



(19) **UA** (11) **77 450** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 20040503406, 10.10.2002

(24) Дата начала действия патента: 15.12.2006

(30) Приоритет: 11.10.2001 DE 101 50 091.2

(46) Дата публикации: 15.12.2006В32В 17/06
20060101АFI20051008RMUA В32В
27/30 20060101АLI20051220RMUA
C03C 27/12
20060101АLI20060521RMUA C08J
5/18 20060101АLI20051008RMUA
C08K 5/098
20060101АLI20051008RMUA C08K
5/52 20060101АLI20051008RMUA
C08L 29/00
20060101АLI20051220RMUA

(86) Заявка PCT:
PCT/DE02/03817, 20021010

(72) Изобретатель:

Келлер Уве, DE,
Штенцель Хольгер, DE,
Хосс Манфред, DE

(73) Патентовладелец:

КУРАРЕЙ СПЕШИЕЛИТИЗ ЮРОП ГМБХ, DE

(54) Пленка на основе ацетализированного поливинилового спирта для Слоистого безопасного стекла

(57) Реферат:

Слоистые стекла с использованием пленок на основе пластификаторсодержащего частично ацетализированного поливинилового спирта, в частности, на основе ПВБ, как промежуточного слоя и магниевых или кальциевых солей органических кислот в качестве примеси, которая снижает адгезию (антиадгезийное средство), характеризуются значительными колебаниями адгезии при тепловых нагрузках. Потому изобретением предложено использование фосфорных соединений, выбранных из группы, которая содержит органофосфиты, то есть, эстеры фосфористой кислоты с органическими остатками, органофосфаты, то есть, эстеры ортофосфорной кислоты с органическими остатками, в качестве

примеси в пленке на основе пластификаторсодержащего частично ацетализированного поливинилового спирта, которая выравнивает колебание адгезии при последующей обработке. Изобретение применяется при изготовлении пленок для изготовления слоистых безопасных стекол, в частности, в строительной и в автомобильной отраслях промышленности.

Официальный бюлетьень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 12, 15.12.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **77 450** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 20040503406, 10.10.2002

(24) Effective date for property rights: 15.12.2006

(30) Priority: 11.10.2001 DE 101 50 091.2

(46) Publication date: 15.12.2006B32B 17/06
20060101AFI20051008RMUA B32B
27/30 20060101ALI20051220RMUA
C03C 27/12
20060101ALI20060521RMUA C08J
5/18 20060101ALI20051008RMUA
C08K 5/098
20060101ALI20051008RMUA C08K
5/52 20060101ALI20051008RMUA
C08L 29/00
20060101ALI20051220RMUA

(86) PCT application:
PCT/DE02/03817, 20021010

(72) Inventor:

Keller Uwe, DE,
Stenzel Holger, DE,
Hoss Manfred, DE

(73) Proprietor:

KURARAY SPECIALITIES EUROPE GMBH, DE

(54) Film on the basis of acetalated polyvinyl alcohol for Composite safety glass

(57) Abstract:

Composite glass with films based on partially acetalated polyvinyl alcohol containing a softening agent, especially PVB based, as an intermediate layer with magnesium salts or calcium salts of organic acids as an adhesion-reducing additive (anti-adhesive agent) exhibit large amounts of fluctuations in adhesion when the composite glass is subjected to thermal stress. According to the invention, phosphorous compounds are used, selected from the group consisting of organophosphites i.e. esters of phosphoric acid with organic radicals, organophosphates, i.e. esters of

orthonophosphoric acid, as an additive which during further processing compensates for fluctuations in adhesion in films based on partially acetalated polyvinyl alcohol containing a softening agent. The invention is used in the production of films for the manufacture of safety glass, especially used in the building and automotive industry.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 12, 15.12.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **77 450** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
20040503406, 10.10.2002

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 11.10.2001 DE 101 50 091.2

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.12.2006B32B 17/06
20060101AFI20051008RMUA B32B
27/30 20060101ALI20051220RMUA
C03C 27/12
20060101ALI20060521RMUA C08J
5/18 20060101ALI20051008RMUA
C08K 5/098
20060101ALI20051008RMUA C08K
5/52 20060101ALI20051008RMUA
C08L 29/00
20060101ALI20051220RMUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору PCT:
PCT/DE02/03817, 20021010

(72) Винахідник(и):
Келлер Уве , DE,
Штенцель Хольгер , DE,
Хосс Манфред , DE

(73) Власник(и):
КУРАРЕЙ СПЕШІЕЛІТІЗ ЮРОП ГМБХ, DE

(54) ПЛІВКА НА ОСНОВІ АЦЕТАЛІЗОВАНОГО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ДЛЯ ШАРУВАТОГО БЕЗПЕЧНОГО СКЛА

(57) Реферат:

Шаруваті стекла з використанням плівок на основі пластифікаторвмісного частково ацеталізованого полівінілового спирту, зокрема на основі ПВБ, як проміжного шару і магнієвих чи кальцієвих солей органічних кислот як домішки, що знижує адгезію (антиадгезійний засіб), характеризуються значними коливаннями адгезії при теплових навантаженнях. Тому винаходом запропоноване використання фосфорних сполук, вибраних із групи, що містить оргонофосфіти,

тобто, естери фосфористої кислоти з органічними залишками, оргонофосфати, тобто, естери ортофосфорної кислоти з органічними залишками, як домішки в плівці на основі пластифікаторвмісного частково ацеталізованого полівінілового спирту, яка вирівнює коливання адгезії при подальшій обробці. Винахід застосовується при виготовленні плівок для виготовлення шаруватих безпечних стекел, зокрема у будівельній і в автомобільній галузях промисловості.

Опис винаходу

Винахід стосується пластифікаторвмісної плівки із частково ацеталізованих полівінілових спиртів як проміжного шару шаруватих безпечних стекол.

Шарувате безпечне скло, що складається із двох листів скла і з'єднуючої їх клейкої плівки із частково ацеталізованих полівінілових спиртів, переважно із полівінілбутиралю (ПВБ), використовується зокрема для виготовлення вітрових стекол автомобілів, причому в разі потреби один лист скла може бути замінений листом пластмаси, переважно із аморфного поліаміду, прозорого поліметилметакрилату (ПММА) полікарбонату чи поліестеру. В галузі будівництва, наприклад, для виготовлення вікон чи перегородок також використовуються шаруваті матеріали, що мають структуру "силікатне скло/силікатне скло" або "силікатне скло/пластмаса", причому в разі потреби в залежності від застосування, наприклад, як броньоване скло, використовують також багатошарові матеріали, тобто матеріали, що складаються більш, ніж із двох несучих шарів.

Захисні властивості шаруватого скла з полівінілбутиральною плівкою (ПВБ-плівкою) залежать, як відомо, від адгезії між плівкою і склом. Якщо адгезія висока, то при механічному пошкодженні шаруватого скла, наприклад, внаслідок удару, хоча й забезпечується залишення приклеєних уламків скла на плівці, завдяки чому гострі уламки скла не можуть розлітатися, все ж предмет, що влучив у шарувате скло, може пронизати його порівняно легко, оскільки ПВБ-плівка настільки міцно зчеплена зі склом, що вона в місці удару навряд чи зможе еластично деформуватися і тому вносить лише незначний вклад у гальмування предмета. Якщо ж зчеплення плівки і скла слабкіше, ПВБ-плівка може відшаруватися в місці удару від скла і деформуватися, внаслідок чого предмет, що влучив у шарувате скло, може бути загальмований.

Як пластифікатори для ПВБ в традиційних ПВБ-плівках використовуються переважно аліфатичні дієстери три- або тетраетиленгліколю. До них належать 3GH, 3G7, а також 4G7, в яких передня цифра означає кількість n повторюваних блоків $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ олігоетиленглікольної складової, H означає 2-етилбутират, 7 означає n -гептаноат, а 8 означає 2-етилгексаноат. Іншими відомими пластифікаторами для полівінілбутиралю є діалкіладіпати з аліфатичними чи циклоаліфатичними естерними складовими, діалкілсебазати, триорганофосфати, триорганофосфіти або фталатний пластифікатор, такий як бензилбутилфталат.

З іншого боку, оскільки надто слабка адгезія полегшує відокремлення уламків скла від ПВБ-плівки і, тим самим підвищує ризик поранення людей, на практиці намагаються віднайти компроміс між сильною і слабкою адгезією, тобто певне середнє її значення з метою максимально повного задовільнення обох вимог - утримання уламків скла і гальмування проникнення стороннього предмета крізь скло. Це особливо важливо в разі шаруватих безпечних стекол для автомобілів, тоді як шаруваті безпечні стекла для галузі будівництва часто повинні мати порівняно сильне зчеплення між склом і плівковим клеєм.

Для контрольованого зниження адгезії ПВБ-плівки до скла здавна використовують солі лужних і лужноземельних металів органічних кислот, наприклад, у формі гідроксидів, солей чи комплексних сполук, які при виготовленні ПВБ-плівки у незначній кількості додають до вихідної суміші [DE 1596902 B, DE 1596894 B, US 3,249,488 A, US 3,249,489 A, US 3,262,835 A, US 3,262,836 A]. Правда, солі лужних металів, такі як ацетат чи форміат калію, мають суттєві недоліки з точки зору стійкості відкритих країв шаруватого скла проти атмосферних впливів. Внаслідок вираженої гігроскопічності багатьох солей відбувається проникнення води до граничної поверхні між ПВБ-плівкою і склом, що зменшує адгезію на краю шаруватого скла настільки, що можливе відшарування плівки від скла. До того ж, солі лужних металів спричиняють оптично заважаюче біле помутніння ПВБ-плівки в місцях попадання води.

Солі лужноземельних металів не мають цього недоліку, тому видається бажаним використовувати їх як антиадгезійний засіб. Правда, в комбінації з певними пластифікаторами в них проявляється недолік, який полягає в тому, що адгезія до скла може залежати від теплового навантаження шаруватого безпечного скла. Тому можуть проявлятися коливання адгезії в залежності від режимів тиску і температури під час автоклавного процесу, який як з точки зору температури, так і з точки зору тривалості може варіюватися від виготовлювача до виготовлювача і від подальшого оброблювача до подальшого оброблювача. Зокрема при виготовленні шаруватого скла у стандартному автоклавному процесі при тривалій дії високої температури рівень адгезії може раптово значно зменшитися, за певних умов обробки аж до нуля. Цей феномен спостерігається зокрема при використанні певних пластифікаторів, а саме естерів гліколю із олігоетиленгліколів і лінійних карбонових кислот, у поєднанні з солями лужноземельних металів як антиадгезійними засобами.

Із DE 2410153 C3 відомий спосіб встановлення адгезії пластифікаторвмісних полівінілових спиртів з кремній-функціональними і кремній-органофункціональними силанами, причому кремній-функціональні силани адгезію знижують, а кремній-органофункціональні силани адгезію підвищують.

Однак додавання силанових сполук в залежності від умов здійснення процесу веде до випадкового, важко контрольованого локального "зшивання" використовуваної смоли і до утворення видимих вузлів.

В US 3,841,955 A1 описано використання органофосфатів, наприклад, таких як три-2-етилгексилфосфат, як пластифікаторів у суміші з іншим, не-фосфатним пластифікатором. Використані кількості становлять більш, ніж 20% від суміші пластифікаторів. Про вплив на адгезію ПВБ-плівки не згадується.

В US 4,681,810 A1 пропонується використання органофосфатів у ПВБ-плівці для надання їй здатності відшаровування при пожежі. Органічний фосфат використовують через його спеціальні обуглювальні властивості, а фосфіт - через його "зв'язувальні" властивості. Кількість органофосфатів вибрана таким чином, що вони є основною складовою плівки. Про вплив на адгезію ПВБ-плівки не згадується.

В US 3,950,305 A1 описане використання естерів фосфористої кислоти (фосфітів) у суміші з фенольними

антиоксидантами з метою підвищення теплової стабільності ПВБ. Це оцінювали за пожовтінням при підведенні кисню і підвищенні температури і за зміною обертового моменту при механічній пластифікації. Можливий вплив на адгезію ПВБ-плівки не розглядався. Мінімальна масова частка фосфіту у вихідній суміші для плівки для шаруватого безпечного скла вказана 0,6 % відносно кількості використаного ПВБ.

Відомий феномен, який полягає в тому, що з використанням одного й того ж листа скла і однієї й тієї ж ПВБ-плівки можуть бути отримані різні рівні адгезії до "приолов'яної" і до верхньої поверхонь скла, причому вважається оптимальним, коли ця різниця якомога менша. Цю різницю слід віднести на рахунок різного хімічного складу обох поверхонь полірованого литого скла (отриманого на розплаві металу), причому так звана "приолов'яна" поверхня - нижня поверхня скла, яка в процесі виготовлення контактує з рідким оловом - у готовому продукті легована оловом. ПВБ-плівка ж, оптимізована з точки зору сталості адгезії, не зважаючи на відмінності між властивостями різних поверхонь скла, а також на часто виникаючі коливання якості скла, зумовлені складом шихти і особливостями технологічного процесу, повинна мати незалежний від орієнтації скла рівень адгезії, тобто рівень адгезії до верхньої поверхні має бути якомога ближчим до рівня адгезії до "приолов'яної" поверхні.

Задачею цього винаходу є розробка плівки на основі пластифікаторвмісного частково аналізованого полівінілового спирту для використання як проміжного шару в шаруватих безпечних стеклах, яка, по-перше, при з'єднанні з полірованим литим склом, отриманим на розплаві металу, має якомога рівномірніший рівень адгезії до "приолов'яної" і до верхньої поверхні скла, і, по-друге, забезпечує рівномірний рівень адгезії при різних умовах подальшої обробки. Іншою задачею винаходу є розробка шаруватого матеріалу, що містить щонайменше один лист силікатного скла і плівку на основі пластифікаторвмісного частково ацеталізованого полівінілового спирту, який задовольняє ці умови.

Іншою задачею винаходу є уникнення зменшення адгезії в готовому шаруватому безпечному склі більш, ніж на 2,5 умовних одиниць за методом ударного тестування, визначення яких буде дано нижче, навіть при екстремальних теплових навантаженнях.

Було неочікувано виявлено, що солі лужноземельних металів органічних кислот у поєднанні з певними сполуками фосфору уможливають стійке, менш чутливе до теплових впливів встановлення адгезії. Хоча додаванням фосфорних сполук адгезія плівки до скла спочатку зростає, після зворотного регулювання шляхом збільшення вмісту солей лужноземельних металів органічних кислот досягається загалом стабільніша адгезія на первинно бажаному рівні в діапазоні від $\geq 1,5$ до ≤ 8 умовних одиниць за методом ударного тестування.

До відповідних винаходів фосфорних сполук належать органофосфіти, тобто триестери фосфористої кислоти з органічними залишками, а також органофосфати, тобто триестери ортофосфорної кислоти з органічними залишками.

Зокрема це можуть бути симетричні чи несиметричні алкілфосфіти чи фосфати, причому термін "симетричні" означає, що три органічні замісники, через які атом кисню з'єднаний з фосфором, однакові, тоді як в несиметричних сполуках принаймні два із трьох замісників відрізняються один від іншого.

Крім того, йдеться про симетричні або несиметричні алкіларилфосфіти чи фосфати, симетричні або несиметричні арилфосфіти чи фосфати або змішані фосфіти чи фосфати, що містять як арильні, так і алкільні замісники. У всіх випадках більше, ніж один фосфітний чи фосфатний блок можуть бути хімічно зв'язані через один чи кілька органічних залишків.

Прикладами симетричних алкілфосфітів є трилаурилфосфіт чи тристеарилфосфіт.

Прикладами симетричних алкіларилфосфітів можуть служити тріс(2,4-ди-*t*-бутилфеніл)фосфіт (може бути придбаний, наприклад, у формі ALKANOX® 240 фірми Great Lakes Chemical Corporation) або тріс(нонілфеніл)фосфіт (може бути придбаний, наприклад, у формі IRGAFOS® TNPP фірми Ciba).

Прикладом симетричного арилфосфіту може служити трифенілфосфіт (може бути придбаний, наприклад, у формі IRGAFOS® TPP фірми Ciba).

Прикладом змішаного фосфіту, що містить як арильні, так і алкільні замісники, може служити дифенілоктилфосфіт.

Фосфіт, в якому більше, ніж один фосфітний блок хімічно зв'язаний органічним залишком, постачається фірмою Ciba як IRGAFOS® P-EPQ.

Відповідно до винаходу плівка поряд із частково ацеталізованим полівініловим спиртом і пластифікатором містить домішку, що зменшує адгезію, у формі солей лужноземельних металів органічних кислот. Для цього використовують магнієву сіль і/або кальцієву сіль органічних кислот. Кількість знижувачої адгезію солі лужноземельного металу органічних кислот залежить від використовуваної ПВБ-смоли, пластифікатора і бажаного рівня адгезії, а також від використаного органофосфіту чи органофосфату. Тому на практиці потрібну кількість слід визначати шляхом простого досліду. В загальному випадку масова частка цієї складової становить від 0,001 до 0,25% відносно загальної маси плівки. При використанні як пластифікатора 3G8 (триетиленгліколь-ді-2-етилгексаноат) доцільна масова частка солей лужноземельних металів органічних кислот становить від 0,01 до 0,1%, при використанні як пластифікатора 3G7 (триетиленгліколь-*n*-гептаноат) - від 0,005 до 0,05% і при використанні DHA (ди-*n*-гексиладипат) - від 0,005 до 0,05% відносно загальної маси плівки.

Пластифікована частково ацеталізована полівінілспиртова смола містить переважно від 25 до 45 масових часток пластифікатора, особливо переважно від 30 до 40 масових часток відносно 100 масових часток смоли.

Частково ацеталізовані полівінілові спирти отримують відомим чином шляхом ацеталізації гідролізованих полівінілових естерів. Як альдегіди можуть бути використані, наприклад, формальдегід, ацетальдегід, пропіональдегід, бутиральдегід і т.п., переважно бутиральдегід. Переважна полівінілбутиральна смола містить від 10 до 25мас.%, переважно від 17 до 23мас.% і особливо переважно від 19 до 21мас.% залишку вінілового

спирту. Полівінілбутираль в разі необхідності містить додатково від 0 до 20мас.%, переважно від 0,5 до 2,5мас.% ацетатного залишку.

Вміст води у плівці становить переважно від 0,15 до 0,8мас.%, зокрема від 0,3 до 0,5мас.%.
5

Для випробування адгезії плівки на основі пластифікаторвмісного частково ацеталізованого полівінілового спирту і для перевірки дії антиадгезійних засобів використовували так званий метод ударного тестування (Pummeltesf), описаний в літературі в різних варіантах. З метою отримання оцінки, достатньої для порівняння і для кількісних вимірювань, нижче описана точно визначена, відтворювана методика ударного тестування. Якщо в даному описі чи в формулі винаходу дається посилання на ударне тестування, мається на увазі описана нижче методика:
10

Ударне тестування

Для випробування адгезії між ПВБ-плівкою і склом два листи литого на розплаві металу скла (FLANILUX ®) товщиною 2,1мм з'єднували плівкою. Із отриманого таким чином шаруватого безпечного скла вирізали зразок з розмірами 8х30см. Цей зразок протягом щонайменше 24 годин витримували в морозильній камері при температурі -18°C (±2°C). Охолоджений зразок виймали із морозильної камери і відразу ж піддавали ударному випробуванню, причому зразок рівномірно переміщували під молотком (маса 500г, кругла головка, енергія окремого удару 1Нм), що прицільно б'є в одне й те ж саме місце, таким чином, що удари молотка наносились з перекриттям близько 75% (Фіг.1). Як показано на Фіг.1, перший удар наносили по нижньому кутку зразка, після чого обробляли повний перший ряд, що позначено стрілкою 1, і лише після цього проходили у протилежному напрямку другий ряд, позначений на Фіг.1 стрілкою 2 і віддалений від краю зразка, до розтрощення і можливого відшарування від плівки смуги скла загальною шириною щонайменше 6см від краю зразка. Під час цієї процедури зразок має бути нахилений під кутом 5° до сталюї підкладки, змонтованої під кутом 45°. На Фіг.1 перший удар молотка першого ряду позначений літерою А, а останній удар другого ряду позначений літерою Z.
15

Після закінчення цієї процедури зразок злегка струшували для видалення можливо наявних осколків скла, що відшарувалися від плівки. Для кількісного визначення рівня адгезії візуально визначали, яка частина поверхні плівки відкрита, і яка частина ще покрита осколками скла. Оцінку здійснювали при кімнатній температурі. При оцінці проміжних значень зразок розглядали у відбитому світлі і візуально визначали відкриту площу плівки. Додатково детальний опис методики ударного тестування може бути взятий із [дисертації "A comparative analysis of PVB/glass laminate adhesion tests" автопа Kristin Leah Kidd; University of Massachusetts-Lowell; 1993].
20

Оцінку обробленого зразка і присвоєння числа як значення рівня адгезії за методом ударного тестування слід здійснювати з використанням наведеної нижче таблиці 1. Рівень адгезії в залежності від площі відкритої плівки приймає значення від 0 до 10 умовних одиниць.
25

При оцінці можуть бути використані проміжні ступені 0,5 умовних одиниць за методом ударного тестування. Дрібніша градація не доцільна внаслідок обмеженої точності вимірювання.
30

Таблиця 1	
Визначення шкали за методом ударного тестування	
Вивільнена площа плівки, %	Значення рівня адгезії
Великі за площею відшарування скла	-1
100	0
99	1
97	2
92	3
83	4
67	5
43	6
20	7
8	8
1	9
0	10

Шаруваті стекла, які внаслідок практично відсутньої адгезії при перших ударах молотка мають відшарування такої площі, до ударне тестування продовжувати не доцільно, отримують значення -1.
35

Описані нижче ударні Δ-тестування були здійснені для того, щоб довести, що відповідні винаходи ПВБ-плівки зі зниженою адгезією менш чутливі до теплових навантажень, ніж плівки, що містять таку саму ПВБ-смола і такий самий пластифікатор в такому ж співвідношенні, і антиадгезійним засобом виведені на такий же рівень адгезії. Причому теплове навантаження встановлюється у трьох варіантах, а саме: стандартний автоклавний процес, додаткове зберігання при підвищеній температурі і подовжений автоклавний процес, що може бути використаний в екстремальному випадку при промисловому виготовленні шаруватого безпечного скла. Оскільки в разі ПВБ-плівок згідно з рівнем техніки зниження адгезії - якщо воно настає - крім іншого як функція складу вихідної суміші, технології з'єднання, сорту, попередньої обробки і орієнтування скла відносно плівки встановлюється не завжди однаково швидко, слід оцінювати найгірший результат із 3 варіантів теплового навантаження, тобто абсолютно найбільше значення зниження рівня адгезії, незалежно від того, на верхній чи на "приолов'яній" поверхні скла воно проявляється.
40

Три варіанти теплового навантаження здійснюють таким чином:
45

Спочатку ПВБ-плівки в стандартному автоклавному процесі з'єднують з листами скла товщиною 2,1мм. Потім для варіанту теплового навантаження "Зберігання при підвищеній температурі" зразок витримують у вертикальному положенні протягом 72 годин у термошафі при температурі 125°C. Для теплового навантаження варіанту 3 "Подовжений автоклавний процес" ПВБ-плівки з'єднують з двома листами литого на розплаві металу скла товщиною 2,1мм звичайним методом, наприклад, методом вальцювання, з отриманням напівфабрикату, який потім під час описаного далі подовженого автоклавного процесу склеюють з отриманням кінцевого продукту.

Стандартний автоклавний процес

Отримані звичайним, відомим фахівцеві методом напівфабрикати, що складаються із двох листів скла і тестованої ПВБ-плівки, поміщають у призначений для виробництва шаруватого безпечного скла автоклав, наприклад, фірми "Scholz", і закріплюють на стійці у вертикальному або приблизно вертикальному положенні. Автоклав розрахований на незалежне регулювання температури і тиску, а також на тривале підтримання їх сталих значень. Автоклаву задають програму "тиск/температура", яка триває загалом 90 хвилин і нижче описана характерними часовими точками (старт: 0 хвилин; кінець: 90 хвилин): Починаючи від навколишньої температури (близько 20°C), внутрішню температуру автоклава протягом 30 хвилин піднімають до максимального значення 140°C, яке потім підтримують сталим до шістдесятої хвилини, тобто протягом 30 хвилин.

Від шістдесятої хвилини до дев'яностаї хвилини температуру всередині автоклава знижують від 140 °C до 40°C.

Тиск в автоклаві, починаючи від атмосферного, до двадцятої хвилини підвищують на 12бар і підтримують це значення до вісімдесятої хвилини, після чого до дев'яностаї хвилини, тобто до закінчення автоклавного процесу, знову знижують до атмосферного тиску. Всі зміни параметрів здійснюють безперервно, в результаті чого отримують трапецієподібні криві температури і тиску. Графічне представлення стандартного автоклавного процесу наведене на Фіг.2.

Подовжений автоклавний процес

Отримані звичайним, відомим фахівцеві методом напівфабрикати, що складаються із двох листів скла і тестованої ПВБ-плівки, поміщають у призначений для виробництва шаруватого безпечного скла автоклав, наприклад, фірми "Scholz", і закріплюють на стійці у вертикальному або приблизно вертикальному положенні. Автоклав розрахований на незалежне регулювання температури і тиску, а також на тривале підтримання їх сталих значень. Автоклаву задають програму "тиск/температура", яка триває загалом 330 хвилин і нижче описана характерними часовими точками (старт: 0 хвилин; кінець: 330 хвилин): Починаючи від навколишньої температури (близько 20°C), внутрішню температуру автоклава протягом 30 хвилин піднімають до максимального значення 140 °C, яке потім підтримують сталим до трьохсотї хвилини, тобто протягом 270 хвилин. Від трьохсотї хвилини до триста двадцятої хвилини температуру всередині автоклава знижують від 140°C до 40°C і підтримують протягом 10 хвилин, що залишилися до кінця процесу.

Тиск в автоклаві, починаючи від атмосферного, до десятої хвилини підвищують на 12бар і підтримують це значення до триста двадцятої хвилини, після чого до триста тридцятої хвилини, тобто до закінчення автоклавного процесу, знову знижують до атмосферного тиску. Всі зміни параметрів здійснюють безперервно, в результаті чого отримують трапецієподібні криві температури і тиску. Графічне представлення подовженого автоклавного процесу наведене на Фіг.3.

Зберігання при підвищеній температурі

Для здійснення теплового навантаження "Зберігання при підвищеній температурі" спочатку виготовляють зразок для випробувань стандартним автоклавним методом, а потім протягом 72 годин у вертикальному положенні витримують у термошафі при температурі 125°C.

Визначення Δ -значень за методом ударного тестування

Після здійснення 6 окремих ударних тестувань по два (для верхньої і "приолов'яної" поверхонь) для шаруватого зразка із стандартного автоклавного процесу, для шаруватого зразка із подовженого автоклавного процесу, для шаруватого зразка із тестування на зберігання при підвищеній температурі протягом 72 годин, значення адгезії за методом ударного тестування для верхньої поверхні зразка після стандартного автоклавного процесу порівнюють із двома іншими значеннями адгезії для верхньої поверхні шаруватих зразків і визначають абсолютне значення найбільшої різниці вимірених значень адгезії. Ця максимальна різниця вимірених значень адгезії плівки є Δ -значенням за методом ударного тестування для верхньої поверхні. Такі самі вимірювання здійснюють для "приолов'яної" поверхні шаруватих зразків; максимальна різниця вимірених значень адгезії плівки є Δ -значенням за методом ударного тестування для "приолов'яної" поверхні. Більше із цих двох значень і є "максимальне Δ -значення адгезії плівки за методом ударного тестування". Воно має бути якомога меншим, у будь-якому разі $\leq 2,5$ умовних одиниць за методом ударного тестування. Значення 3 одиниці чи більше означають неприйнятні коливання адгезії. Відповідно до винаходу абсолютне значення усіх шести вимірених рівнів адгезії лежить в діапазоні від $\geq 1,5$ до ≤ 8 умовних одиниць за методом ударного тестування.

При відповідному винаході додаванні органофосфітів чи органофосфатів виявився ще один неочікуваний ефект, який полягає в тому, що рівень адгезії плівки до обох поверхонь скла, тобто до верхньої і до "приолов'яної" поверхонь, коливається в дуже вузькому діапазоні; таким чином зазвичай значна різниця між значеннями адгезії до обох поверхонь скла суттєво зменшується.

Для виготовлення ПВБ-плівок із прикладів ПВБ-порошок подають до живильника екструдера, де його об'єднують з пластифікатором, в якому попередньо якомога рівномірніше розподіляють абсорбер ультрафіолетового випромінювання, антиадгезійний засіб і фосфорорганічну сполуку, а також інші домішки, і

утворюють однорідний розплав, з якого через широке щілинне сопло формують плівку.

Нижче винахід докладніше пояснюється з використанням прикладу виконання, а також ілюстрацій. На них схематично зображено: Фіг.1. графічне пояснення ударного тестування, Фіг.2. графічне представлення стандартного автоклавного процесу, Фіг.3. графічне представлення подовженого автоклавного процесу,

Для наведених нижче і представлених в таблиці 2 відповідних винаходів прикладів 1, 5 і 7, а також для порівняльних прикладів 2-4 і 6 спочатку відомим фахівцеві чином згідно з ЕР 0185863 В1 були виготовлені плівки товщиною 0,76мм. Для цього суміш наявного в торгівлі полівінілбутиралу (Mowital® LP В 68/1 SF фірми Clariant) з також наявним у торгівлі пластифікатором, а саме приклади 1-5: 3G7, приклади 6 і 7: DHA, гомогенізували в одношнековому екструдері з продуктивністю 160кг/год, розплавляли і екстудували через широку щілину. Після відповідної обробки всі плівки мали однаковий вміст води: 0,47мас.%.

В прикладі 1 до основної суміші, що складалася із 74мас.% ПББ і 26мас.% пластифікатора 3G7, як антиадгезійний засіб додавали 0,04мас.% 30-процентного розчину октаноату магнію, тобто на 1кг суміші додавали 0,12г октаноату магнію. Для вирівнювання значень адгезії додавали 0,15мас.% органофосфіту Alkaphox® TNPP. Як видно із таблиці 2, виміряні значення адгезії за методом ударного тестування після стандартного автоклавного процесу становили: для верхньої поверхні 5,5 одиниць і для "приолов'яної" поверхні 5 одиниць. Після подовженого автоклавного процесу ці значення становили: для верхньої поверхні 4 одиниці і для "приолов'яної" поверхні 4 одиниці. Після зберігання протягом 72 годин при підвищеній температурі 125 °С ці значення становили: для верхньої поверхні 3,5 одиниці і для "приолов'яної" поверхні 5 одиниць. Таким чином, для верхньої поверхні Δ -значення становить 2 одиниці, для "приолов'яної" поверхні Δ -значення становить 1 одиницю, а максимальне Δ -значення становить 2 одиниці.

Із порівняльного прикладу 2 видно, що без додаваного відповідно до винаходу органофосфіту спочатку, незважаючи на незначну кількість антиадгезійного засобу - 0,025мас.% 30-процентного розчину октаноату магнію - після стандартного автоклавного процесу досягаються рівні адгезії, нижчі, ніж у прикладі 1: для верхньої поверхні 3,5 одиниці і для "приолов'яної" поверхні 3 одиниці. Однак після подовженого автоклавного процесу обидва значення становили 0 одиниць, а після зберігання при підвищеній температурі навіть -1 і 0 відповідно (див. таблицю 2), в результаті чого Δ -значення становили 4,5 одиниці для верхньої поверхні і 3 одиниці для "приолов'яної" поверхні. Максимальне Δ -значення за методом ударного тестування, рівне 4,5 одиницям, є неприйнятним для кінцевого продукту.

В порівняльному прикладі 3 було використано такий же вміст антиадгезійного засобу, як і в прикладі 1 (0,04мас.% 30-процентного розчину), а результуючі значення адгезії за всіма методиками вимірювання надто низькі для практичного застосування.

Таблиця 2							
Номер прикладу	1 (винах)	2 (порівн)	3 (порівн)	4 (порівн)	5 (винах)	6 (порівн)	7 (винах)
Вміст полімеру: мас.% ПББ	74	74	74	74	74	75,5	75,5
Пластифікатор: мас.% DHA	-	-	-	-	-	24,5	24,5
Пластифікатор: мас.% 3G7	26	26	62	26	26	-	-
Антиадгезійний засіб: мас.% Октаноат магнію (30-% розчин)	0,04	0,025	0,04	0,015	0,05	0,02	0,08
Органофосфіт: мас.% Alkaphox® TNPP	0,15	-	-	-	-	-	0,15
Органофосфат: мас.% Irgafos® DDPP	-	-	-	-	0,08	-	-
Властивості шаруватого матеріалу після стандартної (90хв) програми автоклавування							
Значення адгезії за ударним тестом для верхньої поверхні	5,5	3,5	1	6	6,5	3	3
Значення адгезії за ударним тестом для "приолов'яної" поверхні	5	3	0	5	6	3,5	4
Властивості шаруватого матеріалу після подовженої (330хв) програми автоклавування							
Значення адгезії за ударним тестом для верхньої поверхні	4	0	-1	1	5	0	3,5
Значення адгезії за ударним тестом для "приолов'яної" поверхні	4	0	0	2,5	6	1,5	4
Властивості шаруватого матеріалу після зберігання при підвищеній температурі (72год при 125°С)							
Значення адгезії за ударним тестом для верхньої поверхні	3,5	-1	-1	0	5	-1	2
Значення адгезії за ударним тестом для "приолов'яної" поверхні	5	0	-1	1	6,5	0,5	5
Оцінка:							
Δ -значення за ударним тестом для верхньої поверхні	2	4,5	2	6	1,5	4	1
Δ -значення за ударним тестом для "приолов'яної" поверхні	1	3	1	4	0,5	3	1
Максимальне Δ -значення за ударним тестом	2	4,5	2	6	1,5	4	1

У порівняльному прикладі 4 вміст антиадгезійного засобу був таким низьким (0,015мас.% 30-процентного розчину октаноату магнію), що значення адгезії після стандартного автоклавного процесу знову були в бажаному діапазоні, а саме 6 одиниць на верхній боці і 5 одиниць на "приолов'яній" поверхні. Однак після подовженого автоклавного процесу відбувся спад рівня адгезії до 1 одиниці на верхній боці і до 2,5 одиниць на "приолов'яній" поверхні, а після зберігання при підвищеній температурі - до 0 на верхній боці і до 1 на "приолов'яній" поверхні. Результатом є неприйнятне максимальне Δ -значення 6 одиниць.

У відповідному винаході прикладі 5 був використаний альтернативний органофосфіт, а саме Irgafos® DDPP в кількості 0,08мас.%. Результуючі рівні адгезії у всіх дослідах лежали дуже рівномірно в діапазоні між

5 і 6,5 одиниць, внаслідок чого максимальне Δ -значення становило 1,5 одиниць, що є дуже добрим для практики результатом.

Врешті, приклади 6 і 7 були здійснені при використанні пластифікатора DHA, причому було додано стільки антиадгезійного засобу, що після стандартного автоклавного процесу значення адгезії лежали в діапазоні між 3 і 4. У порівнянні з прикладами з пластифікатором 3G7 для цього потребувалися більші кількості антиадгезійного засобу. У відповідному винаході прикладі 7 з додаванням 0,15мас.% Alkanox®TNPP всі значення адгезії лежали у дуже вузькому діапазоні, в результаті чого максимальне Δ -значення становило 1 одиницю. Без відповідного винаходу додавання органіфосфіту рівні адгезії зменшилися до значень між 1,5 і -1, в результаті чого максимальне Δ -значення становило 4 одиниці.

Винахід застосовується при виготовленні плівок для виготовлення шаруватих безпечних стекел, зокрема у будівельній і в автомобільній галузях промисловості.

Формула винаходу

1. Плівка на основі пластифікаторвмісного частково ацеталізованого полівінілового спирту для використання як проміжного шару у шаруватих безпечних стеклах, яка містить

- від 0,001 до 0,25 мас. %, відносно загальної кількості вихідної суміші, однієї або кількох зменшуючих адгезію плівки до поверхні скла домішок, вибраних із групи, що складається із

- солей магнію органічних кислот,

- солей кальцію органічних кислот,

- і вирівнюючу коливання адгезії домішку, що містить одну чи кілька фосфорних сполук, вибраних із групи, що складається із

- симетричних чи несиметричних триестерів фосфористої кислоти з арильними, арилалкільними і/або алкільними замісниками,

- симетричних чи несиметричних триестерів ортофосфорної кислоти з арильними, арилалкільними і/або алкільними замісниками,

причому фосфорні сполуки використані в такій кількості, що

значення адгезії за методом ударного тестування у шаруватому склі, виготовленому з використанням плівки як проміжного шару, після

- 90-хвилинного стандартного автоклавного процесу,

- 330-хвилинного подовженого автоклавного процесу,

- зберігання протягом 72 годин при підвищеній температурі 125°C

для обох поверхонь скла лежить в діапазоні від 1,5 до 8 умовних одиниць, а максимальне Δ -значення за методом ударного тестування становить 2,5 умовні одиниці.

2. Плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що як домішку, що знижує адгезію плівки до поверхні скла, вона містить октаноат магнію у концентрації від 0,001 до 0,2 мас. % відносно загальної маси плівки.

3. Плівка за п. 2, яка відрізняється тим, що як пластифікатор вона містить триетиленгліколь-ді-2-етилгексаноат (3G8), триетиленгліколь-п-гептаноат (3G7) і/або ди-п-гексиладипат (DHA), а вміст октаноату магнію становить

при використанні 3G8 як пластифікатора - від 0,01 до 0,1 мас. %,

при використанні 3G7 як пластифікатора - від 0,005 до 0,05 мас. %,

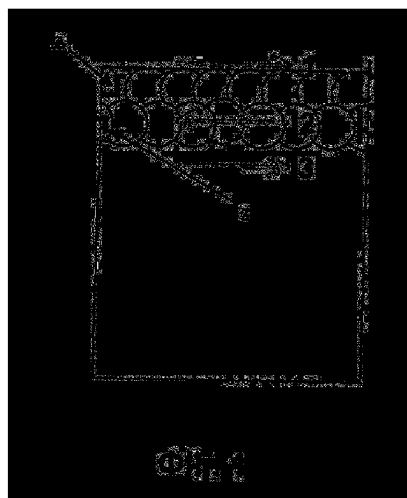
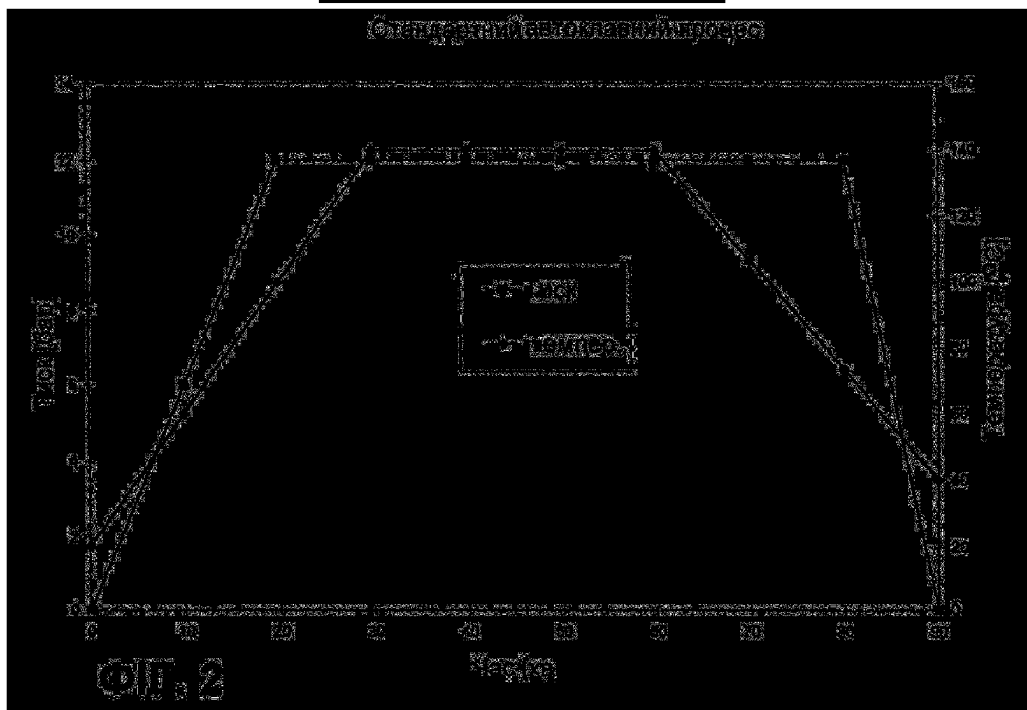
при використанні DHA як пластифікатора - від 0,005 до 0,05 мас. %

відносно загальної маси плівки.

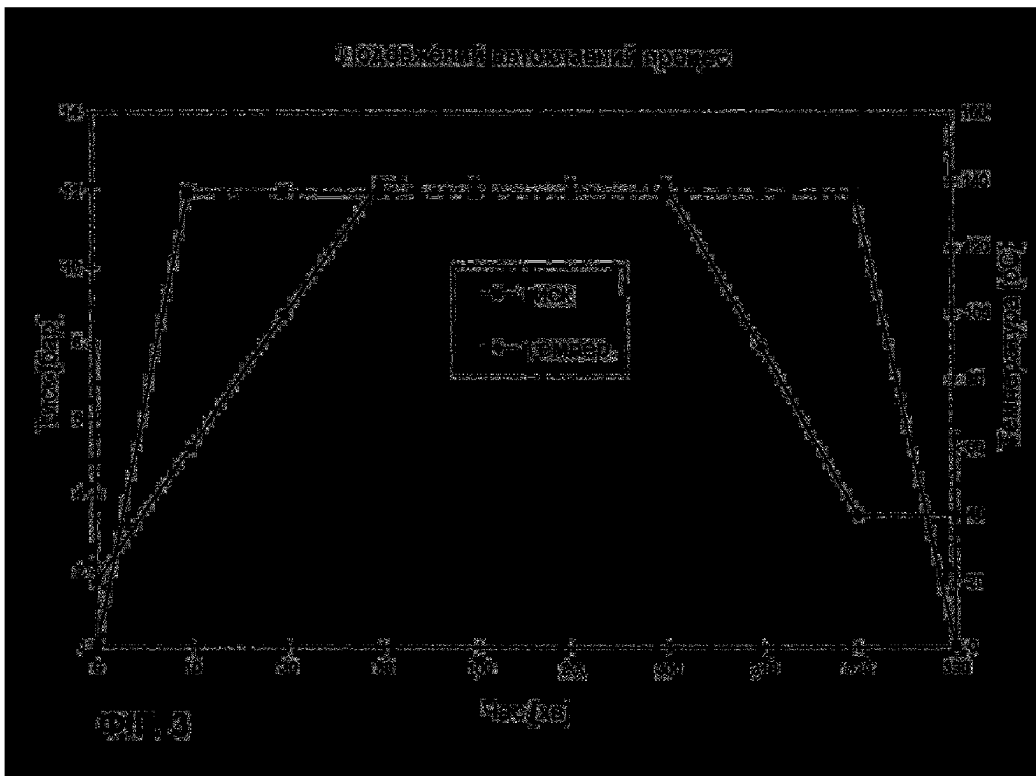
4. Плівка за одним із пп. 1-3, яка відрізняється тим, що як домішку, що вирівнює коливання адгезії, вона містить один або кілька фосфітів із групи, що містить трис(нонілфеніл)фосфіт, трифенілфосфіт і/або дифенілоктилфосфіт в концентрації від 0,05 до 0,5 мас. %.

5. Плівка за одним із пп. 1-4, яка відрізняється тим, що як домішку, що вирівнює коливання адгезії, вона містить трис(нонілфеніл)фосфіт, трифенілфосфіт і/або дифенілоктилфосфіт в концентрації від 0,1 до 0,2 мас. %.

U A 7 7 4 5 0 C 2



U A 7 7 4 5 0 C 2



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 12, 15.12.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 7 7 4 5 0 C 2

U A 7 7 4 5 0 C 2