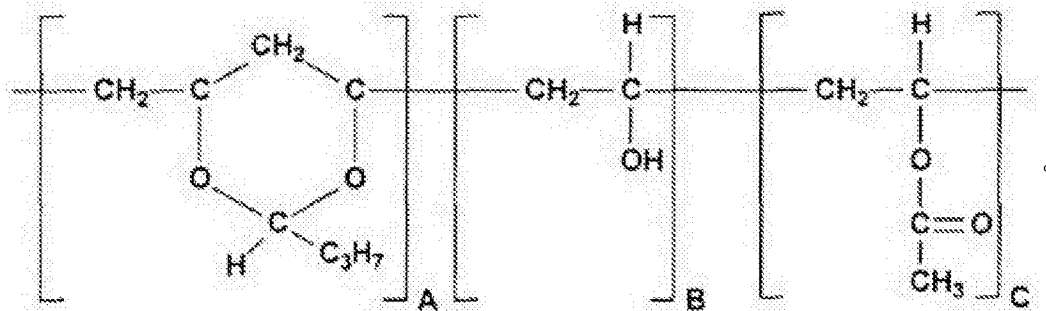
其中,夹层组合物具有至少46.0℃的玻璃化转变温度(Tg)。

[0020] 组合物包含聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂。各自将更详细地描述。

[0021] 聚(乙烯醇缩醛)树脂为热塑性树脂。其制造方法不受限制。其可以通过公知的水性或者溶剂缩醛化法来制造,例如通过使聚(乙烯醇)PVOH与醛如丁醛在酸催化剂的存在下反应,接着通过进行分离、稳定化和树脂的干燥来制造。这样的缩醛化方法例如在美国专利号2,282,057和2,282,026、以及Encyclopedia of Polymer Science & Technology中的Vinyl Acetal Polymers,第三版,卷8,第381-399页(2003)中公开,其全部公开内容通过引用并入本文。

[0022] 聚(乙烯醇缩醛)树脂典型具有残留羟基含量、酯含量、和缩醛含量。如在本文中使用的,残留羟基含量(被计算为PVOH)是指具有残留在聚合物链上的羟基的部分的重量百分比。例如,聚(乙烯醇缩醛)可以通过下述方式制造:将聚(乙酸乙烯酯)水解为PVOH,然后使PVOH与醛如丁醛、丙醛等(期望为丁醛)反应,从而制造具有重复的乙烯醇缩丁醛单元的聚合物。在水解聚(乙酸乙烯酯)的工艺中,通常并非所有的乙酸酯侧基被转化为羟基。进一步,与丁醛的反应通常将不会导致所有的PVOH上的羟基被转化为缩醛基团。其结果是,在任何成品的聚(乙烯醇缩丁醛) (“PVB”) 中,典型将存在残留酯基如乙酸酯基团(作为乙酸乙烯酯基团)和残留羟基(作为乙烯基羟基)作为聚合物链上的侧基,以及缩醛(例如缩丁醛)基团(作为乙烯醇缩醛基团)。如在本文中使用的,残留羟基含量基于重量百分比根据ASTM 1396来测量。

[0023] 将聚乙烯醇缩丁醛结构的一个实例用于进一步说明重量百分比如何基于键合相关侧基的部分单元:



[0024] 采用上述聚乙烯醇缩丁醛的结构,缩丁醛或缩醛含量基于聚合物中单元A的重量百分比,并且OH含量基于聚合物中单元B(聚乙烯基OH部分或PVOH)的重量百分比,并且乙酸酯或酯含量基于聚合物中单元C的重量百分比。

[0025] 要注意的是,对于给定类型的增塑剂,增塑剂在聚合物中的相容性很大程度上取决于聚合物的羟基含量。具有较大残留羟基含量的聚合物通常与降低的增塑剂相容性或容量有关,这通常是由于增塑剂的疏水性与存在于聚合物链上的较少亲水基团更相容。相反,具有较低残留羟基含量的聚合物通常将导致增加的增塑剂相容性或容量。通常,该聚合物的残留羟基含量与增塑剂相容性/容量之间的相关性可以被操作或利用以允许向聚合物树脂添加适当量的增塑剂,并且稳定地保持多个夹层之间的增塑剂含量的差。

[0026] 用于制造组合物的聚(乙烯醇缩醛)树脂的羟基含量没有特别限定,但合适的量为至少约6、或至少约8、或至少约10、或至少约11、或至少约12、或至少约13、或至少约14、或至少约15、或至少约16、或至少约17、并且在一些情况中为最多约35 wt.% PVOH。例如,合适的计算为PVOH的重量百分比(wt.%)羟基范围包括约6至35、或6至30、或6至25、或6至23、或6至20、或6至18、或6至17、或6至16、或6至15、或7至35、或7至30、或7至25、或7至23、或7至20、或7至18、或7至17、或7至16、或7至15、或8至35、或8至30、或8至25、或8至23、或8至20、或8至18、或8至17、或8至16、或8至15、或9至35、或9至30、或9至25、或9至23、或9至20、或9至18、或9至17、或9至16、或9至15、或10至35、或10至30、或10至25、或10至23、或10至20、或10至18、或10至17、或10至16、或10至15、或11至35、或11至30、或11至25、或11至23、或11至20、或11至18、或11至17、或11至16、或11至15、或12至35、或12至30、或12至25、或12至23、或12至20、或12至18、或12至17、或12至16、或12至15、或13至35、或13至30、或13至25、或13至23、或13至20、或13至18、或13至17、或13至16、或13至15、或14至35、或14至30、或14至25、或14至23、或14至20、或14至18、或14至17、或14至16、或14至15、或15至35、或15至30、或15至25、或15至23、或15至20、或15至18、或15至17、或15至16、或16至35、或16至30、或16至25、或16至23、或16至20、或16至18、或16至17、或17至35、或17至30、或17至25、或17至23、或17至20、或17至18。如果需要,选择的羟基数可以处于范围的下端。通常,具有较低羟基数的聚(乙烯醇缩醛)聚合物具有吸收更多增塑剂并且更高效地将其吸收的能力。

[0027] 用于制造整体夹层组合物或片材的聚(乙烯醇缩醛)树脂还可以包含20 wt.%或更低、或17 wt.%或更低、或15 wt.%或更低的残留酯基,包括13 wt.%或更低、或11 wt.%或更低、或9 wt.%或更低、或7 wt.%或更低、或5 wt.%或更低、或4 wt.%或更低的残留酯基,其被计算为聚乙烯基酯如乙酸酯,其中余量为缩醛,优选为缩丁醛,但任选以少量包括其他缩醛基团,例如缩2-乙基己醛基团(参见例如美国专利号5,137,954,其全部公开内容通过引用并入本文)。合适的以wt.%计的残留酯基的范围包括0至20、或0至17、或0至15、或0至13、或0至11、或0至9、或0至7、或0至5、或0至4、或0至20、或0至17、或0至15、或0至13、或0至11、或0至9、或0至7、或0至5、或0至4、或1至20、或1至17、或1至15、或1至13、或1至11、或1至9、或1至7、或1至5、或1至4、或1至20、或1至17、或1至15、或1至13、或1至11、或1至9、或1至7、或1至5、或1至4、或2至20、或2至17、或2至15、或2至13、或2至11、或2至9、或2至7、或2至5、或2至4、或3至20、或3至17、或3至15、或3至13、或3至11、或3至9、或3至7、或3至5、或3至4、或3至20、或3至17、或3至15、或3至13、或3至11、或3至9、或3至7、或3至5、或3至4、或4至20、或4至17、或4至15、或4至13、或4至11、或4至9、或4至7、或4至5、或6至20、或6至17、或6至15、或6至13、或6

至11、或6至9。与残留羟基测量一样,残留酯基(例如乙酸酯)的重量百分比基于聚合物骨架中其上连接有乙酸酯基团(包括侧基乙酸酯基团)的部分。

[0028] 本发明中使用的聚(乙烯醇缩醛)树脂还可以具有至少50 wt. %、或至少55 wt. %、或至少60 wt. %、或至少65 wt. %、或至少70 wt. %、或至少75 wt. %、或至少80 wt. %、或至少85 wt. %、或至少90 wt. %、并且在各种情况中最多94 wt. %的缩醛含量。合适的范围包括50至94、或50至93、或50至92、或50至91、或50至90、或50至89、或50至88、或50至86、或50至85、或55至94、或55至93、或55至92、或55至91、或55至90、或55至89、或55至88、或55至86、或55至85、或60至94、或60至93、或60至92、或60至91、或60至90、或60至89、或60至88、或60至86、或60至85、或65至94、或65至93、或65至92、或65至91、或65至90、或65至89、或65至88、或65至86、或65至85、或70至94、或70至93、或70至92、或70至91、或70至90、或70至89、或70至88、或70至86、或70至85、或75至94、或75至93、或75至92、或75至91、或75至90、或75至89、或75至88、或75至86、或75至85、80至94、或80至93、或80至92、或80至91、或80至90、或89至89、或80至88、或80至86、或80至85、85至94、或85至93、或85至92、或85至91、或85至90、或85至89、或85至88、或85至86、或90至94、或90至93、或90至92。

[0029] OH、酯和缩醛范围的组合没有特别限制。一些范围组合可以为对应于下述表1中的复选框的那些。

表1

OH wt. %	酯 wt. %													
	0- 20	1- 20	2- 17	2- 15	2- 13	2-8	2-6	3- 20	3- 15	3-11	3-9	4- 20	4- 17	4- 15
6-25	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
7-25	X	X		X		X	X				X	X	X	X
8-25	X	X		X							X		X	X
9-25	X	X		X										
10-25	X	X		X										
6-23		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8-23		X		X							x		X	X
9-23		X		X										
6-20		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8-20		X		X							x		X	X
9-20		X		X										
10-20		X		X										
6-18		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
9-18		X		X										
10-18		X		X										
6-15		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8-15		X		X							X		X	X
10-15		X		X										
缩醛	50-	65-	70-	70-	90-	70-	75-	65-	70-	75-	65-	75-	70-	75-
Wt. %	94	89	92	88	92	91	91	91	91	91	89	89	88	88

[0030] 缩醛基团可以为乙烯醇缩丙醛基团、乙烯醇缩丁醛基团等,并且期望为乙烯醇缩丁醛基团。

[0031] 用于典型的工业聚(乙烯醇缩醛)整体夹层的常规聚(乙烯醇缩醛)树脂通常具有大于约180,000,优选约185,000至约250,000道尔顿的重均分子量(M_w),其如通过使用Cotts和Ouano的小角激光散射的尺寸排阻色谱(SEC/LALLS)法在四氢呋喃中测量。但是,已发现有益的是使用具有160,000或更低、或155,000或更低、或150,000或更低、或145,000或更低、或140,000或更低、或135,000或更低、或130,000或更低、或125,000或更低、或120,000或更低、或115,000或更低、或110,000或更低、或105,000或更低、或100,000或更低、或95,000或更低、或90,000或更低、或85,000或更低、或80,000或更低、并且在各种情况中为至少45,000、或至少50,000的 M_w 的聚(乙烯醇缩醛)树脂。术语“分子量”表示重均分子量(M_w)。如在本文中陈述的用于确定分子量的方法包括使用六氟异丙醇作为流动相(0.8 mL/分钟)。各样品通过称量大约20毫克的树脂至25 mL烧瓶中、并添加10 mL的流动相来制备。然后将烧瓶放置于自动振荡装置中直至聚合物完全溶解。使用三检测器系统来实施分析,其包括Viscotek GPCmax(带有自动进样器、泵、和脱气装置)、Viscotek三重检测器TDA302

(RALL/LALLS,粘度计,和DRI组合)、以及柱式烘箱(可商购自Malvern Instruments, Malvern,UK)。分离通过保持在45℃下的包括类型I-MB(一个低范围和两个高范围分子量)的三个Viscotek混合床柱来进行。使用具有已报道的93.458的分子量、0.615的特性粘度和0.1875的差示折射率(dn/dc)值的窄聚(甲基丙烯酸甲酯)标准物(可商购自Viscotek)来校准完整的检测器设置。流动相的折射率为1.2649,并且对于PVB使用0.189的dn/dc值。对于数据计算,使用Viscotek Omnisec 4.7.0软件(可商购自Malvern Instruments)。

[0032] 可以在本发明中使用的较低分子量聚(乙烯醇缩醛)树脂允许减少增塑剂的量(其将增加聚(乙烯醇缩醛)树脂的Tg),同时保持等同或更低的挤出压力。通过降低所使用的增塑剂的量,还可以增加E' (储能)模量。仅降低增塑剂的量来增加常规分子量聚(乙烯醇缩醛)树脂的Tg导致树脂难以加工。尽管在等同增塑剂负载下聚(乙烯醇缩醛)树脂的分子量和Tg可能不一定相关,但已发现,降低聚(乙烯醇缩醛)树脂的分子量并降低增塑剂的量允许充分地加工具有高Tg值的热塑性树脂,同时还提供增加的E'模量。因此,已发现针对高Tg应用而言期望采用较低分子量的聚(乙烯醇缩醛)树脂。

[0033] 合适的M_w范围的实例包括45,000至160,000、或45,000至155,000、或45,000至150,000、或45,000至145,000、或45,000至140,000、或45,000至135,000、或45,000至130,000、或45,000至125,000、或45,000至120,000、或45,000至115,000、或45,000至110,000、或45,000至105,000、或45,000至100,000、或45,000至95,000、或45,000至90,000、50,000至160,000、或50,000至155,000、或50,000至150,000、或50,000至145,000、或50,000至140,000、或50,000至135,000、或50,000至130,000、或50,000至125,000、或50,000至120,000、或50,000至115,000、或50,000至110,000、或50,000至105,000、或50,000至100,000、或50,000至95,000、或50,000至90,000、或60,000至160,000、或60,000至155,000、或60,000至150,000、或60,000至145,000、或60,000至140,000、或60,000至135,000、或60,000至130,000、或60,000至125,000、或60,000至120,000、或60,000至115,000、或60,000至110,000、或60,000至105,000、或60,000至100,000、或60,000至95,000、或60,000至90,000、70,000至160,000、或70,000至155,000、或70,000至150,000、或70,000至145,000、或70,000至140,000、或70,000至135,000、或70,000至130,000、或70,000至125,000、或70,000至120,000、或70,000至115,000、或70,000至110,000、或70,000至105,000、或70,000至100,000、或70,000至95,000、或70,000至90,000、80,000至160,000、或80,000至155,000、或80,000至150,000、或80,000至145,000、或80,000至140,000、或80,000至135,000、或80,000至130,000、或80,000至125,000、或80,000至120,000、或80,000至115,000、或80,000至110,000、或80,000至105,000、或80,000至100,000、或80,000至95,000、或80,000至90,000、90,000至160,000、或90,000至155,000、或90,000至150,000、或90,000至145,000、或90,000至140,000、或90,000至135,000、或90,000至130,000、或90,000至125,000、或90,000至120,000、或90,000至115,000、或90,000至110,000、或90,000至105,000、或90,000至100,000、或100,000至160,000、或100,000至155,000、或100,000至150,000、或100,000至145,000、或100,000至140,000、或100,000至135,000、或105,000至160,000、或105,000至155,000、或105,000至150,000、或105,000至105,000、或105,000至140,000、或105,000至135,000、或105,000至130,000、110,000至160,000、或110,000至155,000、或110,000至150,000、或110,000至145,000、或110,000至140,000、或110,000至135,000、或110,000至130,000。

[0034] 本发明的组合物主要为聚(乙烯醇缩醛)类型的组合物。在这方面,本发明的组合物以至少60 wt.%,或至少65 wt.%,或至少70 wt.%,或至少75 wt.%,或至少80 wt.%,或至少85 wt.%,或至少90 wt.%,或至少95 wt.%,并且在各种情况中最多98 wt.%的量含有聚(乙烯醇缩醛)。在各种情况中,聚(乙烯醇缩醛)树脂期望为聚乙烯醇缩丁醛树脂。

[0035] 本发明的组合物还包含至少一种增塑剂。增塑剂通过下述方式起作用:将其自身嵌入聚合物链之间,将它们隔开(增加“自由体积”)并由此显著降低聚合物树脂的玻璃化转变温度(Tg)(典型以0.5至4°C/phr),使得材料更软并更加可流动。在这方面,可以调节夹层中的增塑剂的量从而影响玻璃化转变温度值。玻璃化转变温度是标识从夹层的玻璃态转变为弹性态的温度。通常,更高的增塑剂负载量将导致更低的Tg。常规的先前利用的整体夹层通常具有对于声学(降噪)夹层而言约0°C直至对于飓风、结构性、和航空器夹层应用而言46°C的Tg,其中处于Tg范围的上端处难以加工。夹层的玻璃化转变温度也与夹层的硬挺度相关:玻璃化转变温度越高,夹层越硬。通常,具有30°C或更高的玻璃化转变温度的夹层增加了层压玻璃强度和扭转刚度。另一方面,较软的夹层(通常特征在于具有低于30°C的玻璃化转变温度的夹层)有助于声音阻尼效应(即声学特征)。

[0036] 本发明的夹层有利地具有至少46°C、或至少46.5°C、或至少47°C、或至少50.0°C、或至少51°C、或至少52°C、或至少53°C、或至少54°C、或至少55°C、或至少56°C、或至少57°C、或至少58°C、或至少59°C、或至少60°C的Tg。上限没有特别限制。其可以最多为80°C、或最多75°C、或最多70°C、或最多65°C。合适的范围包括46°C-80°C、或46°C-78°C、或46°C-75°C、或46°C-73°C、或46°C-70°C、或46°C-68°C、或46°C-65°C、或46°C-63°C、或46.5°C-80°C、或46.5°C-78°C、或46.5°C-75°C、或46.5°C-73°C、或46.5°C-70°C、或46.5°C-68°C、或46.5°C-65°C、或46.5°C-63°C、或47°C-80°C、或47°C-78°C、或47°C-75°C、或47°C-73°C、或47°C-70°C、或47°C-68°C、或47°C-65°C、或47°C-63°C、或50°C-80°C、或50°C-78°C、或50°C-75°C、或50°C-73°C、或50°C-70°C、或50°C-68°C、或50°C-65°C、或50°C-63°C、51°C-80°C、或51°C-78°C、或51°C-75°C、或51°C-73°C、或51°C-70°C、或51°C-68°C、或51°C-65°C、或51°C-63°C、53°C-80°C、或53°C-78°C、或53°C-75°C、或53°C-73°C、或53°C-70°C、或53°C-68°C、或53°C-65°C、或53°C-63°C、55°C-80°C、或55°C-78°C、或55°C-75°C、或55°C-73°C、或55°C-70°C、或55°C-68°C、或55°C-65°C、或55°C-63°C、57°C-80°C、或57°C-78°C、或57°C-75°C、或57°C-73°C、或57°C-70°C、或57°C-68°C、或57°C-65°C、或57°C-63°C。

[0037] 玻璃化转变温度(Tg)通过使用下述程序的流变动态分析来确定。将聚(乙烯醇缩醛)片材模制成直径25毫米(mm)的样品盘。将聚(乙烯醇缩醛)样品盘放置在Rheometrics Dynamic Spectrometer II的两个25 mm直径平行板测试夹具之间。以剪切模式在1赫兹的振荡频率下,随着聚(乙烯醇缩醛)样品的温度以2°C/分钟的速率从-20°C增加至70°C来测试聚(乙烯醇缩醛)样品盘。使用取决于温度绘制的tan δ (阻尼)的最大值的位置来确定Tg。经验表明,该方法在+/-1°C以内可重复。

[0038] 如在本文中使用的,夹层中增塑剂或者任意其他组分的量可以被测量为基于重量/重量的份每百份树脂(phr)。例如,如果向100克的聚合物树脂添加30克的增塑剂,则所得增塑的聚合物的增塑剂含量将为30 phr。如在本文中使用的,当给定夹层的增塑剂含量时,增塑剂含量参照用于生产夹层的熔体中的增塑剂的phr来确定。

[0039] 夹层包含至少5、或至少8、或至少10、或至少13、或至少15、或至少17、或至少20、或

最多28、或最多25、或最多23、或最多20、或最多18、或最多17、或最多15、或最多13、或最多10、或最多9、或最多8、或最多7份增塑剂每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂(“phr”)。层内以phr计的合适的增塑剂范围包括5至28、或5至25、或5至23、或5至20、或5至少于20、或5至19、或5至18、或5至17、或5至15、或5至13、或5至10、或5至9、或5至8、或5至7、8至28、或8至25、或8至23、或8至20、或8至少于20、或8至19、或8至18、或8至17、或8至15、或8至13、或8至10、或10至28、或10至25、或10至23、或10至20、或10至少于20、或10至19、或10至18、或10至17、或10至15、或10至13、或13至28、或13至25、或13至23、或13至20、或13至少于20、或13至19、或13至18、或13至17、或13至15、或15至28、或15至25、或15至23、或15至20、或15至少于20、或15至19、或15至18、或15至17、或17至28、或17至25、或17至23、或17至20、或17至少于20、或17至19、或17至18、20至28、或20至25、或20至23、或 23至28、或23至25。

[0040] 由于存在于本发明的组合物中的增塑剂量的减少有助于T_g和硬挺度的增加,期望的是使用20或更低、或少于20、或19或更低、或18或更低、并且在各种情况中至少5或至少8份增塑剂每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂。例如,增塑剂的量在各种情况中期望为5至20、或5至少于20、或5至19、或5至18、或5至17、或5至16、或5至15、或8至20、或8至少于20、或8至19、或8至18、或8至17、或8至16、或8至15、或10至20、或10至少于20、或10至19、或10至18、或10至17、或10至16、或10至15份每百份聚(乙烯醇缩醛)树脂。特别期望上端少于20 phr的任意范围,这是由于这些量倾向于提高夹层的T_g。

[0041] 增塑剂量的调节通过使用具有较低分子量的聚合物而变得可能,并且降低的增塑剂量允许制造更高T_g夹层片材,同时较低分子量聚(乙烯醇缩醛)树脂还允许以可接受的速率制造片材。分子量的选择和增塑剂的量之间的调节允许利用多种特性并打开了大量加工和应用窗口。例如,如果特定应用不需要高的最终T_g,则本发明允许增加增塑剂的量以进一步改进聚合物的流动性并增加挤出机的输出(容量),同时保持至少46℃的组成T_g。替代地,随着流动性的增加,挤出机的容量或输出可以保持恒定,同时降低挤出温度,由此节省能量成本。挤出机温度为在模头的入口处的聚合物的温度。如果这些目的都不是最重要的并且期望如上所述地最大化夹层的T_g,则可以将增塑剂的量降低至范围的下端,这在使用较低分子量的聚合物的情况下变得可能,同时在不超过约240℃、或甚至不超过235℃、或甚至不超过230℃的挤出温度下保持合理的聚合物流动性。通过保持挤出温度为不超过240℃,使不合意的降解副产物的形成最小化。

[0042] 所使用的增塑剂的类型没有特别限定。增塑剂可以为具有30个或更低、或25个或更低、或20个或更低、或15个或更低、或12个或更低、或10个或更低碳原子、并且在各种情况中至少6个碳原子的烃段的化合物。适合用于这些夹层中的常规增塑剂尤其包括多元酸或多元醇的酯。合适的增塑剂包括例如三乙二醇二(2-乙基己酸酯) (“3GEH”)、三乙二醇二(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二庚酸酯、己二酸二己酯、己二酸二辛酯、环己基己二酸己酯(hexyl cyclohexyladipate)、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬基酯、癸二酸二丁酯、蓖麻油酸丁酯、蓖麻油、邻苯二甲酸二丁氧基乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三辛酯、椰子油脂脂肪酸的三乙二醇酯(triethyl glycol ester of coconut oil fatty acid)、聚环氧乙烷松香衍生物的苯基醚、油改性的癸二酸醇酸树脂、磷酸三甲苯酯、和它们的混合物。期望的增塑剂为3GEH。

[0043] 高折射率增塑剂可以以单独或者与另外的增塑剂组合的方式用于本发明的组合

物中。高折射率增塑剂的实例尤其包括但不限于多元酸或多元醇的酯、聚己二酸酯、环氧化物、邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、苯甲酸酯、甲苯甲酸酯、偏苯三酸酯、和其他特种增塑剂。高折射率增塑剂的实例包括但不限于二丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、聚丙二醇二苯甲酸酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸2-乙基己酯、二乙二醇苯甲酸酯、丙二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇苯甲酸酯异丁酸酯、1,3-丁二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二邻甲苯甲酸酯、三乙二醇二邻甲苯甲酸酯、二丙二醇二邻甲苯甲酸酯、二苯甲酸1,2-辛酯、偏苯三酸三-2-乙基己酯、对苯二甲酸二-2-乙基己酯、双酚A双(2-乙基己酸酯)、乙氧基化壬基酚、和它们的混合物。更优选的高折射率增塑剂的实例为二丙二醇二苯甲酸酯和三丙二醇二苯甲酸酯。

[0044] 除了使用增塑剂之外,还将多种粘性控制剂(“ACA”)与聚(乙烯醇缩醛)树脂一起使用并用于本发明的片材中。整体夹层制剂中的ACA控制片材对玻璃的粘性,从而提供对玻璃层压体的冲击的能量吸收。在本公开的夹层的多个实施方案中,夹层可以包含约0.003至约0.15份ACA每100份树脂;约0.01至约0.10份ACA每100份树脂;和约0.01至约0.04份ACA每100份树脂。这样的ACA包括但不限于在美国专利号5,728,472(其全部公开内容通过引用并入本文)中公开的ACA、残留的乙酸钠、乙酸钾、双(2-乙基丁酸)镁、和/或双(2-乙基己酸)镁。

[0045] 还可以将防粘连剂添加至本发明的组合物中从而降低夹层的粘连水平。防粘连剂为本领域公知的,并且可以使用不会对夹层的特性造成负面影响的任意防粘连剂。可以成功地在聚合物片材中使用而不会影响片材的光学特性或片材对玻璃的粘合特性的特别优选的防粘连剂为脂肪酸酰胺(参见例如US 6,825,255,将其全部公开内容并入本文)。

[0046] 可以向组合物中并入其他添加剂,从而增强其在最终产品中的性能并对夹层赋予特定的额外特性。这样的添加剂包括但不限于染料、颜料、稳定剂(例如紫外线稳定剂)、抗氧化剂、阻燃剂、IR吸收剂或阻断剂(例如铟锡氧化物、锡锡氧化物、六硼化镧(LaB₆)和铈钨氧化物)、加工助剂、流动增强添加剂、润滑剂、冲击改性剂、成核剂、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、增强添加剂、和填料、以及本领域技术人员公知的其他添加剂。

[0047] 整体夹层组合物具有在190℃下和2.16千克的负载下至少0.65克/10分钟的熔体流动指数(“MFI”)。可以调节聚(乙烯醇缩醛)树脂的分子量和增塑剂的量从而提供至少0.65的MFI。在这些MFI水平下,夹层组合物/熔融热塑体在挤出过程中合理地可流动并且在商业可接受的输出范围内。具有降低分子量的树脂的组合物的高MFI提供了更宽的加工窗口,同时提供了具有改进的硬挺度和T_g的片材。MFI为至少0.65,或者可以为至少0.70、或至少0.80、或至少0.90、或至少1、或至少1.1、或至少1.2、或至少1.4、或至少1.5、或至少1.8、或至少2、或至少3、或至少5、或至少7、或至少10,其均表示为g/10 min。尽管没有特别的上限,出于实践考虑如保持机械强度,MFI不应当超过40、或不应当超过30、或不应当超过25,其均表示为g/10 min。如果MFI过低,则商业可用的速率下的可加工性变得非常困难。如果MFI过高,则片材的机械特性可能劣化到整体夹层不会提供商业可用的面板的程度。合适的范围包括0.65-40、或0.65-30、或0.65-25、或0.7-40、或0.7-30、或0.7-25、或0.8-40、或0.8-30、或0.8-25、或0.9-40、或0.9-30、或0.9-25、或1-40、或1-30、或1-25、或1.1-40、或1.1-30、或1.1-25、或1.2-40、或1.2-30、或1.2-25、或1.4-40、或1.4-30、或1.4-25、或1.5-

40、或1.5-30、或1.5-25、或1.8-40、或1.8-30、或1.8-25、或2-40、或2-30、或2-25、或3-40、或3-30、或3-25、或5-40、或5-30、或5-25、或7-40、或7-30、或7-25、或10-40、或10-30、或10-25。本发明的组合物的MFI根据ASTM D1238-13,程序A来确定。

[0048] 整体夹层组合物可以具有120厘泊(cps)或更低的溶液粘度。可以调节聚(乙烯醇缩醛)树脂的分子量和增塑剂的量从而提供125 cps或更低的热塑性组合物(其包括树脂和增塑剂)的溶液粘度。如本文中使用的溶液粘度通过下述方式确定:将片材放置在坩埚中过夜干燥;通过下述式来确定片材样品重量:片材重量 = $3.195(100+\text{phr})/100$;将片材放置在具有39.57克甲醇的4盎司瓶中从而溶解;将瓶放置在 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中1小时但不超过1.5小时,在水浴中放置粘度计(例如Cannon No. 400)5分钟从而平衡,将10 ml的溶液通过移液管转移至粘度计;并对溶液在粘度计标记之间的流动计时;然后将时间(秒)乘以粘度计因子(对于Cannon No. 400而言为1.038)从而确定以cps计的粘度。合适的夹层组合物和热塑性组合物的溶液粘度以厘泊计包括125或更低、120或更低、或110或更低、或100或更低、或90或更低、或85或更低、或80或更低、或70或更低、或65或更低、或60或更低、或55或更低、或50或更低、或45或更低、或40或更低、或35或更低、或30或更低。除此之外或替代地,溶液粘度为至少5 cps、或至少10 cps。溶液粘度的合适的范围以cps计包括5-125、或10-125、或5-120、或10-120、或5-110、或10-110、或5-100、或10-100、或5-95、或10-95、或5-90、或10-90、或5-85、或10-85、或5-80、或10-80、或5-70、或10-70、或5-65、或10-65、或5-60、或10-60、或5-55、或10-55、或5-50、或10-50、或5-45、或10-45、或5-40、或10-40、或5-35、或10-35、或5-30、或10-30。

[0049] 通常使用共添加剂,例如防粘连剂、着色剂和UV抑制剂(呈液体、粉末、或丸粒形式),并且可以在到达挤出装置之前混合至热塑性树脂或增塑剂中或在挤出装置内部与热塑性树脂组合。将这些添加剂并入热塑性组合物中,并且通过延伸并入所得整体夹层片材中,从而增强夹层片材的特定特性和其在多层玻璃面板产品(或光伏模块)中的性能。

[0050] 上述本发明的任意组合物可以包含整体夹层片材。

[0051] 整体夹层片材可以通过制造夹层片材的领域中的普通技术人员公知的任意合适的方法来制造。例如,预期的是整体夹层片材可以通过浸涂、溶液浇铸、压塑、注塑、熔融挤出、熔融吹塑、或本领域技术人员公知的用于生产和制造夹层片材的任意其他程序来成型。

[0052] 在一个方法中,整体夹层片材可以通过任意常规的片材挤出装置来制造。挤出机可以为单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。现还提供方法,其中整体聚(乙烯醇缩醛)片材可以通过下述方式制造:

(i) 提供挤出系统,其包括模具和具有筒的挤出机;

(ii) 将聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂进料至筒中,并使熔融的包含聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂的热塑性组合物通过挤出机和模具,从而生产挤出片材,其中,熔融热塑性树脂的熔体流动指数(MFI)在2.16千克的负载下在 190°C 下测量时为至少0.65 g/10min;和

(iii) 冷却片材,从而生产具有至少 46.0°C 的玻璃化转变温度(T_g)的整体夹层片材。

[0053] 参照图2来进一步说明本发明的方法以及额外特征。

[0054] 如所说明的,提供了由挤出机1、过滤器2、模具4、和布置在过滤器2和模具4之间的熔体泵3构成的挤出系统。

[0055] 在挤出装置1中,包含聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂、以及其他上述添加剂的热塑

性组合物的颗粒10通过进料系统11(例如料斗)进料至挤出机1的筒12中,并且通过加热元件13进行加热从而在筒12中形成在温度和组成方面总体均匀的熔融热塑性组合物。通常,在挤出法中,将包括上述那些树脂和增塑剂中的任意者在内的热塑性树脂和增塑剂预混合并进料至挤出装置中。例如,本发明的方法可以包括:将预混合物进料至挤出机1中,其中预混合物通过首先组合热塑性聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂、以及任选其他添加剂以制造预混合物而获得;以及,将预混合物进料至筒12中。该方法在使用单螺杆挤出机时特别有用。替代地,可以提供至少两个进料至挤出机的筒12物流(未示出),其中,一个物流包含聚(乙烯醇缩醛)热塑性树脂,并且第二物流包含增塑剂,在挤出机的筒内部组合两个物流。该技术在使用双螺杆挤出机时特别有用。该至少两个物流可以通过在增塑剂的存在下在挤出机内部将聚(乙烯醇缩醛)树脂熔融从而在挤出机内部组合。

[0056] 热塑性颗粒通过由电动机15驱动旋转螺杆14的动作而向筒12下方推进,并且以剪切力和热的组合,将筒12内的热塑性固体熔融为熔融热塑性组合物,将其推进通过过滤器2从而滤出颗粒。通过过滤器2会导致压力下降,并且为了进行补偿,可以在过滤器2和模具4之间放置熔体泵3如齿轮泵。挤出机模具4为对最终整体夹层片材产品赋予其轮廓的热塑性挤出方法的组件。只要存在连续的轮廓,可以通过模具对最终整体夹层片材赋予多种形状。

[0057] 本发明的热塑性组合物期望在筒12内达到240℃或更低的温度。当组合物经历高于240℃的温度时,通常存在黄色的显著增加的风险,这是由于聚(乙烯醇缩醛)树脂在较高温度下倾向于形成分解副产物。熔融热塑性聚合物组合物期望在筒12内达到240℃或更低、或238℃或更低、或235℃或更低、或233℃或更低、或232℃或更低、或230℃或更低、或228℃或更低、或226℃或更低、或225℃或更低、或220℃或更低的温度,并且在各种情况中处于至少150℃的温度。

[0058] 将熔融热塑性组合物从熔体泵3的出口16进料,并通过管线17进料至模具4。在该说明中,热塑性组合物在熔体泵的出口16和进入模具4的出口之间经历压力下降,并且压力下降的幅度影响挤出方法的输出和容量。随着热塑性组合物的流动性增加,挤出装置的输出也增加。热塑性组合物的流动性将表现为熔体泵和模具出口之间的压力下降。由于通过使用低分子量(M_w)聚(乙烯醇缩醛)树脂能够使得即使具有低量的增塑剂的本发明的热塑性组合物也为可流动的,因此现可以以商业可接受的方式加工热塑性树脂,同时获得具有高 T_g 的夹层片材。在本发明的方法中,可以获得合理的跨熔体泵出口和模具出口的压力下降,同时获得在可接受的挤出速率下制造的具有46℃或更多、或50.0℃或更多的 T_g 的夹层片材。

[0059] 挤出机中的热塑性组合物的流动性可以被表示为在挤出机中的条件下具有高熔体流动指数(MFI)的组合物。在190℃下在2.16千克的负载下测量时,本发明的方法中的热塑性组合物的MFI可以为至少0.65克/10分钟。

[0060] 在挤出模具将熔体成型为连续轮廓之后的状态下的整体夹层将被称为“挤出片材”。在方法中的该阶段下,挤出模具已对热塑性组合物赋予特定的轮廓形状,由此生成挤出片材。挤出片材整体为高度粘性的。挤出片材在其离开模具时的至少一部分或全部为熔融的。在挤出片材中,热塑性组合物在其离开模具时尚未冷却至片材通常完全“定型”的温度。由此,在挤出片材离开挤出模具之后,通常下一步骤为将聚合物熔融片材用冷却装置5

冷却从而制造具有至少46.0℃的T_g的整体夹层片材。冷却装置包括但不限于喷雾器、风扇、冷却浴、和冷却辊。冷却步骤起到将挤出片材定型为通常具有均匀非熔融冷却温度的整体夹层片材的作用。相对于挤出片材,该整体夹层片材未处于熔融态。相反,其为定型最终成型冷却的整体夹层片材产品。一旦夹层片材被冷却并定型,将其用刀6切割并用辊/卷绕系统7拉伸通过。

[0061] 整体夹层片材的厚度或尺度没有特别限定,并将取决于期望的应用。在应用将仅在玻璃面板中利用整体夹层片材的情况下,合适的厚度的实例为至少5 mils、或至少10 mils、或至少15 mils,并且可以为如期望的厚度。片材可以厚至90 mils、或120 mils,或者更多地取决于期望的应用。范围的实例包括约5 mils至120 mils(0.12 mm至3.03 mm)、或15 mils至90 mils(约0.38 mm至约2.286 mm)、或约30 mils至约60 mils(约0.762至1.52 mm)、或约15 mils至约35 mils(约0.375至约0.89 mm)。在其他应用中,整体夹层片材的厚度和尺寸可以如特定应用所期望地大于60 mils(1.52 mm)。

[0062] 如本文中使用的,多层面板可以包含在其上布置有整体夹层片材的单一基材,例如玻璃、丙烯酸类、或聚碳酸酯,并且最常见的,在整体夹层上进一步布置有薄聚合物膜。整体夹层片材和聚合物膜的组合通常在本领域中是指双层。典型的具有双层结构的多层面板为:(玻璃)/(整体夹层片材)/(聚合物膜)。聚合物膜提供了平滑的、薄的刚性基材,其提供与通常单独用整体夹层片材获得的光学特性相比更好的光学特征,并且起到作为性能增强层的作用。聚合物膜不同于如在本文中使用的整体夹层片材之处在于,聚合物膜不是聚(乙烯醇缩醛)膜,并且其自身不提供必需的耐穿透性和玻璃保留特性,而是提供性能改进,例如红外吸收特征。聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (“PET”)是最常使用的聚合物膜。通常,聚合物膜比聚合物片材薄。聚合物膜典型具有约0.001至0.2 mm厚的厚度。

[0063] 进一步,多层面板可以为具有例如下述结构的双层玻璃:(玻璃)/(整体夹层)/(玻璃);或(玻璃)/(整体夹层)/聚合物膜/(整体夹层)/(玻璃)。

[0064] 本公开的夹层将最常用于包括两个基材(优选一对玻璃片材)、以及布置在两个基材之间的夹层的多层面板中。这样的结构的一个实例为:(玻璃)/(整体夹层片材)/(玻璃),其中整体夹层片材可以包含如上所述的多层夹层,并且其中夹层中的至少一者包含由本发明的方法制造的聚(乙烯醇缩醛)片材。

[0065] 典型的玻璃层压方法包括下述步骤:(1) 组装两个基材(例如玻璃)和夹层;(2) 经由IR辐射或对流手段短时间加热组合件;(3) 将组合件送到压力轧辊中以进行第一脱气;(4) 将组合件第二次加热至约50℃至约120℃,从而对组合件提供足够的临时粘合性以密封夹层的边缘;(5) 将组合件送到第二压力轧辊中,从而进一步密封夹层的边缘并允许进一步的操作;和(6) 在135℃和150℃之间的温度以及150 psig和200 psig之间的压力下对组合件进行高压蒸汽处理约30至90分钟。

[0066] 本领域中公知且可商业实践的用于夹层-玻璃界面(步骤2至5)的脱气的其他手段包括真空袋和真空环加工,其中利用真空来除去空气。

[0067] 一种替代的层压方法涉及使用真空层压机,其首先使组合件脱气,并接着在充分高的温度和真空下完成层压体。

[0068] 由于整体夹层片材具有这样高的T_g,因此应用窗口打开从而允许它们在更宽泛的应用中使用。例如,整体夹层可以用于严格的特别是温度可能超过室温(25-30℃)的情况下

的结构性应用。实例包括栏杆、幕墙、地板等。

[0069] 本发明的整体夹层现还可以用于要求在较高温度下保持良好的模量的应用,例如经受由例如步行或跑步的因素引起的规律间歇应力的户外应用、或者在可能超过35℃的温度条件下承受负载的户外应用。其中本发明的整体夹层适合的应用的实例包括户外楼梯、户外平台、路面或人行道、天窗等。

[0070] 本发明的整体夹层期望具有40℃下至少300,000,000帕斯卡、或至少400,000,000帕斯卡、或至少500,000,000帕斯卡、或至少600,000,000帕斯卡、或至少700,000,000帕斯卡、或至少800,000,000帕斯卡的储能模量E'。尽管实际上整体夹层可以在40℃下获得高达3,000,000,000帕斯卡、或高达2,000,000,000帕斯卡、或高达1,500,000,000帕斯卡的E'模量,但不存在特别的上限。

[0071] 本发明的整体夹层还期望或替代地具有在50℃下至少6,000,000帕斯卡、或至少7,000,000帕斯卡、或至少8,000,000帕斯卡、或至少9,000,000帕斯卡、或至少10,000,000帕斯卡、或至少20,000,000帕斯卡、或至少30,000,000帕斯卡、或至少40,000,000帕斯卡、或至少50,000,000帕斯卡、或至少60,000,000帕斯卡、或至少70,000,000帕斯卡、或至少80,000,000帕斯卡、或至少90,000,000帕斯卡、或至少100,000,000帕斯卡的储能模量E'。尽管实际上整体夹层可以在50℃下获得高达1,000,000,000帕斯卡、或高达900,000,000帕斯卡、或高达800,000,000帕斯卡的E'模量,但不存在特别的上限。

[0072] 整体夹层的储能E'模量根据ASTM D5026-06 (2014年重新批准) 来测量。E'模量通过使用RSA-II仪器的动态机械分析来获得。在顶部和底部夹住9 mm宽且0.765 mm厚的样品,并将其置于张力下。夹具之间的样品长度为22 mm。在温度范围上以1 Hz的频率对试样施加幅度0.01%的正弦拉伸应变,并测量所得应力响应。作为材料对变形的抗性的量度的模量由应力与应变的比率而获得。对于振荡拉伸变形,E'为复数模量的实数部分,并且称为储能模量。通过烘箱室来提供温度控制,并且加热速率为3℃/分钟。

[0073] 用本发明的整体夹层制造的玻璃面板甚至在低聚(乙烯醇缩醛)树脂分子量的情况下也具有保持1 mm或更低的可接受水平的耐蠕变性的能力。含有本发明的整体夹层的玻璃面板可以表现出在100℃和1000小时下不多于1 mm、或不多于0.9 mm、或不多于0.8 mm、或不多于0.7 mm、或不多于0.6 mm、或不多于0.5 mm、或不多于0.4 mm的蠕变。

[0074] 用于确定耐蠕变性的方法为将整体夹层层压于两片玻璃之间,其中一片测量为6''x6''并且另一片为6''x7''。将玻璃面板测试试样通过暴露的1''部分的玻璃来悬挂于设置在100℃下的烘箱中。然后以预定间隔除去测试试样,并测量从而确定6''x6''的玻璃片已相对于6''x7''玻璃从其原始位置滑落多少。预定间隔为100、250、500、和1000小时。

实施例

[0075] 使用装配有挤出模具的1.25''挤出机来实施实验室挤出试验。挤出系统在挤出机的头部装配有过滤器,接着是齿轮泵,随后是模具,并且对于所有实施例,齿轮泵的速度在44 rpm下保持恒定。在测试过程中测量挤出速率,并且对于所有实施例而言为大约47-48 g/min。

[0076] 在所有情况中,在下述表中所述的不同水平下使用三乙二醇二(2-乙基己酸酯)(3GEH)增塑剂。在所有情况中,在预混合物中添加相同量的粘合性控制剂。

[0077] 在齿轮泵的出口处安装压力传感器。相对于对照例的齿轮泵处的压力说明了降低PVB树脂的分子量的效果。

[0078] 使用对照Saflex™ DG41片材来测量T_g,并且与实验情况相比较。Saflex™ DG41 PVB是用于结构性应用的商业产品,并且由于其可在市场上获得而被使用。

[0079] 下述表2列出了针对各情况而言树脂类型和增塑剂负载对齿轮泵出口处压力以及夹层的T_g的影响。齿轮泵压力是在挤出环境中热塑性树脂的流动性方面的改进的指标。

表2

实施例	PVB树脂重均MW	增塑剂 (phr)	齿轮泵出口压力 (psi)	玻璃化转变温度 T _g (°C)	MFI (190/2.16)	溶液 粘度
1 (对照) Saflex™ DG41	170	20	4466	46.1	0.57	155
2(对照)	170	20	4240	46.2	未分析	未分析
3	130	20	3000	45.8	1.40	84.3
4	130	15	3700	51.5	1.03	97.6
5	130	10	4390	58.8	0.70	82.4
6	50	10	320	60.1	20	14.9

[0080] 可见,实施例2表明了与实施例1的对照片材基本上相同的玻璃化转变温度(46.2℃对比46.1℃)。实施例3表明了与实施例1和2几乎相同的玻璃化转变温度(45.8℃),显示出T_g并非聚(乙烯醇缩醛)树脂的分子量的函数。类似地,实施例5和实施例6的对比也表明了T_g并非树脂分子量的函数,这是由于两者在相同水平(10 phr)下增塑并具有类似的T_g(58.8℃对比60.1℃)。

[0081] 但是,实施例确实表明的是,使用较低分子量树脂,可以降低增塑剂的量,这进而提高了组合物的T_g,并且这可以在可接受的速率(如通过较低的压力下降所示)下实现。采用具有较低M_w和较低增塑剂的量的树脂的实施例4、5和6生产具有高T_g(超过50℃)的片材。此外,T_g方面的增加不以牺牲可接受的速率为代价,如通过在与对照例大约相同的量或更低下的压力下降所示。

[0082] 使用与实施例1和2相比具有较低M_w的树脂和等量的增塑剂的实施例3表明了树脂的分子量(M_w)允许更低的齿轮泵处的压力,这是由于如由其1.4的更高MFI值(与实施例1的0.57对比)所示的改进的流动性。实施例6也表明了相同的观点,其中,由于其20的显著更高的MFI,齿轮泵处的压力降低相对于实施例1为约79%,且相对于实施例2为约78%。

[0083] 实施例4、5和6表明了较高T_g整体聚(乙烯醇缩醛)夹层可以在与实施例2相比更低或几乎相等的压力下降下挤出。如在实施例5中可见,随着增塑剂水平的进一步下降而导致齿轮泵处的压力开始增加,热塑性树脂的流动性可以通过继续降低树脂的分子量从而补偿低增塑剂水平而得以改进(如在实施例6中所见)。该效果在实施例6中可见,其具有与实施例5相比相同的低增塑剂水平,但由于分子量方面的降低,其与所有其他实施例相比在齿轮泵处具有如由其低的压力要求和更高的MFI所示的显著改进的流动性。

[0084] 实施例3-6通过与采用具有较高M_w的树脂的对照实施例1相比的较高MFI值说明了改进的流动性的效果。尽管随着增塑剂的量降低而MFI开始下降(实施例3-5),但MFI保持高于对照例,并且可以通过在低增塑剂水平下采用具有更低的M_w的树脂来进一步下降。

[0085] 最后,实施例6的非常低的压力表明,实施例6的树脂可以用于与较高分子量树脂的共混物中,从而控制加工条件,同时实现较高T_g产品。

[0086] 还研究了实施例1-6中制造的夹层片材的流变特性。图1显示了实施例3、4、5和6的片材在30℃或更高,例如在40℃和50℃下、以及30-65℃、或30-60℃、或30-55℃范围内的所有温度下具有显著更高的储能模量E',并且在40-55℃、或40-50℃下的差相当大。在50-55℃的温度下模量也更高,这表明这些制剂在可能暴露于高于室温条件的结构性应用中比对照实施例1和2表现更好。

[0087] 使各实施例1-6经受上述耐蠕变性测试。结果如图3中所图示。如从图3中可见,所有由本发明的夹层制造的测试试样(实施例3-6)保持了1 mm以下的耐蠕变性,尽管使用了具有较低M_w的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂。

[0088] 意在本发明不限于以进行本发明所预期的最佳模式公开的特定实施方案,并且本发明将包括落入所附权利要求书的范围内的所有实施方案。

[0089] 将进一步理解的是,如在本文全文中给出的,针对本发明的任意单一组分而给出的任意范围、数值或特征在相容的情况下可以与针对本发明的其他组分而给出的任意范围、数值或特征互换使用,从而形成具有对各组分的限定数值的一个实施方案。

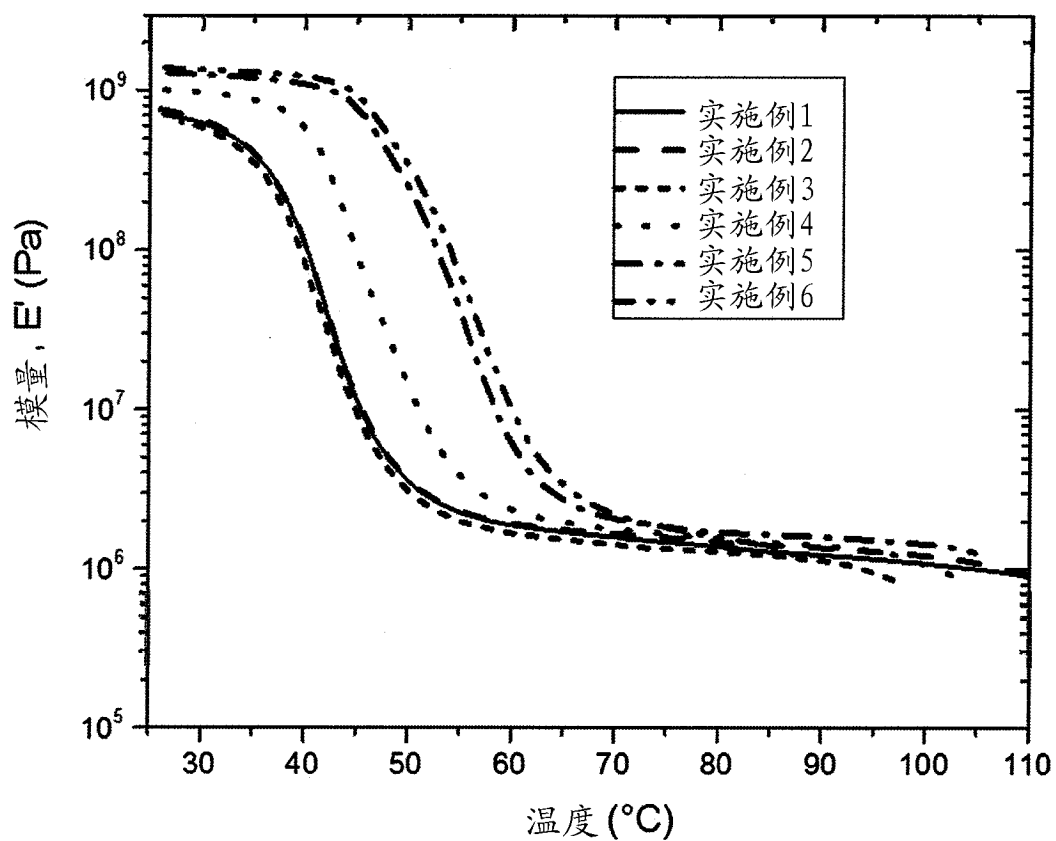


图 1

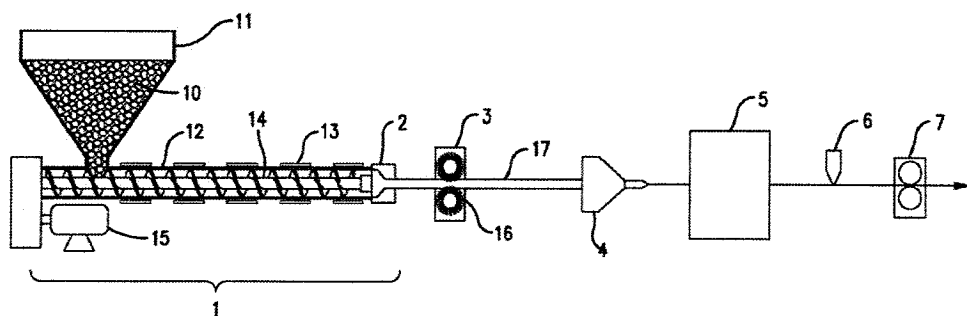


图 2

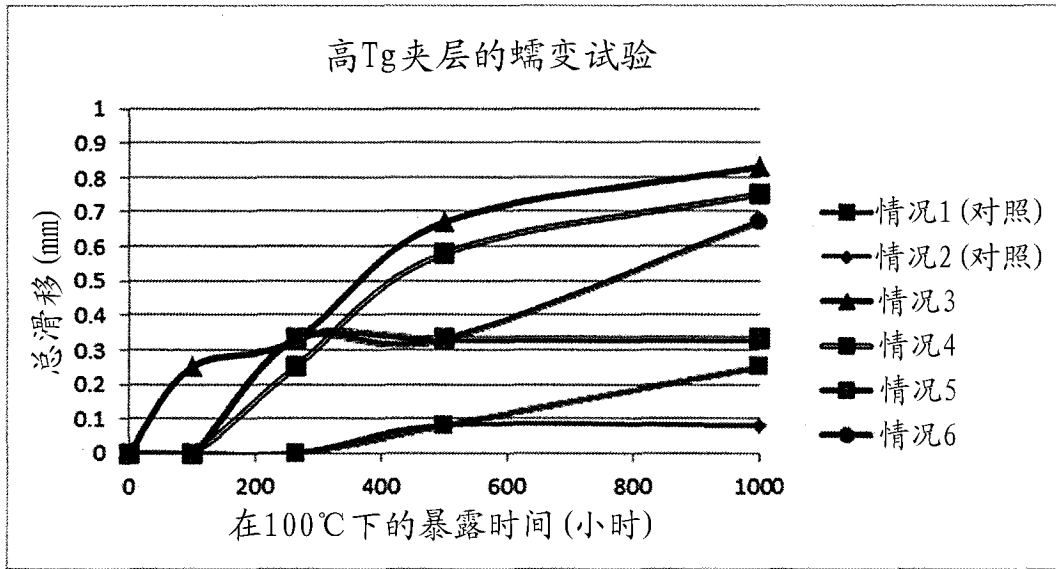


图 3