



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102673054 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201210174783.6

(22)申请日 2006.03.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102673054 A

(43)申请公布日 2012.09.19

(30)优先权数据

11/081951 2005.03.17 US

(62)分案原申请数据

200680008118.2 2006.03.16

(73)专利权人 索罗蒂亚公司

地址 美国密苏里州

(72)发明人 卢琼恩

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周齐宏 郭文洁

(51)Int.Cl.

B32B 17/10(2006.01)

B60J 1/00(2006.01)

(56)对比文件

EP 0710545 A1,1996.05.08,

WO 03/006240 A1,2003.01.23,

CN 1124017 A,1996.06.05,

CN 1553858 A,2004.12.08,

CN 101137501 B,2012.07.04,

CN 1311735 A,2001.09.05,

CN 1492908 A,2004.04.28,

审查员 侯凯

权利要求书4页 说明书11页

(54)发明名称

减低声音的聚合物中间层

(57)摘要

一种减低声音的聚合物中间层。本发明是关于聚合物中间层及包括聚合物中间层的多层玻璃板,且更特定而言,本发明是关于包括多个热塑性片的聚合物中间层。

1. 一种共挤出的聚合物中间层,包括:包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片中增塑剂的量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片中增塑剂的量大至少10份/100份,其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少2%,其中所述第一聚合物片与所述第二聚合物片彼此接触且其中所述第一聚合物片和所述第二聚合物片各具有小于5摩尔%的残余乙酸酯含量;和设置为与所述第二聚合物片接触的第三聚合物片,其中所述第三聚合物片包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛),其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片中增塑剂的量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片中增塑剂的量大至少10份/100份,其中增塑剂含量以重量/重量基准计按每100份树脂的份数来衡量,残余羟基含量是根据ASTM 1396以重量百分数基准来测量。

2. 权利要求1的共挤出的聚合物中间层,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片中增塑剂的量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片中增塑剂的量大至少15份/100份。

3. 权利要求1的共挤出的聚合物中间层,其中所述第一聚合物片的拉伸断裂应力大于165千克/平方厘米且所述第二聚合物片的拉伸断裂应力小于150千克/平方厘米,拉伸断裂应力根据阐述于JIS K6771中的方法来测量。

4. 权利要求1的共挤出的聚合物中间层,其中所述第一聚合物片的拉伸断裂应力大于180千克/平方厘米且所述第二聚合物片的拉伸断裂应力小于165千克/平方厘米,拉伸断裂应力根据阐述于JIS K6771中的方法来测量。

5. 权利要求4的共挤出的聚合物中间层,其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少4%。

6. 权利要求1的共挤出的聚合物中间层,其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少8%。

7. 权利要求1的共挤出的聚合物中间层,其中所述第二聚合物片具有以重量百分比表示的小于17.0%的残余羟基含量且所述第一聚合物片具有以重量百分比表示的小于20%的残余羟基含量。

8. 一种聚合物中间层,包括:包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片,其中所述第二聚合物片与所述第一聚合物片接触;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片,其中所述第三聚合物片与所述第二聚合物片接触;其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少12份/100份;其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片或所述第三聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少2%;且其中所述第一聚合物片和所述第二聚合物片各具有小于5摩尔%的残余乙酸酯含量;其中增塑剂含量以重量/重量基准计按每100份树脂的份数来衡量,残余羟基含量是根据ASTM 1396以重量百分数基准来测量,其中第三聚合物片具有与第一聚合

物片相同的组成。

9. 权利要求8的中间层,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少15份/100份。

10. 权利要求9的中间层,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少18份/100份。

11. 权利要求9的中间层,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少20份/100份。

12. 权利要求9的中间层,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少25份/100份。

13. 权利要求9的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于25%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于23%的残余羟基含量。

14. 权利要求9的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于23%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于21%的残余羟基含量。

15. 权利要求9的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于21%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于19%的残余羟基含量。

16. 权利要求9的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于20%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于17%的残余羟基含量。

17. 一种聚合物中间层,包括:包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片,其中所述第二聚合物片与所述第一聚合物片接触;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片,其中所述第三聚合物片与所述第二聚合物片接触;其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少10份/100份;其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片或所述第三聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少2%;其中所述第一聚合物片和所述第二聚合物片各具有小于5摩尔%的残余乙酸酯含量;且其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于23%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于21%的残余羟基含量,其中增塑剂含量以重量/重量基准计按每100份树脂的份数来衡量,残余羟基含量是根据ASTM 1396以重量百分数基准来测量,其中第三聚合物片具有与第一聚合物片相同的组成。

18. 权利要求17的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于21%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于19%的残余羟基含量。

19. 权利要求17的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于20%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于17%的残余羟基含量。

20. 权利要求17的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于18%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于15%的残余羟基含量。

21. 权利要求17的中间层,其中所述第一聚合物片和所述第三聚合物片各自具有小于15%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于12%的残余羟基含量。

22. 一种聚合物中间层,包括:包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片的增塑剂含量大至少10份/100份;其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少2%;其中所述第一聚合物片与所述第二聚合物片彼此接触;其中所述第一聚合物片和所述第二聚合物片各具有小于5摩尔%的残余乙酸酯含量;设置为与所述第二聚合物片接触的第三聚合物片,其中所述第三聚合物片包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛),和其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少10份/100份;和其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片中增塑剂的量保持为较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片和所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片中增塑剂的量大至少10份/100份,其中增塑剂含量以重量/重量基准计按每100份树脂的份数来衡量,残余羟基含量是根据ASTM 1396以重量百分数基准来测量,其中第三聚合物片具有与第一聚合物片相同的组成。

23. 一种多层玻璃板,包括:聚合物中间层,所述聚合物中间层包括:包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片,其中所述第二聚合物片与所述第一聚合物片接触;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片,其中所述第三聚合物片与所述第二聚合物片接触;其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少12份/100份;其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片或所述第三聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少2%;且其中所述第一聚合物片和所述第二聚合物片各具有小于5摩尔%的残余乙酸酯含量;其中增塑剂含量以重量/重量基准计按每100份树脂的份数来衡量,残余羟基含量是根据ASTM 1396以重量百分数基准来测量,其中第三聚合物片具有与第一聚合物片相同的组成。

24. 权利要求23的玻璃板,其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少15份/100份。

25. 一种多层玻璃板,包括:聚合物中间层,所述聚合物中间层包括:包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片,其中所述第二聚合物片与所述第一聚合物片接触;包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片,其中所述第三聚合物片与所述第二聚合物片接触;其中所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第二聚合物片的增塑剂含量较所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第一聚合物片或所述包含增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)的第三聚合物片的增塑剂含量大至少10份/100份;其中所述第二聚合物片所具有的以重量百分比表示的残余羟基含量较所述第一聚合物片或所述第三聚合物片的以重量百分比表示的残余羟基含量低至少2%;其中所述第一聚合物片和所述第二聚合物片各具有小于5摩尔%的残余乙酸酯含量;且其中所述第一聚合物片和所述

第三聚合物片各自具有小于23%的残余羟基含量,而所述第二聚合物片具有小于21%的残余羟基含量,其中增塑剂含量以重量/重量基准计按每100份树脂的份数来衡量,残余羟基含量是根据ASTM 1396以重量百分数基准来测量,其中第三聚合物片具有与第一聚合物片相同的组成。

减低声音的聚合物中间层

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/US2006/009665、国际申请日为2006年3月16日、发明名称为“减低声音的聚合物中间层”的发明专利申请的分案申请,原申请进入中国国家阶段获得的国家申请号为200680008118.2。

技术领域

[0002] 本发明涉及聚合物中间层及包括聚合物中间层的多层玻璃板领域,且更特定而言,本发明涉及包括多个热塑性片的聚合物中间层领域。

[0003] 发明背景

[0004] 聚(乙烯醇缩丁醛)(PVB)通常用于制造可在透光层合物(例如安全玻璃或聚合物层合物)中作为中间层的聚合物片层合物。安全玻璃通常是指透明层合物,其包含置于两个玻璃片之间的聚(乙烯醇缩丁醛)片。安全玻璃经常用来为建筑物及汽车门窗提供透明障壁。其主要作用是吸收能量,例如由物体撞击产生的能量,使玻璃碎片不能穿透门窗或散布,从而最大程度地降低对封闭区域内物体或人的破坏或伤害。安全玻璃也可用以提供其它有益作用,例如减弱噪声、降低UV和/或IR光透射、和/或增强窗户的外观及美观。

[0005] 安全玻璃中所存在的热塑性聚合物可由单层热塑性聚合物,例如聚(乙烯醇缩丁醛))组成,其一种或多种改进物理特性已经经过更改以降低声音透过该玻璃的传输百分比。针对此类声音衰减的常规尝试包括使用具有低玻璃化转变温度的热塑性聚合物。其它尝试包括使用两个相邻热塑性聚合物层,其中这些层具有不一样的特性(参见例如美国专利第5,340,654号及第5,190,826号及美国专利申请第2003/0139520A1号)。

[0006] 需要进一步经改进的组合物及方法以增强多层玻璃板,尤其是包括聚(乙烯醇缩丁醛)层的多层玻璃板的声音衰减特性,同时易于加工且不会对光学性能产生不利影响。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供可用于多层玻璃板类应用以降低传输透过该板的声音数量的多层中间层。此效果通过在已组合为单一多层中间层的两个或更多个聚合物片中保持增塑剂浓度的差异来实现。

[0009] 发明详述

[0010] 根据本发明,现已惊奇地发现,可通过将多层中间层纳入多层玻璃板而赋予该板优良的声音抑制特性,其中所述中间层包括两片具有不同增塑剂浓度的聚合物片。如本文全文详细阐述的那样,通过调配聚合物片以稳定地包含不同的增塑剂浓度,现已发现可使传输透过多层玻璃板的声音在感兴趣的频率或频率区域内降低例如2分贝以上。进一步地,由于具有三个聚合物片层的实施方案可经调配而使得易于操作且可用作传统方法中的常规中间层的直接替换,所以本发明的中间层将可以用于各种应用而不需要对这些应用中所用的制造方法进行任何改动。举例而言,在汽车挡风玻璃的应用方面,可包括以本发明的中间层代替常规聚合物中间层而无需改变用于形成最终挡风玻璃的层压方法。

[0011] 本文所用“中间层”是任何可用于多层玻璃应用例如挡风玻璃及建筑窗户中的安全玻璃的热塑性构造,“多层”中间层是通过将两个或更多个单独的层组合,通常通过层压

方法组合,成为单一中间层而形成的任何中间层。

[0012] 在本发明各实施方案中,多层中间层包含两个设置为彼此接触的聚合物片,其中各聚合物片都包含热塑性聚合物,如本文其它地方所详述的那样。各片中的热塑性聚合物可相同或不同。在这些实施方案中,通过制造具有不同增塑剂含量的各个聚合物片,然后将这两层层压在一起形成单一多层中间层,而将声音衰减效果赋予该中间层。这些聚合物片的组成可使增塑剂从一个聚合物片至另一个聚合物片的净迁移量可以忽略或为零,藉此维持增塑剂差异。

[0013] 本文所用“增塑剂含量”以重量/重量基准计可以按每100份树脂的份数(phr)来衡量。例如,若将30克增塑剂添加于100克聚合物树脂中,则所得增塑聚合物的增塑剂含量应为30phr。如本文全文所使用的那样,当给出聚合物片的增塑剂含量时,此具体片的增塑剂含量是根据用于制备此具体片的熔体中增塑剂的phr确定的。

[0014] 对于增塑剂含量未知的片而言,可经由湿化学方法测定增塑剂含量,其中适宜的溶剂或溶剂混合物被用于从片中萃取出增塑剂。通过获得样品片的重量及经萃取的片的重量,可计算增塑剂含量(以phr表示)。在两个聚合物片中间层的情况下,先将一个聚合物片与另一个片以物理方式分离,然后测量各个聚合物片的增塑剂含量。

[0015] 在本发明各实施方案中,两个聚合物片的增塑剂含量相差至少8phr、10phr、12phr、15phr、18phr、20phr或25phr。各片可含有例如30至100phr、40至90phr、或50至80phr。

[0016] 在本发明各实施方案中,聚合物片的热塑性聚合物组份的残余羟基含量不同,这使得可制造具有稳定增塑剂差异的片。本文所用残余羟基含量(如乙烯基羟基含量或聚(乙烯醇)(PVOH)含量)是指加工完成后聚合物链上作为侧基保留的羟基数量。例如,聚(乙烯醇缩丁醛)可通过将聚(乙酸乙烯酯)水解为聚(乙烯醇),然后聚(乙烯醇)与丁醛反应形成聚(乙烯醇缩丁醛)制备。在聚(乙酸乙烯酯)水解过程中,通常并非所有的乙酸酯侧基皆转化成羟基。此外,与丁醛的反应通常不会使所有羟基皆转化成缩醛基团。因此,在任何最终聚(乙烯醇缩丁醛)中,在聚合物链上通常存在作为侧基的残余乙酸酯基团(乙酸乙烯酯基团)及残余羟基(乙烯基羟基)。本文所用残余羟基含量是根据ASTM 1396以重量百分数基准来测量。

[0017] 在本发明各实施方案中,两个相邻聚合物片的残余羟基含量可相差至少1.8%、2.0%、2.2%、2.5%、3.0%、4.0%、5.0%、7.5%、或至少10%。通过从具有较高残余羟基含量的片的残余羟基含量减去具有较低残余羟基含量的片的残余羟基含量来计算此差异。例如,若第一聚合物片具有20重量%的残余羟基含量,第二聚合物片具有17重量%的残余羟基含量,则两个片的残余羟基含量相差3重量%。

[0018] 对于给定类型的增塑剂而言,聚(乙烯醇缩丁醛)中该增塑剂的相容性很大程度上由羟基含量决定。通常,具有较大残余羟基含量的聚(乙烯醇缩丁醛)将减小增塑剂相容性或容量。同样,具有较低残余羟基含量的聚(乙烯醇缩丁醛)将增大增塑剂相容性或容量。这些性质可用于选择各聚(乙烯醇缩丁醛)聚合物的羟基含量并调配各聚合物片以容许适当的增塑剂加入量并稳定维持这些聚合物片间增塑剂含量的差异。

[0019] 如本领域中已知的那样,可通过控制反应时间、反应物浓度及制造方法中的其它变量来控制残余羟基含量。在各实施方案中,两个片的残余羟基含量如下所示:第一片小于

25%且第二片小于23%；第一片小于23%且第二片小于21%；第一片小于21%且第二片小于19%；第一片小于20%且第二片小于17%；第一片小于18%且第二片小于15%；第一片小于15%且第二片小于12%。在任一这些实施方案中，可使用在前述段落中针对两个层之间的羟基含量差异所给出的任何值。

[0020] 如本文所用，聚合物片的拉伸断裂应力(tensile break stress)或抗张强度根据阐述于JIS K6771中的方法来定义和测量。在本发明各实施方案中，两个聚合物片具有以下拉伸断裂应力，其中以下列表中的第一聚合物片是具有较低增塑剂含量的聚合物片：第一聚合物片大于135千克/平方厘米且第二聚合物片小于120千克/平方厘米；第一聚合物片大于150千克/平方厘米且第二聚合物片小于135千克/平方厘米；第一聚合物片大于165千克/平方厘米且第二聚合物片小于150千克/平方厘米；或第一聚合物片大于180千克/平方厘米且第二聚合物片小于165千克/平方厘米；或通常两个聚合物片的拉伸断裂应力相差至少15千克/平方厘米。

[0021] 本文所用常规层压玻璃通过层压目前通常用于市售层压玻璃的常规中间层形成，其中所述常规中间层具有200千克/平方厘米或更高的拉伸断裂应力。出于本发明的目的，将常规层压玻璃称为“参照层合物板”或“参照板”。

[0022] 用于表征由本发明中间层构成的玻璃层合物的隔音改进参照以上段落中所阐述的参照层合物板来确定。在具有两个玻璃外层的典型层合物中，“组合的玻璃厚度”是两层玻璃厚度的总和；在具有三层或更多层玻璃的更复杂层合物中，组合的玻璃厚度应为三层或更多层玻璃的总和。

[0023] 出于本发明的目的，“重合频率(coincident frequency)”是指板因“重合作用(coincident effect)”而展示声音传输损失急降(dip)处的频率。参照板的重合频率通常介于2,000至6,000赫兹之间，且可经验性地由厚度等于参照板中合并玻璃厚度的单片玻璃片自以下演算法来确定

[0024]
$$f_c = \frac{15,000}{d}$$

[0025] 其中“d”是以毫米表示的总玻璃厚度且“ f_c ”单位为赫兹。

[0026] 出于本发明的目的，可通过在参照板的重合频率(参照频率)处声音传输损失的增加来测定声学性能的改进。

[0027] 对于具有固定尺寸的本发明层合物或常规参照板而言，“声音传输损失”在固定温度20℃下根据ASTM E90(95)测定。

[0028] 在本发明各实施方案中，当层压于两个玻璃片板之间时，本发明的多层中间层与具有单一常规中间层且厚度与本发明多层中间层相当的可比较参照板相比，减少透过该层压玻璃板的声音传输至少2分贝(dB)。

[0029] 在本发明的各实施方案中，当本发明的中间层层压于两片玻璃之间时，与可比参照板相比，本发明的中间层在参照频率下改进声音传输损失至少2分贝、更优选4分贝且甚至更优选6分贝或更多，例如8分贝或更多。

[0030] 现有技术生产包含用以降低透过多层玻璃板的声音传输的相邻聚合物片中间层的尝试依赖于这些片之间的各种组成排列。实例包括美国专利第5,190,826号，其教导使用不同碳长度的缩醛，日本专利申请3124441A和美国专利申请第2003/0139520A1号教导使用

不同聚合度。两个其它申请案,日本专利第3,377,848及美国专利第5,340,654教导在两个相邻片的一个中使用至少5摩尔%的残余乙酸酯含量作为组成差异。

[0031] 在本发明各实施方案中,且明显不同于这些应用中所用的途径,本发明的两个相邻聚合物片具有上述的不同的增塑剂含量,且每一片进一步具有小于5摩尔%、小于4摩尔%、小于3摩尔%、小于2摩尔%或小于1摩尔%的残余乙酸酯含量。这些残余乙酸酯浓度可以与上述给出的残余羟基含量任意组合以形成两个本发明的聚合物片,这些片具有所述的增塑剂含量及残余羟基含量差异且同时具有较少至无残余乙酸酯含量。本发明多层中间层的其它实施方案包括具有两个以上聚合物片的中间层,其中一个或多个所述额外的聚合物片具有小于5摩尔%、小于4摩尔%、小于3摩尔%、小于2摩尔%或小于1摩尔%的残余乙酸酯含量。

[0032] 本发明的进一步实施方案包括任一上述实施方案,这些实施方案进一步包括被设置与具有较高增塑剂含量的聚合物片接触的第三聚合物片。此第三聚合物片层的增加产生具有以下结构的三层构造:具有相对低增塑剂含量的第一聚合物片//具有相对高增塑剂含量的第二聚合物片//第三聚合物片。此第三聚合物片可具有与第一聚合物片相同的组成,或其可以不同。

[0033] 在多个实施方案中,第三聚合物片具有与第一聚合物片相同的组成,这提供这样一种三层层压中间层,其相对难以处理的聚合物片层压于两个相对易于处理的片之间,由此获得相对易于处理且可直接纳入现有方法的多层中间层,该现有方法先前使用具有本发明中间层的两个外聚合物片的组成,或具有导致类似处理特性(例如,粘连倾向)的组成的单一聚合物片。

[0034] 在其它在单一中间层中利用三个聚合物片的实施方案中,第三聚合物片具有不同于第一聚合物片的组成,且第三聚合物片与第二聚合物片之间的组成差异可为任何上述针对第一聚合物片与第二聚合物片之间的差异所给出的差异。例如,一个示例性实施方案可以是:具有20%残余羟基含量的第一聚合物片//具有16%残余羟基含量的第二聚合物片//具有18%残余羟基含量的第三聚合物片。应注意,在此实例中,第三聚合物片至少因其具有较第二聚合物片的羟基含量大2%的残余羟基含量而不同于第二聚合物片。当然,本文全文所提及的任何其它差异可单独或联合以区别第三聚合物层与第二聚合物层。

[0035] 除本文所述三层实施方案外,其它实施方案包括具有三层以上的中间层,其中可使用其它低残余羟基的片,例如具有交替变化的增塑剂含量及交替变化的羟基含量和任选的较低或可忽略的残余乙酸酯含量的聚合物片的重复(iteration)。以此方式形成的中间层可具有例如4、5、6或高达10个单独的层。

[0036] 可将本领域中公知的其它常规层纳入本发明的中间层。例如,具有金属化层、红外反射叠层或其它沉积于其上的性能层的聚合物薄膜(于本文其它地方详细阐述)如聚酯例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯),可被包括于任两层本发明的聚合物片之间。例如,在两层实施方案中,可制造具有以下布局的中间层:具有相对高增塑剂含量的聚合物片//具有性能层的聚酯薄膜//具有相对低增塑剂含量的聚合物片。通常,根据期望的结果及具体应用,可将热塑性附加层如聚(乙烯醇缩丁醛)、聚酯薄膜、底层(primer layers)和硬涂层添加到本发明的多层中间层。

[0037] 在本发明各实施方案中,通过使用共挤出方法,单一聚合物片可实现具有不同增

塑剂含量的两个聚合物片中间层所特有的相同声音降低效果。如本领域中所公知的那样，共挤出可用于形成在片内具有区域的单一聚合物片，其中每一区域的形状近似于使用多个片时单独的层所具有的形状。对于本发明各个中间层实施方案，其中两个或多个单独的聚合物片被设置为彼此接触并随后层压成单一的中间层而言，也存在这样的实施方案，其中共挤出的聚合物片具有两个或两个以上对应于本发明层压中间层中单独的层的不同区域。此外，对于其中将单独的聚合物片层压在一起的各多层玻璃板，制备中间层的方法和制备本发明多层玻璃板的方法而言，也存在使用共挤出聚合物片代替多层中间层的类似实施方案。

[0038] 除本文所提供的中间层外，本发明也提供减低透过开口的声音等级的方法，该方法包含在开口中设置包括任一本发明中间层的多层玻璃板的步骤。

[0039] 本发明也包括制造中间层的方法，该方法包含以下步骤：形成第一聚合物片及第二聚合物片，其中如本文其它地方所阐述的那样，两个聚合物片具有不同的组成，并将这两个聚合物片层压在一起以形成中间层。

[0040] 本发明也包括制造中间层的方法，该方法包括以下步骤：形成第一聚合物片、第二聚合物片和第三聚合物片的步骤，其中这三个聚合物片具有对应于本文其它地方所阐述的三层实施方案的组成，并将这三个聚合物片层压在一起以形成中间层。

[0041] 本发明也包括制造多层窗用玻璃(glazing)的方法，其包括将任一本发明的中间层层压于在本领域公知的两个刚性透明板，例如玻璃或丙烯酸系材料层之间。

[0042] 本发明也包括含本发明的多层中间层的多层玻璃板，例如挡风玻璃及建筑窗户。

[0043] 本发明也包括含本发明的多层中间层的多层玻璃板，例如挡风玻璃及建筑窗户。也包括含塑料如丙烯酸系树脂或其它替玻璃板的适合材料的多层窗用玻璃板(glazing panel)。

[0044] 聚合物薄膜

[0045] 本文所用“聚合物薄膜”是指起性能增强层作用的相对薄且刚性的聚合物层。聚合物薄膜不同于本文所用的聚合物片，原因在于聚合物薄膜自身不能为多层窗用玻璃结构(glazing structure)提供必需的抗穿透性及玻璃滞留性能，而仅提供诸如红外吸收特性的性能改进。聚(对苯二甲酸乙二醇酯)最常用作聚合物薄膜。

[0046] 在各实施方案中，聚合物薄膜具有0.013毫米至0.20毫米、优选0.025毫米至0.1毫米或0.04至0.06毫米的厚度。聚合物薄膜可任选地经表面处理或涂布以改进一或多种性质，例如粘附性或红外辐射反射性能。这些功能性能层包括，例如多层叠层，当暴露于太阳光时其用于反射红外太阳辐射并透射可见光。该多层叠层是本领域公知的(参见例如W0 88/01230及美国专利第4,799,745号)且可包含例如一或多个埃厚的金属层和一或多个(例如两个)顺序沉积的在光学上协同运作的(optically cooperating)介电层。如同也已众所周知的那样(参见例如美国专利第4,017,661号及第4,786,783号)，可任选以电阻方式加热金属层以用于任何相关玻璃层的除霜或除雾。

[0047] 可用于本发明的另一类型的聚合物薄膜阐述于美国专利第6,797,396号中，其包括起反射红外辐射作用而不产生金属层所造成的干涉的多个非金属层。

[0048] 在一些实施方案中，聚合物薄膜是光学透明的(即邻近该层一侧的物体可充分地自另一侧透过该层观察的特定观察者通过眼睛看到)，且无论组成如何，通常具有较任何

邻近聚合物片更大的,在某些实施方案中显著更大的拉伸模量。在各实施方案中,聚合物薄膜层含有热塑性材料。在热塑性材料中具有适宜性质的是尼龙、聚氨酯、丙烯酸系树脂、聚碳酸酯、聚烯烃(例如聚丙烯)、乙酸纤维素及三醋酸纤维素、氯乙烯聚合物及共聚物,等等。在各实施方案中,聚合物薄膜包含例如具有所指出性质的再拉伸热塑性薄膜的材料,其包括聚酯,例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(对苯二甲酸乙二醇酯)二醇(PETG)。在各实施方案中,使用聚(对苯二甲酸乙二醇酯),且在许多实施方案中,聚对苯二甲酸乙二醇酯已经经过双轴拉伸以改进强度,并且已经经过热稳定以当经受升高的温度时提供低收缩特性(例如,于150℃下30分钟后在两个方向的收缩都小于2%)。

[0049] 各种可与本发明一起使用的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜的涂布及表面处理技术阐述于公开的欧洲申请第0157030号中。本发明的聚合物薄膜也可包括本领域公知的硬涂层和/或防雾层。

[0050] 聚合物片

[0051] 本文所用“聚合物片”是指通过任何适宜方法形成为薄层的任何热塑性聚合物组合物,其适于单独地或以一层以上的叠层形式用作为层合窗用玻璃板提供足够抗穿透性及玻璃滞留性质的中间层。增塑聚(乙烯醇缩丁醛)最常用于形成聚合物片。

[0052] 聚合物片可包含任何适合的聚合物,且在优选实施方案中,聚合物片包含聚(乙烯醇缩丁醛)。在任一本文所给出的包含聚(乙烯醇缩丁醛)作为聚合物片的聚合物组份的本发明实施方案中,包括其中聚合物组份由聚(乙烯醇缩丁醛)组成或主要由聚(乙烯醇缩丁醛)组成的另一实施方案。在这些实施方案中,本文所揭示的添加剂的任何改变皆可用于含有由聚(乙烯醇缩丁醛)组成或主要由聚(乙烯醇缩丁醛)组成的聚合物的聚合物片。

[0053] 在一实施方案中,聚合物片包含基于部分缩醛化的聚(乙烯醇)的聚合物。在另一实施方案中,聚合物片包含选自聚(乙烯醇缩丁醛)、聚氨酯、聚氯乙烯、聚(乙烯乙酸乙烯酯)及其组合等等的聚合物。在其它实施方案中,聚合物片包括增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)。在进一步的实施方案中,聚合物片包含聚(乙烯醇缩丁醛)及一种或多种其它聚合物。也可以使用其它具有适宜增塑容量(plasticizing capacity)的聚合物。在给出特定用于聚(乙烯醇缩丁醛)的优选范围、数值和/或方法(例如但不限于增塑剂、组份百分比、厚度及特性增强添加剂)的本文任何段落中,当可应用时,那些范围也适用于本文揭示的可作为聚合物片组份的其它聚合物及聚合物共混物。

[0054] 对于包含聚(乙烯醇缩丁醛)的实施方案,聚(乙烯醇缩丁醛)可通过已知的缩醛化方法制备,该方法包括在酸催化剂的存在下使聚(乙烯醇)与丁醛反应、随后中和该催化剂、分离、稳定并干燥该树脂,应理解的是,在许多实施方案中应如本文其它地方所阐述的那样控制残余羟基含量。

[0055] 在各实施方案中,聚合物片包括分子量大于30,000、40,000、50,000、55,000、60,000、65,000、70,000、120,000、250,000、或350,000克/摩尔(g/mol或道尔顿)的聚(乙烯醇缩丁醛)。缩醛化步骤期间也可添加少量二醛或三醛以使分子量增加至大于350道尔顿(参见例如美国专利第4,874,814号;第4,814,529号;及第4,654,179号)。本文所用术语“分子量”是指重均分子量。

[0056] 如果除本文上述任何具有增塑剂含量差异的实施方案以外,使用额外的常规聚合物片,这些额外的常规聚合物片可包括20至60、25至60、20至80、或10至70份增塑剂/100份

树脂(phr)。当然,对于具体应用若适宜也可使用其它数量。在某些实施方案中,增塑剂具有少于20、少于15、少于12或少于10个碳原子的烃链段。

[0057] 任何适合的增塑剂都可以添加至本发明的聚合物树脂以形成聚合物片。本发明的聚合物片中所用增塑剂尤其可包括多元酸或多元醇的酯。适合的增塑剂包括例如三乙二醇二-(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二-(2-乙基己酸酯)、三乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二庚酸酯、己二酸二己酯、己二酸二辛酯、己二酸己醇环己醇酯、己二酸庚酯与己二酸壬酯的混合物、己二酸二异壬酯、己二酸庚醇壬醇酯、癸二酸二丁酯,聚合物增塑剂如油改性的癸二酸醇酸树脂,磷酸酯与己二酸酯的混合物(例如揭示于美国专利第3,841,890号中者)以及己二酸酯(例如揭示于美国专利第4,144,217号中者),及上述物质的混合物和组合。可使用的其它增塑剂是由C₄至C₉烷基醇与环C₄至C₁₀醇制成的混和己二酸酯(如揭示于美国专利第5,013,779号中者)及C₆至C₈己二酸酯(例如己二酸己酯)。在优选实施方案中,增塑剂是三乙二醇二-(2-乙基己酸酯)。

[0058] 本发明的聚合物片中还可包含粘附性控制剂(ACA)以赋予期望的粘附性。例如,在三层聚合物片实施方案中,可将这些试剂纳入外片中。可使用任何于美国专利第5,728,472号中公开的ACA。此外,残余乙酸钠和/或乙酸钾可通过改变酸中和中所用相关氢氧化物的量来调节。在各实施方案中,本发明的聚合物片除包含乙酸钠外,还包括双(2-乙基丁酸)镁(化学文摘号79992-76-0)。可包含有效控制聚合物片对玻璃的粘附的量的所述镁盐。

[0059] 聚合物片中可纳入添加剂,以增强其在最终产品中的性能。如本领域所公知的那样,这些添加剂包括但不限于增塑剂、染料、颜料、稳定剂(例如,紫外稳定剂)、抗氧化剂、阻燃剂、其它IR吸收剂、抗粘连剂、上述添加剂的组合等等。

[0060] 选择性吸收可见或近红外光谱中光的试剂可添加到任何适合的聚合物片中。可使用的试剂包括染料及颜料,例如氧化铟锡、氧化铋锡或六硼化镧(LaB₆)。

[0061] 任何适宜方法均可用于制备本发明的聚合物片及多层中间层。本领域技术人员已经知道用于制备聚(乙烯醇缩丁醛)的适合方法的细节(参见例如美国专利第2,282,057号及第2,282,026号)。在一实施方案中,可使用阐述于Vinyl Acetal Polymers(在Encyclopedia of Polymer Science & Technology中,第3版,第8卷,第381-399页, B.E.Wade(2003))中的溶剂法。在另一实施方案中,可使用其中所阐述的水性方法。聚(乙烯醇缩丁醛)可以以各种形式商购,例如以ButvarTM树脂购自Solutia Inc., St.Louis, Missouri。

[0062] 本文所用“树脂”是指从由酸催化及随后中和聚合物前体所产生的混合物去除的聚合物(例如聚(乙烯醇缩丁醛))组份。树脂除聚合物(例如聚(乙烯醇缩丁醛))外,通常具有其它组份,例如乙酸酯、盐及醇。本文所用“熔体”是指树脂与增塑剂及任选的其它添加剂的混合物。

[0063] 形成聚(乙烯醇缩丁醛)层的一种示例性方法包括挤出含有树脂、增塑剂和添加剂的熔融的聚(乙烯醇缩丁醛),并随后使该熔体穿过片模头(例如,具有开口的模头,该开口在一个方向的尺寸显著大于与其正交方向的尺寸)。形成聚(乙烯醇缩丁醛)层的另一示例性方法包括将熔体自模头浇注于辊上,固化该树脂并随后作为片移除该固化的树脂。在两个实施方案的任一个中,层一面或两面的表面纹理(surface texture)皆可通过调整模头开口的表面或通过辊表面设置纹理来控制。其它用于控制层纹理的技术包括改变材料的

参数(例如,树脂和/或增塑剂的水含量、熔体温度、聚(乙烯醇缩丁醛)的分子量分布或上述参数的组合)。而且,可将所述层构造为包括限定暂时的表面不规则性的间隔凸起,以便在层压过程中促进所述层的脱气,随后,层压方法的高温及高压使得凸起熔于层中,由此获得光滑的结果。

[0064] 可通过使用本领域中公知的技术实现多层中间层的制造,例如独立制备聚合物片的三个层,然后在适宜条件(例如压力及加热)下将该三个片层压在一起以获得单一的多层中间层。

[0065] 可通过本领域公知的任何方法制备本发明的包括具有不同增塑剂含量的区域的聚合物片。在典型方法中,可独立形成两种或两种以上包括聚合物树脂、增塑剂和任何期望添加剂的熔体并共挤出,以形成具有对应于所用每一熔体的区域的单一聚合物片。例如,可共挤出具有规定增塑剂含量的第一熔体和增塑剂含量较第一熔体的增塑剂含量小20phr的第二熔体以形成具有第一区域及第二区域的聚合物片,每一区域皆近似于单独的片的形状,其中第二区域的增塑剂含量稳定地较第一熔体的增塑剂含量小20phr。

[0066] 在各实施方案中,本发明的中间层可具有0.1至2.5毫米、0.2至2.0毫米、0.25至1.75毫米、及0.3至1.5毫米(mm)的总厚度。多层中间层的单独的聚合物片可具有例如近似相等的厚度,当加在一起时得到上文所给出的总厚度范围。当然,在其它实施方案中,这些层的厚度可不同,但仍能加和到上文给出的总厚度。

[0067] 上述用于聚合物片的参数也可应用于本发明多层构造中的聚(乙烯醇缩丁醛)型层的任一层。

[0068] 以下段落阐述各种可用于改进和/或测量聚合物片特性的技术。

[0069] 聚合物片特别是聚(乙烯醇缩丁醛)层的透明度,可通过测量雾度值来确定,雾度值是当入射光束透过该层时自入射光束方向散射的光的数量的量化。根据以下技术可测量百分比雾度。可使用装置D25型Hazemeter,购自Hunter Associates(Reston,VA),根据ASTM D1003-61(1977年重新核准)-程序A使用光源C以2度观察角测量雾度值。在本发明的各实施方案中,百分比雾度小于5%、小于3%及小于1%。

[0070] 可使用UV-Vis-NIR分光光度计(例如Perkin Elmer公司制造的Lambda 900)通过国际标准ISO 9050:1990中阐述的方法量化可见光透射率。在各实施方案中,透过本发明聚合物片的透射率为至少60%、至少70%或至少80%。

[0071] 可根据以下技术测量击打粘附性(pummel adhesion),其中“击打”在本文中用于量化聚合物片对玻璃的粘附性,以下技术用于确定击打性。双层玻璃层合物样品是在标准的压热层压条件下制成。将这些层合物冷却至约-18°C(0°F)并用锤子人工敲打至玻璃破碎。然后去除所有未粘附至聚(乙烯醇缩丁醛)层的碎玻璃,并将剩余的粘附到聚(乙烯醇缩丁醛)层的玻璃的数量目测地与一系列标准进行比较。这些标准对应于其中不同程度的玻璃保持粘附于聚(乙烯醇缩丁醛)层上的等级。具体而言,击打标准为零表示没有剩余的玻璃粘附于聚(乙烯醇缩丁醛)层上。击打标准为10表示100%的玻璃保持粘附于聚(乙烯醇缩丁醛)层上。本发明的聚(乙烯醇缩丁醛)层可具有例如3至10的击打值。

[0072] 可根据阐述于JIS K6771中的程序确定聚合物片的拉伸断裂应力。

实施例

[0073] 用不同量的3GEH(三乙二醇二-(2-乙基己酸酯))调配具有所指出的残余羟基含量的聚(乙烯醇缩丁醛)片,它们的片厚度列于下表1中。这些片用于构造本发明的中间层或作为常规中间层用于制造参照板。在所有片中,残余乙酸酯含量都可忽略且皆小于1摩尔%。

[0074] 表1.聚(乙烯醇缩丁醛)片

[0075]

PVB 片 编号	聚(乙烯醇缩丁 醛)片	残余羟基 含量 (%)	3GEH 含量 (phr)	片厚度 (mil)
1	PVB-1	18.5	38	30
2	PVB-2	18.5	38	45
3	PVB-3	18.5	35	13
4	PVB-4	18.5	38	13
5	PVB-5	18.5	38	15
6	PVB-6	18.5	22	30
7	PVB-7	15.7	52	15
8	PVB-8	15.9	51	20
9	PVB-9	13.5	73.7	9
10	PVB-10	11.8	72.9	9
11	PVB-11	11.8	72.9	6

[0076] 常规中间层和本发明中间层的实施例列于表2

[0077] 表2

[0078]

中间层编号	具有多个片的中间层结构			片1和片2之间OH含量的差(%)	多个片中配制的3GEH含量			四个星期后测量的每个片中的3GEH含量			测量的片1和片2之间3GEH含量的差(phr)*
	片1	片2	片3		片1	片2	片3	片1	片2	片3	
1(常规)	-	PVB1	-	-	-	38	-	-	38	-	-
1(常规)	-	PVB2	-	-	-	38	-	-	38	-	-
1(常规)	PVB1	PVB6	-	0	38	22	-	30	30	-	0
4	PVB5	PVB7	PVB5	2.8	38	52	38	38.2	51.8	38.2	13.6
5	PVB5	PVB8	-	2.7	38	51	38	38	51	38	13
6	PVB4	PVB9	PVB4	5	38	73.7	38	37.8	73.2	37.8	35.4
7	PVB4	PVB10	PVB4	6.7	38	75	38	37.8	75.6	37.8	37.6
8	PVB3	PVB10	PVB3	6.7	35	72.9	35	35.1	72.7	35.1	37.8
9	PVB3	PVB11	PVB3	6.7	35	72.9	35	35.0	73.0	35.0	36.0

[0079] *中间层储存于低温(通常10℃)或室温(通常20至23℃)下。

[0080] 常规层压玻璃即参照板,和由相对于参照板声学性能显著改进的中间层构成的层压玻璃的实施例皆展示于下表3中。

[0081] 表3

[0082]

层合 物 编号	中间层结构			组合的 玻璃厚度 (mm)*	参照频率处 的 STL (dB)**	参照频率处 的 STL 改进 (dB)**
	片 1	片 2	片 3			
1	-	PVB1	-	4.2	31	0
2	-	PVB1	-	4.6	32	0
3	-	PVB2	-	4.2	31	0
4	PVB1	PVB6	-	4.6	32	0
5	PVB5	PVB7	PVB5	4.6	37	5
6	PVB5	PVB8	-	4.2	38	7
7	PVB4	PVB9	PVB4	4.2	39	8
8	PVB4	PVB 10	PVB4	4.6	41	9
9	PVB3	PVB10	PVB3	4.2	41	10
10	PVB3	PVB 11	PVB3	4.2	39	8

[0083] *玻璃层合物包含两个对称的玻璃片板,即各玻璃片具有相同的厚度。

[0084] **STL=声音传输损失。

[0085] 根据本发明,现在可提供减少声音传输且易于处理并易于纳入多层构造如用于挡风玻璃及建筑窗户的层压玻璃板中的多层中间层。

[0086] 尽管已参照示例性实施方案阐释了本发明,但本领域技术人员应了解,对这些实施方案可作多种改变且可用其等价项替代其要素而不背离本发明的范围。另外,为适应具体情况或材料也可对本发明的教导实施很多修改且不背离本发明的基本范围。因此,本文并非意欲将本发明限制于所公开的作为实施本发明最佳设想模式的特定实施方案,而是意欲使本发明涵盖所有处于后附权利要求范围的实施方案。

[0087] 应进一步了解,针对本发明任何单一组份给出的任何范围、数值或特性,若相容的话,可与针对本发明任何其它组份给出的任何范围、数值或特性互换使用以形成对本文全文所给出的每一组份皆具有限定数值的实施方案。例如,除了任何针对增塑剂给出的范围外还可以形成以任何给定范围(若适合的话)包含残余乙酸酯含量的聚合物片,以形成许多属于本发明范围内但勿需赘述的排列。

[0088] 摘要或任何任何权利要求内所给出的任何附图标记仅出于解释的目的而不应理解为将所要求保护的发明限于任一在任何图中所示的具体实施方案。

[0089] 除非另有说明,否则这些图并非按比例绘制。

[0090] 本文所参照的各参考文献,包括期刊论文、专利、专利申请及书籍皆以其整体引用的方式并入本文中。