



(19) **UA** (11) **77 734** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ**

(21), (22) Заявка: 20040705796 , 17.12.2002

(24) Дата начала действия патента: 15.01.2007

(30) Приоритет: 18.12.2001 DE 101 62 338.0

(46) Дата публикации: 15.01.2007C08L 29/00
20070101CFI20070115RMUA
B32B 17/06
20070101CLI20070115RMUA
C08K 5/103
20070101ALI20070115RMUA

(86) Заявка PCT:
PCT/DE02/04614, 20021217

(72) Изобретатель:

Хосс Манфред, DE,
Колль Бернхард, DE,
Штенцель Хольгер, DE

(73) Патентовладелец:

КУРАРЕЙ СПЕШИЭЛИТИЗ ЮРОП ГМБХ, DE

(54) ПЛЕНКА С УМЕНЬШЕННОЙ АДГЕЗИЕЙ ДЛЯ СЛОИСТЫХ БЕЗОПАСНЫХ СТЕКОЛ, СЛОИСТОЕ
БЕЗОПАСНОЕ СТЕКЛО И СПОСОБ ХРАНЕНИЯ И/ИЛИ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ ПЛЕНКИ

(57) Реферат:

Пластификаторсодержащие пленки на основе частично ацетализированных поливиниловых спиртов, в частности ПВБ, пригодные для использования как промежуточный слой слоистых безопасных стекол, рядом с необходимой отличной адгезией к стеклу имеют также нежелательное самосклеивание (склонность к слипанию). Как примесь, которая снижает самосклеивание пленки, предлагается эстер пентаэритрита в количествах от 0,001 до 0,1 масс. %. Эта примесь не ухудшает адгезию пленки к стеклу. Изобретение применяется

для получения пленок, необходимых для изготовления слоистых безопасных стекол. Благодаря этому изобретению можно отказаться от охлаждения пленок при их укладывании или намотке.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 1, 15.01.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **77 734** (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: 20040705796 , 17.12.2002

(24) Effective date for property rights: 15.01.2007

(30) Priority: 18.12.2001 DE 101 62 338.0

(46) Publication date: 15.01.2007 **C08L 29/00**
20070101CFI20070115RMUA
B32B 17/06
20070101CLI20070115RMUA
C08K 5/103
20070101ALI20070115RMUA

(86) PCT application:
PCT/DE02/04614, 20021217

(72) Inventor:

Hoss Manfred, DE,
Koll Bernhard, DE,
Stenzel Holger, DE

(73) Proprietor:

KURARAY SPECIALITIES EUROPE GMBH, DE

(54) A film with reduced adhesion for laminated SAFETY GLASSES, laminated safety glass and a method for film storage and/or transportation

(57) Abstract:

Plasticized films suitable as an intermediate layer in laminated safety glass and based on partially acetalized polyvinyl alcohols, in particular PVB, have not only the required excellent adhesion to glass but also undesired self-adhesion (susceptibility to blocking). Amounts of from 0.001 to 0.1% by weight of a pentaerythritol ester are proposed for use as an additive which reduces self-adhesion. This additive does not alter the adhesion of the film

to glass. The invention is used for producing films for the production of laminated safety glass. The need to cool the films for stacking or wind-up is substantially eliminated.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 1, 15.01.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **77 734** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) **ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ**

(21), (22) Дані стосовно заявки:
20040705796 , 17.12.2002

(24) Дата набуття чинності: 15.01.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 18.12.2001 DE 101 62 338.0

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.01.2007C08L
29/00
20070101CFI20070115RMUA
B32B 17/06
20070101CLI20070115RMUA
C08K 5/103
20070101ALI20070115RMUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/DE02/04614, 20021217

(72) Винахідник(и):
Хосс Манфред , DE,
Колль Бернхард , DE,
Штенцель Хольгер , DE

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

(54) ПЛІВКА ЗІ ЗМЕНШЕНОЮ АДГЕЗІЄЮ ДЛЯ ШАРУВАТИХ БЕЗПЕЧНИХ СТЕКОЛ, ШАРУВАТЕ БЕЗПЕЧНЕ
СКЛО ТА СПОСІБ ЗБЕРІГАННЯ ТА/АБО ТРАНСПОРТУВАННЯ ПЛІВКИ

(57) Реферат:

Пластифікаторвмісні плівки на основі частково
ацеталізованих полівінілових спиртів, зокрема
ПВБ, придатні для використання як проміжний шар
шаруватих безпечних стекол, поряд з необхідною
відмінною адгезією до скла мають також небажане
самосклеювання (схильність до злипання). Як
домішка, що знижує самосклеювання плівки,

пропонується естер пентаеритриту в кількостях від
0,001 до 0,1 мас. %. Ця домішка не погіршує
адгезію плівки до скла. Винахід застосовується
для одержання плівок, необхідних для
виготовлення шаруватих безпечних стекол. Завдяки
цьому винаходу можна відмовитися від
охолодження плівок при їх складанні чи
намотуванні.

Опис винаходу

Шарувате безпечне скло, що складається із двох листів скла і з'єднуючої їх клейкої плівки із пластифікаторвмісних частково ацеталізованих полівінілових спиртів, переважно із полівінілбутиралу (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.

Тоді як шаруваті безпечні стекла для будівництва повинні мати якомога вищу адгезію між склом і клейкою плівкою, в автомобільній галузі намагаються отримати певну, не надто високу адгезію. Шаруваті безпечні стекла складаються в загальному випадку із двох листів скла і клейкої плівки, що їх з'єднує.

Клейкі плівки для виготовлення шаруватих безпечних стекол, як правило, екструдують і після формоутворення в щільній головці намотують у великі рулони. Однак клейкі плівки - які в подальшому називаються також скорочено ПВБ-плівками - мають добру адгезію не лише до скла, але й до сусідніх витків рулону. Ця властивість, названа "схильністю до злипання", утруднює роботу з плівками, особливо при намотуванні і розмотуванні. Поряд з рулонними матеріалами пластифікаторвмісні ПВБ-продукти продають також у вигляді складених у стопку нарізних матеріалів (так звана "бланочна продукція"), причому і у цьому разі схильність до злипання небажана.

В цій заявці під терміном "полівінілбутираль (ПВБ)" слід розуміти також такі полімери, які мають такі ж властивості з точки зору їх застосовності, як і (пластифікаторвмісний) полівінілбутираль. До них належать, наприклад, етиленвінілацетат або певні інші співполімери етилену. Суттєвими властивостями в контексті даної заявки вважаються зокрема клейкість поверхні, м'якість і еластичність при кімнатній температурі.

Із DE 1704568 A1 відомий спосіб одержання пластифікаторвмісних полівінілбутиральних плівок з матованою поверхнею, згідно з яким уже готову ПВБ-плівку з бажаним вмістом води намотують разом із діючою як прокладка матованою поліолефіною плівкою і отримані таким чином рулони герметично упаковують. Застосування такої проміжної плівки є порівняно важкуватим.

Із DE 1927936 A1 відомий спосіб одержання пластифікаторвмісних полівінілбутиральних плівок з низькою схильністю до склеювання, обом поверхням яких після промивання надають шершавості. Для цього плівки ще у теплому стані після екструзії або в разі необхідності після поверхневого нагрівання припудрюють нейтральними щодо плівки, водорозчинними, негігроскопічними, переважно кристалічними і безбарвними матеріалами, які закріплюють на плівках шляхом гарячого припресовування. Однак цей спосіб є витратним.

Крім того, є численні винаходи, в яких досягнуто нетривале зменшення клейкості пластифікаторвмісних плівок за допомогою спеціальних видів поверхневого тиснення або створення спеціальних поверхневих структур (наприклад, EP 0710545 A1, EP 0185863 B1). Однак у всіх випадках досягнутий таким чином ефект є недостатнім для транспортування рулонів плівки при звичайних температурах довкілля. Тому, незважаючи на спеціальне структурування поверхні, майже виключно рулони із ПВБ-плівки поставляються або із проміжною плівкою або у вигляді так званої "холодної плівки". При цьому плівку ще перед намотуванням охолоджують до температури 4-10°C. Готові рулони плівки мають бути транспортовані до місця подальшої обробки без розриву температурного режиму при температурі, нижчій від 10°C.

Відомі також спроби зменшення схильності ПВБ-плівок до склеювання шляхом модифікації ПВБ-смоли, пластифікатора або шляхом додавання речовин, що зменшують клейкість (US 4,999,078 A1, EP 0067022 B2). Однак недоліком цих способів є те, що погіршується також адгезія плівки до скла під час пізнішого ламінування, або їх дія недостатня для уникнення витратного охолодження. Іншим недоліком цих способів є те, що модифіковані ПВБ-смоли і пластифікатори присутні на ринку в дуже обмежених кількостях. Тому ці способи досі не змогли пробитися на ринок.

Задачею цього винаходу є розробка пластифікаторвмісної плівки на основі частково ацеталізованих полівінілових спиртів, придатної для використання як проміжний шар у шаруватих безпечних стеклах, і позбавленої вказаних вище недоліків, а також шаруватого безпечного скла з такою плівкою.

Основою винаходу є використання певних естерів пентаеритриту для зменшення клейкості плівки до самої себе.

Неочікувано виявилось, що певні естери пентаеритриту уже у надзвичайно малих концентраціях придатні для суттєвого зниження самоклейкості пластифікаторвмісних полівінілбутиральних плівок без негативного впливу на адгезію плівки до скла після ламінування. Також і інші властивості плівки, наприклад, механіка плівки чи висока прозорість, залишилися повністю незмінними.

Для цього винаходу як естери пентаеритриту особливо придатними домішками виявилися зокрема пентаеритрит-тетра-стеарати і пентаеритрит-(моно, ді, чи три)-адіпато-стеарати, останні зокрема у вигляді суміші ізомерів.

Використовувані відповідно до винаходу естери є естерами пентаеритриту, чотириатомного спирту, причому одна чи кілька спиртових груп заміщені одно- чи багатоатомними карбоновими кислотами. Використовувані для естеризації кислоти є переважно довголанцюговими кислотами, зокрема такими, що містять від 12 до 21 атомів вуглецю. Переважні естери пентаеритриту наведені в пунктах 2-5 формули винаходу.

Переважає естери пентаеритриту уже при кількостях від 0,002 до 0,005мас.%, тобто 20-50млн⁻¹, мають відчутну антизліпальну дію. Вони використовуються у кількостях від 0,01 до 0,1мас.% відносно маси плівки. При використанні кількостей, більших, ніж 1мас.%, виникає небезпека помутніння плівки тому використання для проміжного шару шаруватих безпечних стеклок плівок з високим вмістом естеру пентаеритриту, як правило, слід уникати.

Виявилось особливо доцільним домішку естерів пентаеритриту попередньо диспергувати у використовуваних пластифікаторах або, в разі, коли вони розчиняються в них, розчиняти. Після цього виготовлення плівок здійснюють відомим чином, наприклад, шляхом екструзії з використанням щільної головки згідно з EP 0185863 B1. В разі нерозчинних естерів пентаеритриту їх розплавляють у екструдері і рівномірно розподіляють у розплаві.

Як пластифікатори придатні всі відомі з рівня техніки пластифікатори, зокрема естери багатоатомних кислот, багатоатомних спиртів чи олігоетергліколів, такі як, наприклад, естери адипінової кислоти, естери себацінової чи фталевої кислот, зокрема ди-п-гексиладипат, дибутилсебазат, діоктилфталат, естери ди-, три- чи тетраглікогену з розгалуженими чи нерозгалуженими аліфатичними карбоновими кислотами, та суміші цих естерів.

Як стандартні пластифікатори перевагу мають естери аліфатичних діолів з довголанцюговими аліфатичними карбоновими кислотами, зокрема естер триетиленгліколю з аліфатичними карбоновими кислотами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю, такі як 2-етилмасляна кислота чи н-гептанова кислота. Зокрема перевагу мають один чи кілька пластифікаторів із групи, що включає: ди-п-гексиладипат (DHA), дибутилсебазат (DBS), діоктилфталат (DOP), естери ди-, три- чи тетраглікогену з розгалуженими чи нерозгалуженими аліфатичними карбоновими кислотами, зокрема триетиленгліколь-біс-2 етилбутират (3GH), триетиленгліколь-біс-п-гептаноат (3G7), триетиленгліколь-біс-2-етилгексаноат (3G8), тетраетиленгліколь-біс-п-гептаноат (4G7).

Однак використовувати відповідно до винаходу естери пентаеритриту уможливають також використання спеціальних пластифікаторів, які, наприклад, надають плівці покращену властивість шумопоглинання; див. також заявку DE 19938159 A1, на повний зміст якої дається посилання цим згадуванням. До них належать зокрема пластифікатори із групи, що включає:

- поліалкіленгліколи загальної формули

$\text{HO}-(\text{R}-\text{O})_n-\text{H}$, де R означає алкілен, а $n \geq 5$,

- блок-співполімери із етилен- і пропіленгліколю загальної формули

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{H}$, де $n \geq 2$, $m \geq 3$, а $(n+m) < 25$,

- похідні блок-співполімерів із етилен- і пропіленгліколю загальної формули $\text{R}_1\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{H}$ або $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{R}_1$, де $n \geq 2$, $m \geq 3$, а $(n+m) < 25$, а R_1 означає органічний залишок,

- похідні поліалкіленгліколів загальної формули

$\text{R}_1\text{O}-(\text{R}_2-\text{O})_n-\text{H}$, де R_2 означає алкілен, а $n \geq 2$, в яких водень однієї з двох термінальних гідроксильних груп

поліалкіленгліколю заміщений органічним залишком R_1 ,

- похідні поліалкіленгліколів загальної формули

$\text{R}_1\text{O}-(\text{R}_2-\text{O})_n-\text{R}_3$, де R_2 означає алкілен, а $n \geq 5$, в яких водень термінальних гідроксильних груп поліалкіленгліколю заміщений органічним залишком R_1 або R_3 .

Ці спеціальні пластифікатори використовують переважно у комбінації з одним чи кількома стандартними пластифікаторами.

Ці спеціальні пластифікатори без використання відповідних винаходів естерів пентаеритриту призводять, як правило, до дуже високої схильності плівки до склеювання, внаслідок чого виникають проблеми при подальшому ламінуванні і особливо - при намотуванні і розмотуванні. Використовувати відповідно до винаходу естери пентаеритриту мають синергійний вплив на зменшення схильності до склеювання цих плівок на основі частково ацеталізованих полівінілових спиртів, за своєю природою схильних до склеювання; тому використання естерів пентаеритриту для виготовлення плівок з цими пластифікаторами особливо рекомендується.

Пластифікована частково ацеталізована полівінілспиртова смола містить переважно 25-45 масових часток, особливо переважно 30-40 масових часток пластифікатора відносно 100 масових часток смоли. Відомо, що більший вміст пластифікатора призводить до підвищеної самосклеюваності плівок. Використання ж відповідних винаходів естерів пентаеритриту уможливають також використання більших кількостей пластифікаторів, які без такої домішки не могли б бути оброблені.

Частково ацеталізовані полівінілові спирти можуть бути одержані 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 10-25мас.%, переважно 17-23мас.%, і особливо переважно 19-21мас.% вінілспиртового залишку. Полівінілбутираль при необхідності містить додатково 0-20мас.%, переважно 0,5-2,5мас.% ацетатного залишку.

Вміст води у плівці становить переважно 0,15-0,8мас.%, зокрема 0,2-0,5мас.%.

Суттєва перевага використовуваних відповідно до винаходу естерів пентаеритриту полягає в тому, що, з одного боку, значно знижується самосклеюваність пластифікованій плівки на основі частково ацеталізованих полівінілових спиртів, використовуваної як проміжний шар в шаруватих безпечних стеклах, але, з іншого боку, не погіршується адгезія плівки до скла.

Із EP 0067022 B2 відомий тест на міцність склеювання, так званий T-peel-strength-тест, для кількісної оцінки самосклеюваності (схильності до склеювання): дві смужки плівки, що підлягає тестуванню, розмірами 3см х 10см кладуть одна на іншу і при навантаженні 60Н витримують протягом 48 годин при температурі 20°C. Потім смужки відривають одну від іншої з певною швидкістю 500мм/хв під кутом 2х90°, вимірюючи необхідне для цього зусилля. В решті посилаємося на опис T-peel-strength-тесту, наведений в EP 0067022 B2.

Цей T-peel-strength-тест добре придатний для визначення мінімально необхідних кількостей використовуваних відповідно до винаходу естерів пентаеритриту. Перевагу має така кількість естеру пентаеритриту, яка зумовлює зменшення відривної сили щонайменше на 20 %, переважно щонайменше на 50%, особливо переважно щонайменше на 90%.

Для оцінки адгезії ПВБ-плівки до мінерального скла використовують так званий метод компресійного відшарування згідно з DE 19756274 A1. Для виготовлення дослідних зразків клейку ПВБ-плівку, що підлягає тестуванню, поміщують між двома пластинами силікатного скла розмірами 300мм x 300мм, у печі попереднього склеювання за допомогою каландрувальних валків отримують напівфабрикат, а потім у автоклаві під тиском 12бар при температурі 140°C спресовують з отриманням плоского листа шаруватого безпечного скла. Із отриманого таким чином шаруватого безпечного скла вирізають 10 пробних зразків розмірами 25,4мм x 25,4мм. Їх затискають під кутом 45° у схематично зображеному на Фіг.1 в DE 19756274 A1 тестувальному пристрої, що складається із двох частин. До верхньої частини прикладають точно вертикально вниз орієнтоване, наростаюче зусилля до настання розшарування всередині пробного зразка, тобто тестованого шаруватого безпечного скла. Параметри тестування наведені в таблиці:

Таблиця 1	
Пробний зразок:	Квадратний, 25,4мм x 25,4мм
Структура:	Нижній лист скла прилягає до плівки верхньою поверхнею(повітря/повітря), або
	Верхній і нижній листи скла прилягають до плівки нижніми поверхнями, що контактували з оловом (олово/олово)
Витримування перед тестуванням:	4год при стандартних кліматичних умовах: температура 23°C; відносна вологість повітря 50%
Подача:	2,5мм/хв
Кількість зразків:	10
Оцінка:	Максимальне зусилля, необхідне для відшарування плівки від скла (у Н/мм ² або у фунтах на квадратний дюйм)

У кожному прикладі для десяти однакових зразків лінійно визначали зусилля, при якому настає відшарування. У наступних прикладах і у формулі винаходу під середнім значенням компресійного відшарування мається на увазі це середнє значення із 10 вимірювань. В решті дається посилання на DE 19756274 A1.

Шляхи здійснення винаходу і порівняльні приклади

Порівняльний приклад 1 і приклади 2-4

До 74 масових часток полівінілбутиральної смоли із вмістом 20,5мас.% залишку вінілового спирту і 0,8мас.% вінілацетатного залишку додавали 26 масових часток триетиленгліколь-біс-2-гептаноату (3G7) як пластифікатор разом із 0,15 масових часток УФ-абсорбера Tinuvin® Р (виробник: фірма Ciba). Вказані у наступній таблиці кількості пентаеритрит-тетра-стеарату, продукту Glycolube® Р фірми Lonza, попередньо диспергували у пластифікаторі. Суміш екструдували у двошнековому екструдері зі щільною головкою при температурі розплаву 200°C з отриманням прозорої плівки товщиною 0,38мм з шершавою поверхнею, R_z=8мкм. Вміст води у плівці у всіх пробах становив близько 0,45мас.%.

Таблиця 2				
Склад	Порівн. приклад 1	Приклад 2	Приклад 3	Приклад 4
Полівінілбутиральна смола [мас. частки]	74,0	74,0	74,0	74,0
Пластифікатор 3G7 [мас.частки]	26,0	26,0	26,0	26,0
УФ-адсорбер [мас.частки]	0,15	0,15	0,15	0,15
Пентаеритрит-тетра-стеарат [мас.%]	0	0,001%	0,0025%	0,005%
Тест на компресійне відшарування повітря/повітря [Н/мм ²]	27,7	28,1	30,1	29,7
Олово/олово [Н/мм ²]	17,5	18,3	17,9	17,4
Сила злипання (згідно з EP 0 067 022 B2) [Н/30мм]	25	24	17	8

Видно, що додавання близько 0,0025мас.%=25млн⁻¹ пентаеритрит-тетра-стеарату як естеру пентаеритриту уже зумовлює відчутне зниження сили злипання, тоді як адгезія до скла (тест на компресійне відшарування) залишається незмінною в межах точності вимірювання. При додаванні 0,005мас.%=50млн⁻¹ пентаеритрит-тетра-стеарату досягається зменшення сили злипання майже на 70% - до 8 [Н/30мм].

Порівняльний приклад 5, приклади 6-9

Діяли за методикою, описаною в прикладі 1, одначе з більшими градаціями вмісту пентаеритрит-тетра-стеарату {Glycolube® Р} згідно з таблицею 3. Як полівінілбутиральну смолу використовували смолу з вмістом залишку вінілового спирту, рівним 20,5мас.% і вмістом залишку вінілацетату, рівним 0,8мас.%. Використання лише 0,01мас.% естеру пентаеритриту типу пентаеритрит-тетра-стеарат дає зменшення сили злипання до 1,2 [Н/30мм], тобто майже на 90%. Збільшення вмісту пентаеритрит-тетра-стеарату до 0,2мас.%=200млн⁻¹ веде до подальшого зниження сили злипання до менш, ніж 1,5% початкового значення, тоді як подальше збільшення вмісту пентаеритрит-тетра-стеарату дає лише незначне зниження сили злипання.

Таблиця 3					
Склад	Порівн. приклад 5	Приклад 6	Приклад 7	Приклад 8	Приклад 9

Полівінілбутиральна смола [мас.частки]	74,0	74,0	74,0	74,0	74,0
Пластифікатор 3G7 [мас.частки]	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
УФ-адсорбер [мас.частки]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Пентаеритрит-тетра-стеарат [мас. %]	0	0,01%	0,02%	0,03%	0,04%
Тест на компресійне відшарування повітря/повітря [Н/мм ²]	27,7	28,7	27,4	24,5	22,5
Олово/олово [Н/мм ²]	17,5	19,1	19,3	17,7	15,2
Сила злипання (згідно з EP 0067022 B2) [Н/30мм]	25	1,2	0,30	0,22	0,20

Дія таких кількостей пентаеритрит-тетра-стеарату така суттєва, що можна повністю відмовитися від охолодження плівок до температур близько 30-40°C. Це дає значну економію при виготовленні, транспортуванні і використанні відповідних винаходів плівок.

(Порівняльні) приклади 10-12

Діяли за методикою, описаною в прикладі 1, однак з використанням пентаеритрит-адіпато-стеарату типу Advalube® E-2100 фірми Rohm & Haas, згідно з таблицею 4. Advalube® E-2100 є ізомерною сумішшю, що містить пентаеритрит-моно-адіпато-стеарат, пентаеритрит-ді-адіпато-стеарат і пентаеритрит-три-адіпато-стеарат, тобто суміш одно-тризаміщених пентаеритритів. Вміст лише 0,04мас.% естеру пентаеритриту цього типу дає зниження сили злипання до 1,0 [Н/30мм], тобто майже на 95%. Підвищення вмісту пентаеритрит-(моно, ді, три)-адіпато-стеарату до 0,1мас. %=1000млн⁻¹ веде до подальшого зниження сили злипання до менше, ніж 1% від початкового значення.

Таблиця 4			
Склад	Порівняльний приклад 10	Приклад 11	Приклад 12
Полівінілбутиральна смола [мас.частки]	74,0	74,0	74,0
Пластифікатор 3G7 [мас.частки]	26,0	26,0	26,0
УФ-адсорбер [мас.частки]	0,15	0,15	0,15
Пентаеритрит-адіпато-стеарат (суміш ізомерів) [мас. %]	0	0,04%	0,10%
Тест на компресійне відшарування повітря/повітря [Н/мм ²]	27,7	24,1	23,9
Олово/олово [Н/мм ²]	17,5	16,1	14,9
Сила злипання (згідно з EP 0067022 B2) [Н/30мм]	25	1,0	0,2

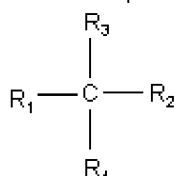
Порівняльний приклад 13, приклад 14

Діяли за методикою, описаною в прикладі 1, однак з використанням пластифікатора у вигляді суміші із ди-п-гексиладіпату (DHA) і Marlophen® NP 6 фірми Condea, з обох кінців заміщеного поліетиленгліколю з вмістом поліетиленгліколю з DP 6 і ізононілфенольними частками на обох гідроксильних кінцях. Такий склад плівки надає їй покращених акустичних властивостей, як описано в DE 19938159 A1. Без відповідного винаходу додання пентаеритрит-тетра-стеарату ця плівка має невелику силу злипання - 11 [Н/30мм]. Однак, оскільки ця плівка внаслідок такої кількості пластифікатора значно м'якша від стандартної плівки, така сила злипання погіршує поведінку з плівкою у великих масштабах. Додавання 0,04мас.% пентаеритрит-тетра-стеарату зменшує це значення до 0,12 [Н/30мм] або майже до 1% від початкового значення, що значно покращує поведінку з плівкою.

Таблиця 6		
Склад	Порівняльний приклад 13	Приклад 14
Полівінілбутиральна смола [мас.частки]	66,0	66,0
Пластифікатор DHA [мас.частки]	22,0	22,0
Пластифікатор NP 6 [мас.частки]	12,0	12,0
УФ-адсорбер [мас.частки]	0,15	0,15
Пентаеритрит-тетра-стеарат[мас. %]	0	0,04%
Тест на компресійне відшарування повітря/повітря [Н/мм ²]	20,5	20,5
Олово/олово [Н/мм ²]	10,5	11,5
Сила злипання (згідно з EP 0067022 B2) [Н/мм]	10,9	0,12

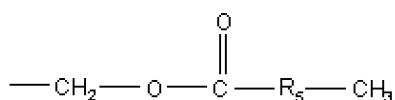
Формула винаходу

1. Пластифікаторвмісна плівка на основі частково ацеталізованих полівінілових спиртів, придатна як проміжний шар в шаруватих безпечних стеклах, яка відрізняється тим, що вона додатково містить один або кілька естерів пентаеритриту загальної формули:



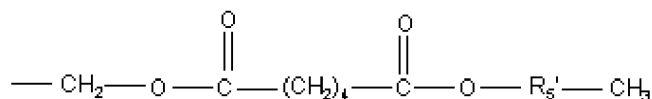
де $R_1, R_2, R_3 =$

або



5

, або



$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_7,$

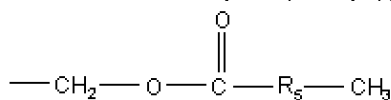
10

де R_5, R_5' означають насичений чи ненасичений вуглеводень з кількістю атомів вуглецю від 1 до 26,

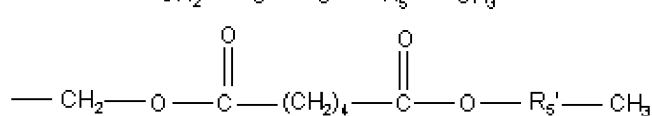
R_7 означає водень, алкільну чи арильну групу,

а $R_4 =$

або



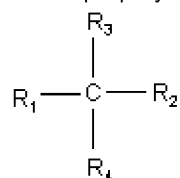
15



де R_5, R_5' означають насичений чи ненасичений вуглеводень з кількістю атомів вуглецю від 1 до 26.

20

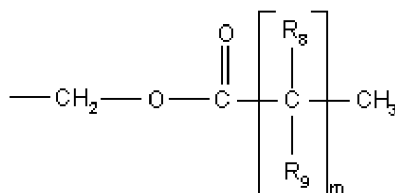
2. Пластифікаторвмісна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що вона містить один або кілька естерів пентаеритриту загальної формули:



25

де $R_1, R_2, R_3 =$

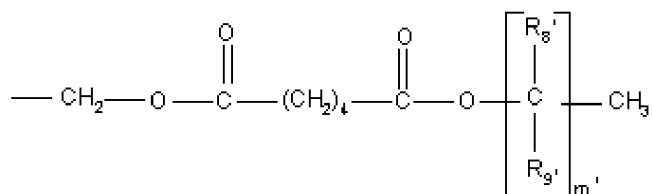
або



30

35

, або



40

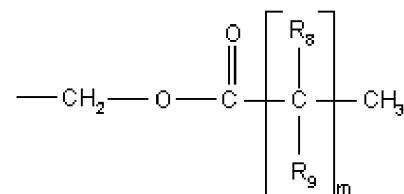
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_7,$

45

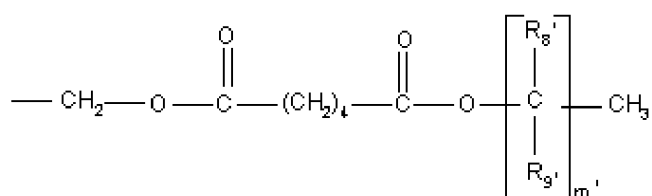
де $R_7, R_8, R_8', R_9, R_9'$ означають кожен водень, алкільну чи арильну групу, а $m, m' = 1-26,$

а $R_4 =$

або



50



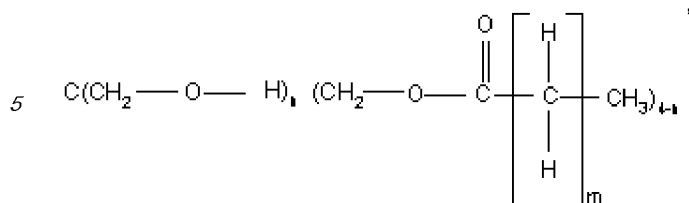
55

60

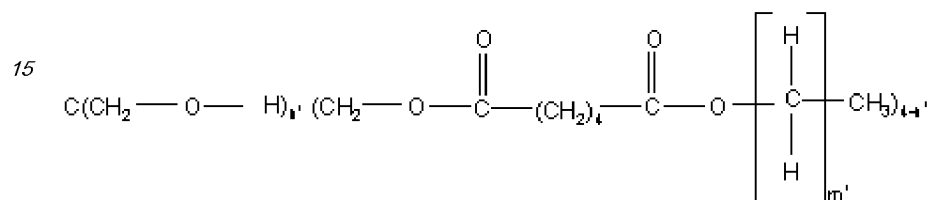
де R_8, R_8', R_9, R_9' означають кожен водень, алкільну чи арильну групу, а $m, m' = 1-26.$

3. Пластифікаторвмісна плівка за п. 2, яка відрізняється тим, що як естер пентаеритриту вона містить естер формули

65



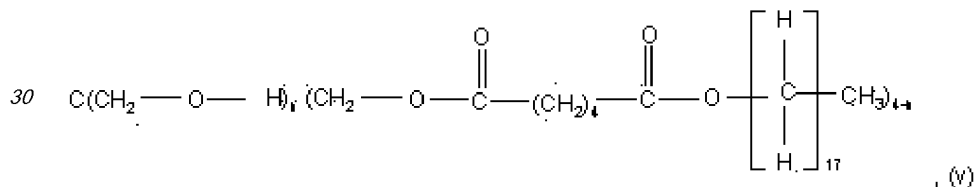
10 де $n = 0-2$,
а $m = 11-20$,
або



20 де $n' = 1-3$,
а $m' = 11-20$.

4. Пластифікаторвмісна плівка за п. 3, яка відрізняється тим, що як естер пентаеритриту вона містить пентаеритриттетрастеарат.

25 5. Пластифікаторвмісна плівка за п. 4, яка відрізняється тим, що як естер пентаеритриту вона містить пентаеритрит(моно-, ди- або три)адипатостеарат формули:



де $n = 1, 2$ або 3 .

35 6. Пластифікаторвмісна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що вона містить один або кілька естерів пентаеритриту в кількості, більшій ніж $0,002$ мас. %, зокрема $0,01-0,1$ мас. % відносно загальної маси плівки.

7. Пластифікаторвмісна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що естер чи естери пентаеритриту рівномірно розчинені чи дисперговані в плівці.

40 8. Пластифікаторвмісна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що вона містить один або кілька пластифікаторів із групи, що включає

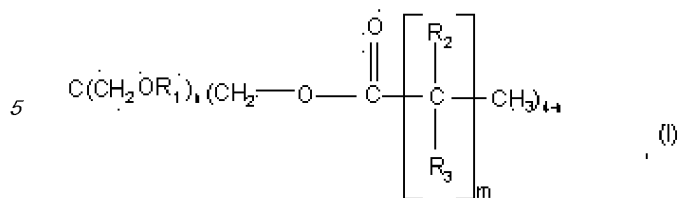
- естери адипінової кислоти,
 - естери себацінової кислоти,
 - естери фталевої кислоти,
 - естери ди-, три- чи тетрагліколів з лінійними чи розгалуженими аліфатичними карбоновими кислотами,
- 45 зокрема триетиленгліколь-біс-2-етилбутират (3GH), триетиленгліколь-біс-п-гептаноат (3G7), триетиленгліколь-біс-2-етилгексаноат (3G8), тетраетиленгліколь-біс-п-гептаноат (4G7).

9. Пластифікаторвмісна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що вона містить один або кілька пластифікаторів із групи, що включає

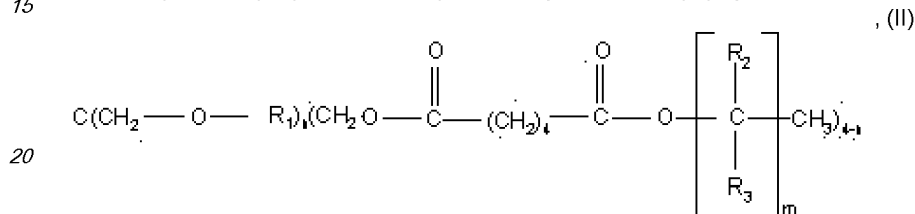
- поліалкіленгліколи загальної формули $\text{HO}-(\text{R}-\text{O})_n-\text{H}$, де R означає алкілен, а $n > 5$,
- 50 - блок-співполімери з етилен- і пропіленгліколю загальної формули $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{H}$, де $n > 2$, $m > 3$, а $(n + m) < 25$,
- похідні блок-співполімерів із етилен- і пропіленгліколю загальної формули $\text{R}_1\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{H}$ або $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{R}_1$, де $n > 2$, $m > 3$, а $(n + m) < 25$, а R_1 означає органічний залишок,
- 55 - похідні поліалкіленгліколів загальної формули $\text{R}_1-\text{O}-(\text{R}_2-\text{O})_n-\text{H}$, де R_2 означає алкілен, а $n \geq 2$, в яких водень однієї з двох кінцевих гідроксильних груп поліалкіленгліколю заміщений органічним залишком R_1 ,
- похідні поліалкіленгліколів загальної формули $\text{R}_1-\text{O}-(\text{R}_2-\text{O})_n-\text{R}_3$, де R_2 означає алкілен, а $n > 5$, в яких водень кінцевих гідроксильних груп поліалкіленгліколю заміщений органічним залишком R_1 або R_3 .

10. Застосування одного або кількох естерів із групи, що включає

60 - естер пентаеритриту загальної формули:



де R₁ означає водень, алкільну чи арильну групу,
 R₂ означає водень, алкільну чи арильну групу,
 R₃ означає водень, алкільну чи арильну групу,
 n = 0-3,
 m = 1-26,
 - естер пентаеритритадиатокарбоксилату загальної формули:



де R₁ означає водень, алкільну чи арильну групу,
 R₂ означає водень, алкільну чи арильну групу,
 R₃ означає водень, алкільну чи арильну групу,
 n = 0-3,
 m = 1-26,

як домішки, що зменшує самосклеюваність в екструдованих плівках на основі частково ацеталізованих полівінілових спиртів для виготовлення шаруватих безпечних стекол.

11. Застосування за п. 10, яке відрізняється тим, що естер чи естери пентаеритриту використані у такій концентрації, яка забезпечує зниження самосклеюваності (сили злипання), виміряної як відривна сила в T-peel-strength-тесті згідно з EP 0 067 022 B2, щонайменше на 50 %.

12. Шарувате безпечне скло, що містить щонайменше один лист скла і прилеглу до нього плівку на основі частково ацеталізованих полівінілових спиртів за одним із пп. 1-9.

13. Спосіб транспортування і/або зберігання плівки за одним із пп. 1-9, намотаної в рулон без проміжного шару, який відрізняється тим, що рулон принаймні тимчасово нагрівають до температури щонайменше 20°C.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 1, 15.01.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.