

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-2002**
(22) Přihlášeno: **24.12.1996**
(30) Právo přednosti: **29.12.1995** US 1995/580952
(40) Zveřejněno: **12.05.1999**
(Věstník č. 5/1999)
(47) Uděleno: **05.11.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **17.12.2008**
(Věstník č. 51/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/US1996/020099**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1997/024230**

(11) Číslo dokumentu:

299 865

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
B32B 17/10 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
JP 1252556 A; US 2274672.

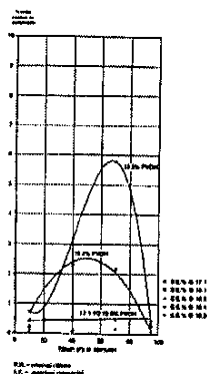
(73) Majitel patentu:
SOLUTION INC., St. Louis, MO, US

(72) Původce:
D'erico John J., Glastonbury, CT, US
Jemmott Berkeley A., Springfield, MA, US
Krach Mary S., Longmeadow, MA, US
Moran James R., Longmeadow, MA, US

(74) Zástupce:
Ing. František Kania, Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300

(54) Název vynálezu:
**Měkčená polyvinylbutyralová pryskyřice a fólie
vyrobená z polyvinylbutyralové pryskyřice**

(57) Anotace:
Předmětem vynálezu je polyvinylbutyralová pryskyřice a fólie tvořená polyvinylbutyralovou pryskyřicí s obsahem hydroxylových skupin 17 až 19,4 % hmotnostních, přepočtených na polyvinylalkohol, měkčená 35 až 45 díly triethylenglykol-di-2-ethylhexanoátu na 100 dílů polyvinylbutyralové pryskyřice.



CZ 299865 B6

Měkčená polyvinylbutyralová pryskyřice a fólie vyrobená z polyvinylbutyralové pryskyřice

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká měkčeného polyvinylbutyralu PVB a zvláště PVB fólie obsahující kompatibilní změkčovadlo.

10 Měkčená PVB fólie je používána v laminátech, které propouštějí světlo, aby se mohly aplikovat jako stavební okna a okna dopravních prostředků, výkladních skříní, ochranná skla pro obrazy, dokumenty a podobně, obsahující jednu nebo více pevných vrstev, například sklo. Měkčená fólie absorbuje energii a zabraňuje poškození, například když po náhlém zastavení člen posádky dopravního prostředku narazí hlavou na pevné vrstvy laminovaného okna nebo když je cizí objekt mrštěn proti vnější straně laminátu. Aby se podpořila adheze ke sklu, obsahuje PVB pryskyřice v polymerním řetězci hydroxylové skupiny.

15 Změkčovadlo musí být pečlivě vybráno, aby přispívalo k vyváženosti užitekových vlastností v laminátu. Snahou je nalézt finančně dostupné řešení měkčeného PVB pro bezpečné lamináty s cennými komerčními vlastnostmi.

20 Dosavadní stav techniky

Ze stavu techniky jsou známy kompozice obsahující polyvinylacetalové pryskyřice a další složky a dosavadní úsilí v této oblasti bylo zaměřeno na dosažení co nejlepších vlastností laminátových skel, aniž by došlo ke snížení propustnosti skla a dalších požadovaných vlastností. Tyto kompozice tvoří většinou mezi vrstvou mezi dvěma skly.

30 US 2 492 512 popisuje kompozici obsahující polyvinylacetalový výhodně s obsahem hydroxylových skupin 7 až 95 % a další komponentu na bázi vosku, vytvářející polymer.

Ve zlepšené kompozici podle US 2 453 570 je uvedena kombinace polyvinylacetalové pryskyřice s obsahem 16 až 20 % hydroxylových skupin přepočtených na polyvinylalkohol, méně než 3 % acetátových skupin přepočtených na polyvinylacetát a jako zbývající složka butyraldehydacetát. Tato kompozice dále obsahuje síru a částečný ester polyhydroxyalkoholu s polynenasycenou alifatickou kyselinou. Kompozice tohoto složení se při zahřátí mění na produkty rezistentní k rozpouštědlům.

40 Kompozice podle US 2 637 706 je do jisté míry odolná k rozpouštědlům a má větší pevnost než samotná pryskyřice. Jedná se o adhezivní kompozici obsahující nejméně jeden produkt fenol-formaldehydové kondenzace a nejméně jeden polyvinylpropional, polyvinylbutyral, polyvinylpental a polyvinylhexal.

45 Jako další složky kromě polyvinylacetalové pryskyřice jsou uváděny estery mastných kyselin a polyhydroxyalkoholů, jako např. v US 2 453 569, US 3 361 699 uvádí navíc ještě určitý hmotnostní podíl změkčovadla.

50 Laminátová skla podle US 2 526 728 obsahující mezivrstvu polyvinylbutyralové pryskyřice s obsahem hydroxylových skupin 17 až 20% a změkčovadla jsou dostatečně pevná v širším rozsahu teplot a jsou vhodná k dalšímu mechanickému zpracování.

PVB pryskyřice se vyrábí známým vodním nebo rozpouštědlovým acetalizačním procesem reakcí PVOH s butyraldehydem za přítomnosti kyselého katalyzátoru, s následnou neutralizací katalyzátoru, separací, stabilizací a sušením pryskyřice. Je komerčně dostupná od Monsanto Copany jako pryskyřice Butvar®.

55

Měkčený PVB jako fólie při nekritické tloušťce asi 0,13 až 1,3 mm se vytváří mísením pryskyřice a změkčovadla a s výhodou (v komerčních systémech) extrudací směsné kompozice přes fóliovou formu, to je tlačení roztaveného, měkčeného PVB přes horizontálně dlouhý, vertikálně úzký otvor matrice v podstatě utvářející velikost, do které je fólie tvarována, nebo litím roztaveného polymeru pocházejícího z extruzní matrice na válec matrice v těsné blízkosti výstupu z matrice, což vede k docílení požadovaných povrchových charakteristik najedno straně polymeru. Pokud má povrch válce minutové píky a minima, bude mít strana fólie, která je v kontaktu s válcem, drsný povrch obecně tvořící prohlubně a hrbolky. Drsnosti na druhé straně může být dosaženo tvarem extrudačního otvoru matice, jako např. na obr. 4 v US 4 281 980. Jiné známé metody přípravy drsného povrchu na jedné nebo na obou stranách vytlačované fólie zahrnují popis a kontrolu jednoho z následujících parametrů: distribuce molekulové hmotnosti polymeru, obsahu vody a teploty tání. Tyto metody jsou uvedeny v US 2 904 844, US 2 909 810, US 994 654, US 575 540 a v evropském patentu EP 0 185 863. Zpracování následující po extruzi v matici také zdrsňuje povrch fólie. Je známo, že tato drsnost je dočasná, aby bylo usnadněno odvzdušnění v průběhu laminace, zvýšená teplota a tlak v průběhu vazby fólie ji pak změni na hladkou. Laminace na sklo se provádí podle obecně známých metod.

Podstata vynálezu

Hlavním cílem tohoto vynálezu je poskytnout měkčenou PVB kompozici vykazující zdokonalenou kompatibilitu změkčovadla s PVB pryskyřicí a fólii vytvořenou z této měkčené kompozice, přičemž změkčovadlo je syntetizováno ze snadno dostupných, relativně levných výchozích látek.

Triethylenglykol-di-2-ethylhexanoát působí v PVB kompozici jako změkčovadlo PVB pryskyřice. Jeho účinné množství kompatibilní s pryskyřicí závisí na vlastnostech požadovaných pro aplikaci laminátu. Obecně se používá 35 až 45 dílů změkčovadla na 100 dílů PVB pryskyřice (PPHR).

Kompatibilita změkčovadla a pryskyřice je důležitá v zachování celistvosti fólie při její mezivrstevní aplikaci mezi skleněnými vrstvami v bezpečném laminátu, při vystavení všem rozmanitým podmínkám, které se mohou vyskytnout při použití laminátu a mezi vrstvy. Pokud ztráta změkčovadla vypocováním z fólie je příliš velká, je užitečnost laminátu nepříznivě ovlivněna natolik, že se zvyšuje teplota zvratu skla v kompozici fólie a klesá výsledná užitečnost laminátu.

PVB pryskyřice má hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost větší než 70 000, s výhodou asi 100 000 až 250 000, jak bylo změřeno gelovou permeační chromatografií za užití nízkého úhlu rozptylu laserového světla. Na základě hmotnosti PVB pryskyřice obsahuje 17 až 19,4 % hmotn. hydroxylových skupin, přepočtených na polyvinylalkohol PVOH, s výhodou 17 až 19 % hmotn. hydroxylových skupin, přepočtených na polyvinylalkohol PVOH; 0 až 10 %, s výhodou 0 až 3 % reziduálních esterových skupin, přepočtených na polyvinyléter, například acetát, s přebytkem acetalu, s výhodou butyraldehydacetalu, ale volitelně zahrnující menší množství acetalových skupin jiných než butyral, například 2-ethylhexal, jak je uveden v patentu US 5 137 954 uděleném 11. srpna 1992.

Byly vyvinuty měkčené PVB kompozice vykazující zdokonalenou kompatibilitu změkčovadla a PVB (vzájemnou afinitu pryskyřice a změkčovadla) ve srovnání s dosavadním stavem techniky.

Předmětem vynálezu je tedy polyvinylbutyralová pryskyřice s obsahem hydroxylových skupin 17 až 19,4 hmotnostních procent, s výhodou 17 až 19 % hmotnostních procent, přepočtených na polyvinylalkohol, měkčená 35 až 45 díly triethylenglykol-di-2-ethylhexanoátu 3GEH na 100 dílů polyvinylbutyralové pryskyřice.

Je také popsána fólie tvořená polyvinylbutyralovou pryskyřicí s obsahem hydroxylových skupin 17 až 19,4 hmotnostních %, s výhodou 17 až 19 % hmotnostních %, přepočtených na polyvinyl-

alkohol, měkčená 35 až 45 díly triethylenglykol-di-ethylhexanoátu na 100 dílů polyvinylbutyralové pryskyřice.

- 5 Fólie podle vynálezu volitelně obsahuje přísady pro zvýšení užitečnosti jako například i barvy, pigmenty, stabilizátory proti ultrafialovému světlu, antioxidant, adhezni kontrolní soli a podobně.

Přehled obrázku na výkrese

- 10 K celkovému popisu vynálezu náleží doprovodný výkres, který je grafickým znázorněním kompatibility 3GEH a PVB při proměnlivých množstvích polyvinylalkoholu PVOH v PVB.

Příklady provedení vynálezu

- 15 Následující příklady ilustrují, ale neomezují vynález. Množství a procenta jsou hmotnostní.

Vlastnosti uvedené v příkladech jsou měřeny v podstatě v souladu s následujícími postupy.

PVB reziduální hydroxyl (= PVOH): ASTM 1396.

- 20 Spontánním vypocováním (S.E.) se měří kompatibilita změkčovadla a PVB pryskyřice při extrémních očekávaných operačních teplot a vlhkosti. Smíchá se změkčovadlo a PVB vyvinuté (v pojmech množství změkčovadla) na teplotu zvratu skla $T_g 31 \pm 1^\circ\text{C}$ po dobu 8 minut při 150°C v Brabenderově mixéru vybaveném sigmoidními noži při otáčkách 50 za minutu. Za použití zahřívajícího hydraulického lisu (149°C , 5,5 MPa po dobu minut, vtlačí se PVB do 0,76 mm úzkých
- 25 fólií, rozetře na vzorky 17,5x 38 mm, suší se 5 dnů v exsikátoru a zváží se, aby se zjistila suchá hmotnost. Vzorky se dají do vlhkého exsikátoru (uzavřená nádoba obsahující vodu pro dosažení 100 % relativní vlhkosti (RH)) udržovaného při různých teplotách po dobu 7 dní. Aby se odstranilo vypocené změkčovadlo, otre se lehce z povrchu vzorku a poté se vzorky suší v exsikátoru 5
- 30 dní. Hmotnostní úbytek se vypočte jako % původní hmotnosti změkčovadla jako spontánní vypocování.

Příklady 1 až 5

- 35 Směs PVB pryskyřice s uvedeným PVB reziduálním obsahem hydroxylových skupin s různým množstvím kapalného 6GEH změkčovadla se zformuje do fólie a testuje na kompatibilitu za použití testu spontánního vypocování (S.E.). Smíchají se díly změkčovadla na 100 dílů PVB pryskyřice, což vede k $31 \pm 1^\circ\text{C}$ T_g . Výsledky jsou v tabulce 1 a (S.E.) výkresu.
- 40

Tabulka 1

Příklad	PPHR	%PVOH
1	37,6	17,1
2	39,2	18,1
3	40,2	18,6
4	41,7	19,4
5	43,1	19,9

- 45 Výsledky spontánního vypocování uvedené na výkresu pro příklady 1 až 3 ve srovnání s příklady 4, 5 ilustrují neočekávanou kompatibilitu 3GEH změkčovadla s druhy PVB pryskyřice v úzkém rozmezí 17,1 až 18,6 % PVOH natolik, že se projevuje méně než 1% úbytek změkčovadla v celém spektru teplot a vlhkosti, což bude pravděpodobně platit i pro PVB fólie při komerčním použití. Ačkoli graf na výkresu naznačuje, že zahřívání kompozic vede podle příkladů 4, 5 ke

zvýšeným teplotám, například asi 95 °F (35 °C) by zabránilo nadměrnému vypocování, toto nemůže být uplatněno v komerční praxi, jelikož při tak vysokých teplotách se přiléhající vrstvy měkčené fólie budou při skladování vzájemně lepit (tvořit blok). Méně než 3% úbytek je považován za maximální horní limit, který by měl nastat při méně než 19,5 % PVOH. Výhodná úroveň PVOH je 17 až 19 %.

Příklady 6 až 9

Fólie různých 3GEH měkčených PVB kompozic byly skladovány ve válcové formě při 50 °F (10 °C) asi 9 měsíců ve skladu při obsahu vlhkosti asi 0,4 až 0,6 %. Kompozice fólií byly následující:

Tabulka 1

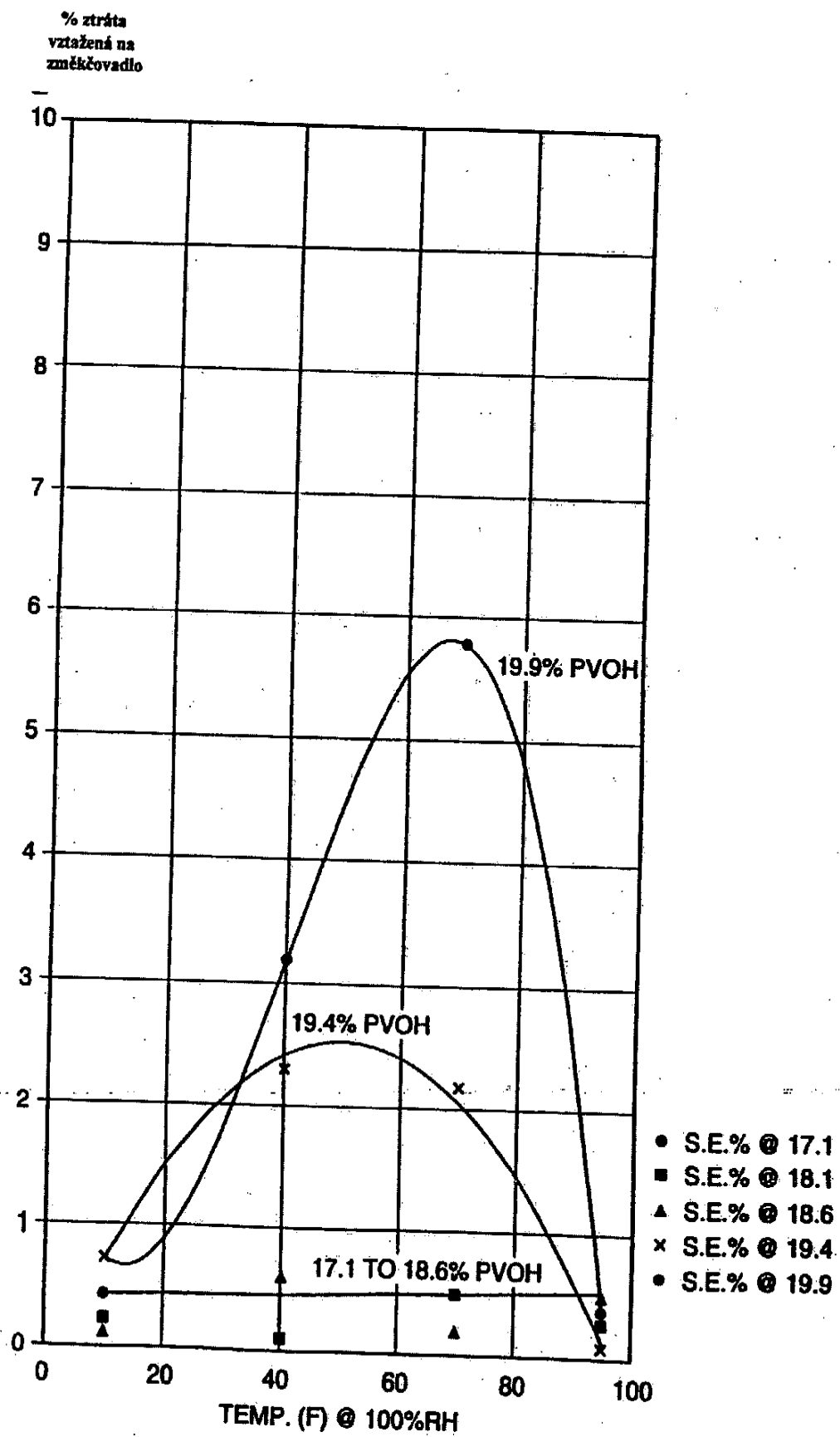
Příklad	PPHR	%PVOH
6	41	18,3
7	39,5	18,6
8	44	20,0
9	42	20,3

Když byly tyto válce rozvinuty a testovány vizuálně, fólie podle příkladů 8, 9 měly nepříjemnou povrchovou vrstvu změkčovadla ve srovnání s fóliemi podle příkladů 6, 7, které žádnou takovou neměly. Laboratorní výsledky podle příkladů 1 až 5 jsou těmito příklady komerčního použití potvrzeny.

Předchozí popis je pouze pro ilustraci a nesmí být chápán v omezeném smyslu. Různé modifikace a změny budou odborníkům v dané oblasti zřejmé. Proto jsou výše uvedené příklady pouze ilustrující a rozsah vynálezu je určený následujícími nároky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polyvinylbutyralová pryskyřice s obsahem hydroxylových skupin 17 až 19,4 % hmotnostních, přepočtených na polyvinylalkohol, měkčená 35 až 45 díly triethylenglykol-di-2-ethylhexanoátu na 100 dílů polyvinylbutyralové pryskyřice.
2. Měkčená polyvinylbutyralová pryskyřice podle nároku 1, kde obsah hydroxylových skupin představuje 17 až 19 % hmotnostních přepočtených na polyvinylalkohol.
3. Fólie tvořená polyvinylbutyralovou pryskyřicí s obsahem hydroxylových skupin 17 až 19,4 % hmotnostních, přepočtených na polyvinylalkohol, měkčená 35 až 45 díly triethylenglykol-di-ethylhexanoátu na 100 dílů polyvinylbutyralové pryskyřice.
4. Fólie podle nároku 3, kde obsah hydroxylových skupin představuje 17 až 19 % hmotnostních přepočtených na polyvinylalkohol.



R.H. = relativní vlhkost
S.E. = spontánní vypocování

Konec dokumentu