



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К П А Т Е Н Т У

(11) 900815

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 12.08.76 (21) 2390473/05

(23) Приоритет - (32) 13.08.75

(31) 604271 (33) США

(51) М. Кл.³

С 08 F 116/38
С 08 J 5/18

Опубликовано 23.01.82. Бюллетень № 3

(53) УДК 678.744.
.534.2
(088.8)

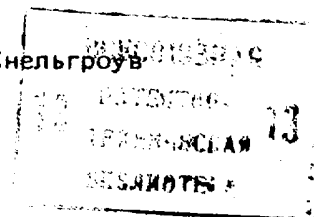
Дата опубликования описания 23.01.82

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Джордж Эдвард Монт и Джеймс Артур Снельгроув
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Монсанто Компани"
(США)



(54) СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ ВЯЗКОСТИ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬНЫХ СМОЛ

1

Изобретение относится к способу стабилизации вязкости поливинилацеталевых смол, в частности, применяемых в качестве промежуточных слоев для слоистого безосколочного стекла, нашедшего применения в разного рода средствах транспорта, например для ветрозащитных стекол у автомобилей, а также в архитектурных целях.

Известен способ стабилизации вязкости поливинилбутиральных смол в процессе переработки их в листовый материал. При этом вводят пластификаторы при получении безосколочного стекла. Поливинилацеталевые промежуточные слои подвергаются во время процесса экструзии воздействию повышенных температур, а также во время сушки полученных листов и изготовления из листов слоистого продукта [1].

Однако повышенные температуры вызывают разрушение поливинилацетата, что выражается в понижении вязкости и пожелтении. Некоторое снижение вяз-

2

кости также может произойти во время процесса старения.

Цель изобретения - получение поливинилацеталевых промежуточных слоев повышенной вязкостной устойчивости.

Поставленная цель достигается тем, что перед переработкой в смолу вводят 0,002-0,13% от веса исходной смолы буфера с рН 3-7.

На фиг.1 показан график процентного спада вязкости относительно рН буферного соединения; на фиг.2 - график, показывающий разные компоненты, включенные в цитратную буферную систему при разных значениях рН.

Применяемые буферы включают лимонную кислоту (кривая А), моносодовый цитрат (кривая В), динатрийцитрат (кривая С) и тринатрийцитрат (кривая D).

Поливинилбутиральные смолы обладают молекулярным весом по Штаудингеру 50000-600000, предпочтительно

5

10

15

20

25

150000-270000, и содержат 5-30 вес.% гидроксильных групп (считаемых поливиниловым спиртом) и 0-40 вес.% сложноэфирных групп (предпочтительно, ацетатных), причем выравнивающим соединением в основном является ацеталь.

Если ацеталь представляет собой бутилальдегидацеталь, поливинилацеталевая смола предпочтительно содержит 12-25 вес.% гидроксильных групп (считаемых поливиниловым спиртом) и 0-3 вес.% сложноэфирных групп (например, ацетатных, считаемых поливиниловым сложным эфиром), при этом выравнивающим соединением в основном является бутиральдегидацеталь.

Поливинилбутиральная смола может содержать 20-80 вес.ч. пластификатора на 100 вес.ч. смолы, в случае применения для ветрозащитных стекол обычно до 20-50 вес.ч. (особенно для поливинилбутиралей, содержащих 12-23 вес.% винилового спирта).

Пластификаторами являются сложные эфиры полиосновных кислот или же многоатомный спирт, в частности триэтиленгликоль-ди(2-этил-бутират), дибутилсебакат, дигексиладипат и комбинации дигексиладипата с фосфатным пластификатором.

Буферные соединения для регулирования pH представляют собой системы, предотвращающие изменения pH в случае добавления в систему кислот или оснований. Буфер не должен содержать соляной, азотной и серной кислот, которые могут вызвать разрушение смолы.

К буферным компонентам относятся фосфаты (кислый фосфорнокислый натрий, динатрийфосфат, дикалийфосфат, кислый фосфат этила и соответствующие пиррофосфаты, триполифосфаты и тетрафосфаты); цитраты (кислый цитрат натрия, динатрийцитрат, дикалийцитрат, трикалийцитрат, динатрий-монокалийцитрат, кислый цитрат этила и диметилцитрат); ортофталаты (кислый ортофталат натрия, динатрийортофталат, кислый ортофталат калия, дикалийортофталат и кислый ортофталат этила); бораты, (кислый борат натрия, динатрийборат, дикалийборат, кислый борат этила и соответствующие метатетрабораты); соединения калия (тетраоксалат калия, гидротартрат калия, кислый сукцинат калия, сукцинат калия, кислый фенилсукцинат калия, сили-

цилат калия, сульфосалицилат калия, кислый 1,2-циклогексан-дикарбоксилат калия, кислый 2,3-нафталиндикарбоксилат калия, двуокислый 1,4,5,8-нефталитетракарбоксилат дикалия); сложные моноэфиры фосфорной кислоты и частично нейтрализованные аминокислоты.

К предпочтительным буферным системам относятся фосфаты, цитраты, фталаты и бораты щелочных и щелочно-земельных металлов и комбинации цитрата/фосфата.

Подготовка буферных растворов. Чистота материала.

15 Соляная кислота 0,2 н. и 0,1 н., обычная химически чистая, приготовленная и стандартизованная в соответствии с обычной титрометрической процедурой.

20 Гидроокись натрия 0,1 н., приготовленная свободной от карбонатов и стандартизованная в соответствии с обычной титрометрической процедурой.

25 Кислый фталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $M=204,2$. Химически чистый продукт, имеющийся в наличии, является достаточно чистым. Он может быть рекристаллизован из воды и высушен при $110-120^\circ\text{C}$. Чистота должна проверяться при помощи титрования стандартизованной гидроокиси натрия с использованием фенолфталеина или тимоловой сини в качестве индикатора.

30 0,1 М раствор соли приготавливается в качестве основного раствора.

35 Монокалийевый фосфат KH_2PO_4 , $M=136,2$. Химически чистая соль, имеющаяся в наличии, дважды рекристаллизуется из воды и высушивается при $110-120^\circ\text{C}$. 0,1 М раствор соли приготавливается в качестве основного раствора.

40 Хлорид калия KCl , $M=74,6$. Химически чистый продукт дважды рекристаллизуется из воды и высушивается при 120°C .

45 Борная кислота H_3BO_3 , $M=62,0$. Химически чистый продукт дважды рекристаллизуется из воды и высушивается при 120°C .

50 Борная кислота H_3BO_3 , $M=62,0$. Химически чистый продукт рекристаллизуется и высушивается на воздухе. 0,1 М раствор борной кислоты в 0,1 М хлориде калия готовится в качестве основного раствора.

55 В табл.1 приведены составы и pH буферных смесей Кларка и Лабса при 20°C

Состав и pH буферных смесей Макильвейна.

Основной раствор (А) - 0,2 М двухнатриевый фосфат. Растворить 145 г химически чистых кристаллов в 2 л свободной от CO_2 воды. Титровать 10 мл с 0,1 н. HCl и каплей метилоранжевого индикатора, чтобы достичь цвета, даваемого 30 мл раствора, содержащего 2,28 г химически чистого KH_2PO_4 , и 1,0 г химически чистого NaCl и 250 мл H_2O . Регулировать раствор А для получения 20,00 мл 0,1 н. HCl в повторном титровании.

Основной раствор (В) - 0,1 М лимонная кислота. Растворить 45 г химически чистых кристаллов и разбавить до 2 л. Титровать 10 мл с 0,1 н. NaOH (свободным от карбонатов) и фенолфталеиновым индикатором, а регулировать раствор В для получения 30 мл в повторном титровании.

Для хранения растворов А и В может быть добавлено 0,1% толуола.

Чтобы приготовить буферные смеси, отметить в мерную пипетку требуемый объем раствора А для желаемого pH как показано в табл.2 и добавить соответствующий раствор В, чтобы получить общее количество 10,00 мл.

Буферные системы обычно представляют собой комплексные системы, содержащие более одного класса химических соединений при любом значении pH. Природа классов присутствующих соединений зависит от pH. На графике (фиг.2) при pH 4 присутствует четыре разных класса: лимонная кислота (8,5 вес.%); моносодовый цитрат (77,0 вес.%); дисодовый цитрат (14,0 вес.%) и трисодовый цитрат (0,5 вес.%).

Применяемые буферные соединения имеют pH 3-7. Более низких значений pH следует избегать в целях предотвращения разрушения смолы. При значениях pH выше 7 стабилизация вязкости выражается менее ярко. Количество применяемого буферного соединения составляет 0,002-0,13% от веса исходной в пересчете смолы. В случае применения большего количества буферного соединения возможна потеря требуемых физических свойств или оптических свойств промежуточного слоя и изготавливаемого из него слоистого безосколочного стекла.

Буфер должен быть совместимым с поливинилацеталевой смолой и не ока-

зывать какого-либо отрицательного влияния на физические или оптические свойства слоистого безосколочного стекла, изготовленного из поливинилацеталевой смолы.

Буферные соединения можно добавлять в поливинилацеталевую смолу во время любого обычного процесса обработки смолы (промывки, сушки и т.д.). Буферы также можно добавлять в пластификатор, применяемый для смолы, и при этом добавлять в смолу в стадии пластикации. Буфер также можно добавлять в смолу во время формования, например экструзии смолы с получением листа. Предпочтительно буферные соединения добавляют в смолу перед ее обработкой с получением листового продукта. Буфер вводят одновременно с введением пластификатора в полимер или до подачи пластификатора.

Буфер получают в водном растворе с целью достижения pH 3-7. После этого буферный раствор добавляют в поливинилацеталевую смолу.

Во время экструзии или сушки на воздухе в термически неустойчивой смоле значительно уменьшается вязкость и происходит пожелтение, указывающее на разрушение смолы. В смолах, забуференных согласно изобретению, первоначальная вязкость сохраняется в значительной степени, причем во многих случаях пожелтение не превышает такового незабуференных смол.

Пример 1. Опыт на окисление пластика. 100 вес.ч. смолы смешивают с рассчитанным количеством пластификатора и буферных соединений в колбе с целью получения однородной системы. Образец из пластифицированной смолы помещают в печь с циркуляцией воздуха при 130°C на 45 мин. Контрольный образец выдерживают при комнатной температуре. Вязкость контроля и термообработанного образца измеряют в метаноловом растворе, содержащем 7-12% смолянистых твердых продуктов. Замеры вязкости проводятся при 20°C с применением вискозиметра Ostwald-Fenske Viscometer. Затем высчитывают процентное удержание вязкости термообработанного образца для определения термоокислительной устойчивости забуференной смолы. Изменение вязкости высчитывается следующим образом:

Первоначальная вязкость-вязкость по обработке $\rightarrow X \cdot 100\%$ = изменения (%)
первоначальная вязкость

Опыт на окисление пластика предназначается в первую очередь для экранирования. В условиях опыта не предпринимается попыток исключить воздух, поэтому изменения вязкости и пожелтение оказываются более значительными, чем в случае измерений в условиях экструзии.

Определение процентного пожелтения. Процентное пожелтение определяется с помощью 7,5%-ного раствора смолы в метаноле и колориметра Klett-Sumner-Son Photoelectric Colorimeter. Абсорбцию измеряют при 420 мкм с помощью синего фильтра и при 660 мкм с помощью красного. Данные переводят в проценты. Вычитанием результатов считывания при 420 мкм из результатов считывания при 660 мкм получают процентное пожелтение. Эти значения показывают объем пожелтения смолы.

Смешение в пластификаторе Брабендера. К 40,0 г поливинилбутиральной смолы добавляют надлежащее количество пластификатора, затем смесь перемешивают вручную с целью получения однородной смеси. Затем пластифицированную смолу помещают в смесительную камеру пластографа Брабендера (модель № 537), оснащенного сигмоидными лопастями, продукции фирмы Brabender corp., Rochelle Park, NewSers. Образец затем перемешивают 7 мин при 150°C и 50 об/мин (скорость лопасти). Образец затем испытывают на снижение вязкости и процентное пожелтение.

Примеры 2-21. Приготавливают ряд буферных растворов (соединения, используемые в примерах 3-13, представляют собой буферные смеси по Clark и Lubs, цитратно/фосфатные буферы, применяемые в примерах 15-21, являются буферными смесями по MacIlvaine). Буферные растворы добавляют к поливинилбутиральной смоле с вязкостью 230 сПз с достижением соотношения 1000 вес.ч. буфера (в пересчете на сухой вес) на 1000000 вес.ч. смолы (0,1%). Бутиралева смола содержит 18-21% поливинилового спирта, остаточное количество ацетата менее 2,5 вес.%, причем уравнивается

смола в основном бутиралевыми группами. Уровень титра смолы составляет 106 см³ за счет присутствия ацетата калия. Смолу и буферную смесь затем смешивают с 42 вес.ч. триэтиленгликоль-ди(2-этилбутиратным) пластификатором на 100 вес.ч. смолы. Смолу, буфер и пластификатор тщательно перемешивают, полученную пластифицированную смесь подвергают опыту на окисление пластика. По проведении этого опыта на обработанном образце проводят измерения вязкости.

Результаты опытов приведены в табл.3.

Примеры 22-27. Осуществляют аналогично описанному. Используются образовавшиеся отходы, причем в примерах 24 и 27 20 вес.% образовавшихся отходов и 30 вес.% коммерческих отходов (отходы содержат пластификатор на основе триэтиленгликоль-ди-(2-этилбутирата).

Результаты приведены в табл.4.

Как видно из табл.4, в поливинилбутиральных составах, забуференных согласно изобретению, пожелтение меньше, чем в соответствующих незабуференных образцах.

Примеры 28-31. Применяемая смола - поливинилбутиралева смола, пластифицированная с применением 42 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы пластификатора на основе триэтиленгликоль-ди(2-этилбутирата). К листовому продукту добавляют 100 вес.ч. на 1000000 вес.ч. цитрат/фосфатной буферной системы по MacIlvaine (0,1%) со значением pH 3. Экструдированный лист испытывают на спад вязкости и пожелтение.

Результаты приведены в табл.5.

Как видно из табл.5, листовой продукт, экструдированный из поливинилбутиральной смолы, буферированный согласно изобретению, обладает большей вязкостью и меньшей желтизной, чем контрольные образцы, не содержащие буферного соединения.

В табл.6 показано действие буфера (pH 3) на изменение вязкости при применении теста окисления пластика. Смола и буферная система по примеру 29.

П р и м е р ы 32-37. Поливинил-бутиралевою смолу, пластифицированную 33 вес.ч. дигексиладипата на 100 вес.ч. смолы, подвергают опыту на окисление пластика. Применяют три разных куска этого материала от двух разных источников. Пластифицированную смолу обрабатывают буфером, содержащим 100 вес.ч. (0,01%) буферной системы MacIlvaine (цитрат/фосфат, pH 6). Образцы испытывают на процентное снижение вязкости. Результаты приведены в табл.7.

Как видно из табл.7, в пластифицированной смоле, буферированной согласно изобретению, наблюдается меньшее изменение вязкости в течение опыта на окисление пластика.

П р и м е р 38. Двуслоистую единицу (отдельный стеклянный) соединяют с листом толщиной 762 мкм из пластифицированного поливинилбутирала и проверяют на прочность (устойчивость в опыте на ускоренное старение). В поливинилбутиралевою смолу, пластифицированную посредством 42 вес.ч. триэтиленгликоль-ди-(2-этилбутирата), добавляют 100 вес.ч. буферной системы примеров 32-37 с pH 5,5. Применяют также контроль, где поливинил-бутиральный лист содержит 38 вес.ч. пластификатора. Образцы подвергают обработке в печи с циркуляцией воздуха при 65,6°C. Через определенные интервалы образцы испытывают на вязкость смолы, содержание пластификатора и уровни щелочного титра.

Щелочной титр - количество миллилитров 0,01% обычной хлористоводород-

ной кислоты, необходимой для нейтрализации 100 г поливинилацеталевой смолы. Этот тест стандартный и применяется для определения щелочности смолы. Щелочной титр определяют раствором 7 г поливинилацеталевой смолы в 250 см³ предварительно нейтрализованного этилового спирта и титрованием с помощью 0,005 н. соляной кислоты до окончательной точки с применением индикатора бромфенольного синего. Расчет производится с учетом полученных результатов с целью определения количества миллилитров 0,01 н. кислоты, необходимой для 100 г смолы. Результаты приведены в табл.8.

Как видно из табл.8, при обработке смолы буферным соединением согласно изобретению повышается устойчивость смолы.

П р и м е р 39. Осуществляют аналогично примеру 38, однако поливинилацеталевую смолу в двуслоистом продукте изнутри покрывают пленкой из полиэтилентерефталата. В содержании пластификатора изменений не наблюдается, поскольку пленка из полиэтилентерефталата предупреждает потери пластификатора. Однако наблюдаются изменения вязкости и уровней титра.

Результаты приведены в табл.9.

Как видно из табл.9, смола, забуференная согласно изобретению, отличается повышенной стабильностью вязкости.

Т а б л и ц а 1

Состав, мл		pH
1		2
0,2 н. HCl + 0,2 н. KCl, разбавленный до 100 мл		
48,5	25	1,0
32,25	"	1,2
20,75	"	1,4
13,15	"	1,6
8,3	"	1,8

1		2
5,3	-"-	2,0
3,35	-"-	2,2
0,1 н. HCl + 0,1 М $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, разбавленный до 100 мл		
46,70	50 мл	2,2
39,60	-"-	2,4
32,95	-"-	2,6
26,42	-"-	2,8
20,32	-"-	3,0
14,70	-"-	3,2
9,90	-"-	3,4
5,97	-"-	3,6
2,63	-"-	3,8
0,1 н. NaOH + 0,1 М $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, разбавленный до 100 мл		
0,40	50	4,0
3,70	-"-	4,2
7,50	-"-	4,4
12,15	-"-	4,6
17,70	-"-	4,8
23,85	-"-	5,0
29,95	-"-	5,2
35,45	-"-	6,4
39,85	-"-	5,6
43,00	-"-	5,8
45,45	-"-	6,0
0,1 н. NaOH + 0,1 М KH_2PO_4 , разбавленный до 100 мл		
5,70	50	6,0
8,60	-"-	6,2

1		2
12,60	—	6,4
17,80	—	6,6
23,65	—	6,8
29,63	—	7,0
0,1 н. NaOH + 0,1 М KH_2PO_4 , разбавленный до 100 мл		
35,00	50	7,2
89,50	—	7,4
42,80	—	7,6
45,20	—	7,8
46,80	—	8,0
0,1 н. NaOH + 0,1 М H_3BO_3 , разбавленный до 100 мл		
2,26	50	7,8
3,97	—	8,0
5,90	—	8,2
8,50	—	8,4
12,00	—	8,6
16,30	—	8,8
21,30	—	9,0
26,70	—	9,2
32,00	—	9,4
36,85	—	9,6
40,80	—	9,8
43,90	—	10,0

Т а б л и ц а 2

pH	A, мл	pH	A, мл	pH	A, мл	pH	A, мл	pH	A, мл
2,2	0,20	3,4	2,85	4,6	4,67	5,8	6,05	7,0	8,24
2,4	0,62	3,6	3,22	4,8	4,93	6,0	6,32	7,2	8,70
2,6	1,09	3,8	3,55	5,0	5,15	6,2	6,61	7,4	9,09
2,8	1,58	4,0	3,85	5,2	5,36	6,4	6,92	7,6	9,37
3,0	2,05	4,2	4,14	5,4	5,57	6,6	7,27	7,8	9,58
3,2	2,47	4,4	4,41	5,6	5,80	6,8	7,72	8,0	9,73

Т а б л и ц а 3

Пример	Буфер	Количество буферного раствора на 1 кг смолы, мл	pH	Спад вязкости, %
1	2	3	4	5
2	(контроль)	Нет	-	60,5
3	Фосфат	145	6	26,9
4	"	145	6	36,9
5	"	135	7	36,9
6	"	130	8	42,6
7	Фталат	98	4	30,4
8	"	98	4	37,4
9	"	93,5	5	35,2
10	"	89,3	6	39,6
11	Борат	323	8	45,6
12	"	323	8	57,4
13	"	278	9	58,7
14	Ацетат калия/ уксусная кис- лота		4,8	69,5

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5
15	Цитрат/фосфат	51	2,2	34,8
16	"	47,6	3	24,5
17	"	43,5	4	24,8
18	"	43,5	5	24,4
19	"	4,0	6	34,8
20	"	38,5	7	43,9
21	"	35	8	46,9

Т а б л и ц а 4

Пример	Буфер	Количество буфера на 1000000 вес.ч. смолы, вес.ч. (%)	Количество буферного раствора на 1 кг смолы, мл	Отходы, %	Пожелтение, %
22	Контроль	Нет		0	14,8
23	"	"		20	22,4
24	"	"		50	35,8
25	Фосфат	1300(0,13)	188,5	0	14,6
26	"	1300(0,13)	188,5	20	15,7
27	"	600(0,06)	87,0	50	29,0

Т а б л и ц а 5

Пример	Количество буферного раствора на 1 кг смолы, мл	Отходы, %	Вязкость смолы, сПа	Пожелтение, %
28	-	0	178	25,5
29	47,6	0	198	21,8
30	-	50	169	27,7
31	47,6	50	189	23,2

Т а б л и ц а 6

Количество буфера		Количество буферного раствора на 1 кг смолы, мл	Вязкость смолы, сПз
вес. ч.	вес. % от веса исходной смолы		
0	0	0	87
20	0,002	0,95	100
100	0,01	4,76	121
200	0,02	9,52	134
300	0,03	14,28	142
500	0,05	23,80	150
600	0,06	28,56	152
700	0,07	33,32	153
800	0,08	38,08	155
900	0,09	42,84	156
1000	0,1	47,60	157
1300	0,13	61,88	160
Контроль без термообработки			230

Т а б л и ц а 7

Пример	Исходная вязкость, сПз	Количество буферного раствора на 1 кг смолы, мл	Снижение вязкости, %
32	211	0	63
33	211	4,0	34
34	187	0	43
35	187	4,0	27
36	228	0	60
37	228	4,0	50

Т а б л и ц а 8

Показатели	Интервал, сут					
	начало	7	14	21	28	35
Контроль						
Вязкость смолы, сПз	160	-	90	62	40 ⁺	-
Содержание пластификатора, части на 100	38	-	30	23	18	-
Титр, см ³	16	-	-	16	1	-
Буференная система						
Вязкость смолы, сПз	200	180	158	-	142	148
Содержание пластификатора, части на 100	42	39	34	-	27	24
Титр, см ³	39	-	39	-	34	23

П р и м е ч а н и е . ⁺ частичная нерастворимость.

Т а б л и ц а 9

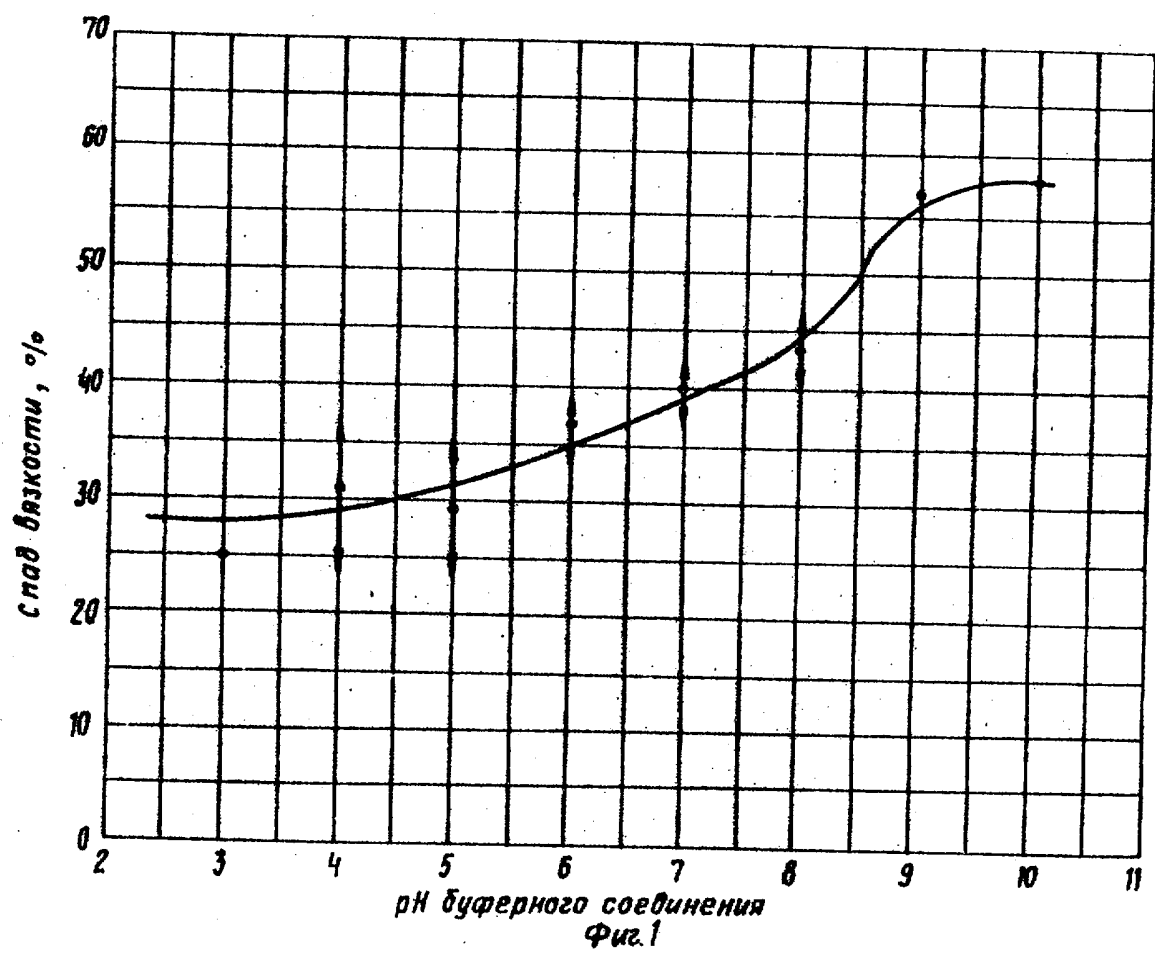
Показатели	Интервал, сут					
	начало	7	14	21	28	35
Контроль						
Вязкость смолы, сПз	195	125	117	107	102	96 93
Титр, см ³	60	-	52	44	45	28 40
Буференная система						
Вязкость смолы, сПз	200	174	178	-	185	194 190
Титр, см ³	63	-	64	-	50	48 64

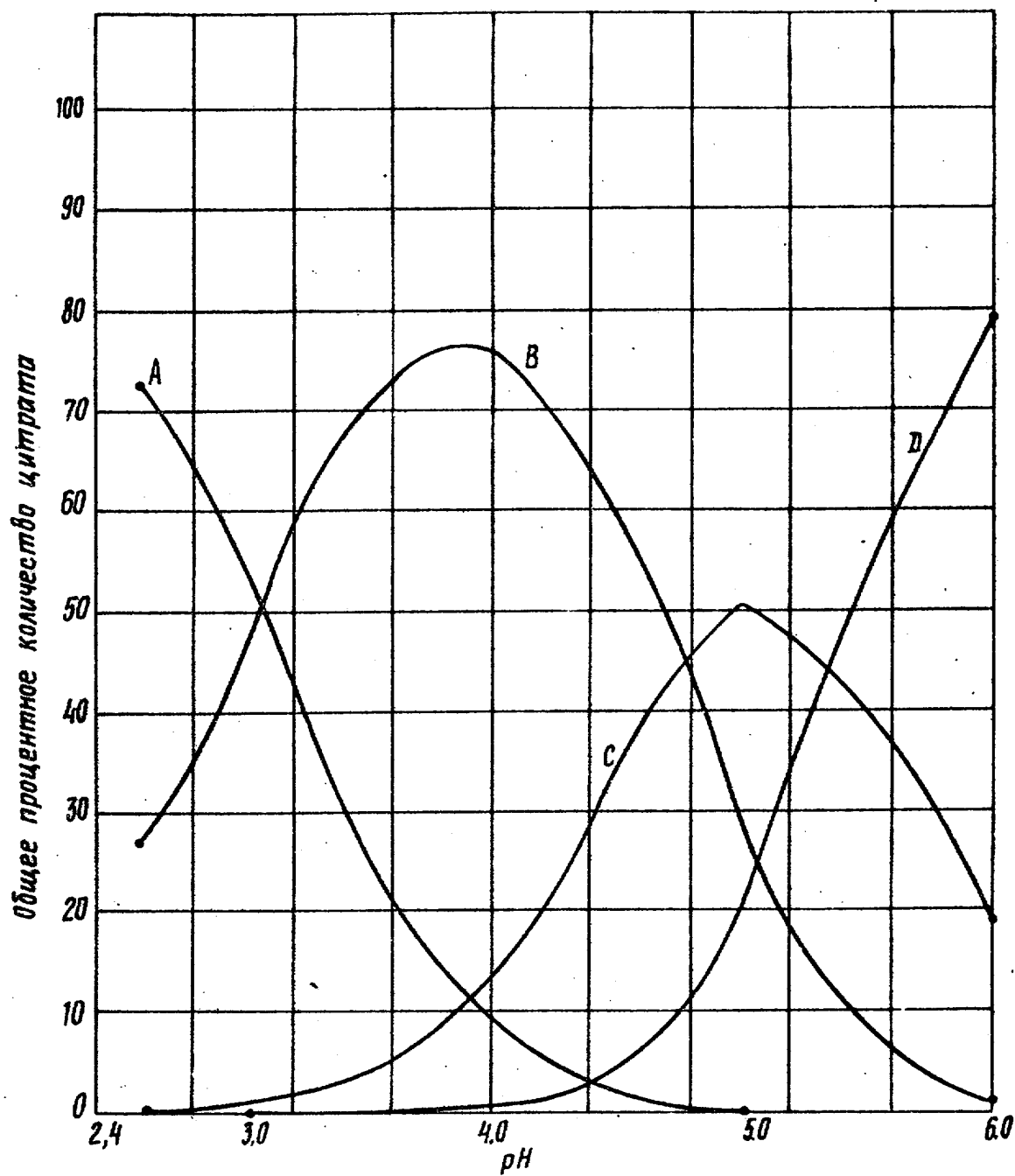
Формула изобретения

Способ стабилизации вязкости поливинилбутиральных смол в процессе переработки их в листовый материал, заключающийся в том, что перед переработкой в смолу вводят 0,002-0,13% от веса исходной смолы буферас pH 3-7.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л., изд-во АН СССР, 1969, т.2, с.832-841 (прототип).





Фиг. 2

Составитель Т.Хороших

Редактор Г.Кацалап Техред С.Мигунова

Корректор А.Ференц

Заказ 12221/77

Тираж 511

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4