



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196223
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 12 10 77
(21) [PV 6627-77]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 10 76
[P 26 46 280.6]
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 05 79
(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³
C 08 L 29/00
C 08 L 59/00
C 03 C 27/12

(72)
Autor vynálezu

HERMANN HANS DIETER dr., BAD SODEN/TS. a
EBIGT JOACHIM dr., FRANKFURT/M. (NSR)

(73)
Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Polyvinylbutyralová fólie pro vrstvené sklo

1

Vynález se týká polyvinylbutyralové fólie obsahující změkčovadlo se sníženou přilnavostí ke sklu pro vrstvené bezpečnostní sklo.

Je známo, že bezpečnostní vrstvené sklo sestává z několika skleněných desek, které jsou navzájem drženy fólií z plastické hmoty. Mezivrstva z plastické hmoty zaručuje, že se spojené desky při prudkém nárazu neprorazí a že se nerozletí žádné skleněné střepiny.

Aby fólie splňovala tyto úkoly, musí mít zcela přesnou přilnavost ke sklu. Jestliže je tato přilnavost příliš velká, neodloučí se sklo při nárazu vůbec od fólie. Fólie se při rozrušení skla ihned přepne a přetrhne se. Jestliže je přilnavost příliš nízká, oddělují se střepiny skla od desky. Pouze při správné přilnavosti ke sklu se fólie při rozrušení skla málo odlučuje, takže se nepřepne a může ráz zachytit pružně, aniž by ze spojení odlétávaly střepiny.

Polyvinylbutyralové fólie obsahující změkčovadlo se již dlouho osvědčují jakožto mezivrstvy ve vrstveném bezpečnostním skle. Je známo, že se přilnavost polyvinylbutyralu na skle, která je normálně příliš vysoká, snižuje určitým způsobem. Nejjednodušeji se to provádí přísadou vody. V případě silné přilnavých fólií musí však být obsah vody

2

tak vysoký [vyšší než 0,8 %], že vede ve vrstveném materiálu k vytváření bublin.

Kromě toho je známá úprava přilnavosti ke sklu přísadou různých solí alkalických kovů, kovů alkalických zemin a dalších kovů. Vysoce pevné polyvinylbutyralové fólie s vysokým podílem vinylalkoholových jednotek mají však často tak vysokou přilnavost ke sklu, že se tyto soli musejí přidávat ve velkém množství, například v množství větším než 0,3 % [vztaženo na fólii]. To vede k barevným změnám spojeného materiálu a ke zhoršení transparency.

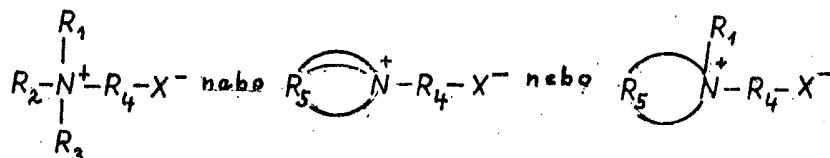
Totéž platí pro různé sloučeniny aktivní na hraničních plochách a pro určité přípravky snižující přilnavost obsahující křemík, které všechny nadto zvyšují citlivost spoju proti působení vody.

Konečně je znám lecithin jakožto prostředek ke snížení přilnavosti, který je tak účinný, že ho v každém případě stačí 0,1 % pro snížení přilnavosti ke sklu. Nedostatkem lecithinu je nedostatečná rozpustnost jak ve změkčovadle tak ve vodě, takže se do směsi polymeru a změkčovadla jen obtížně zapracovává. Tak je například nemožný obzvláště výhodný způsob vysušování vodných roztoků lecithinu.

Nyní se zjistilo, že fólie pro vrstvené bezpečnostní sklo podle vynálezu mají napro-

ti tomu značné přednosti. Ukázalo se, že se pro snížení přilnavosti změkčených polyvinylbutyralových fólií ke sklu obzvláště hodí betainy. Jsou vysoce účinné již při nepatrné koncentraci, lze je snadno od fólie zapracovávat a nezhoršují ani průhlednost, ani bar-

Mají strukturu



kde

R_1 , R_2 a R_3 znamenají lineární nebo rozvětvené alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku,

R_4 znamená lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

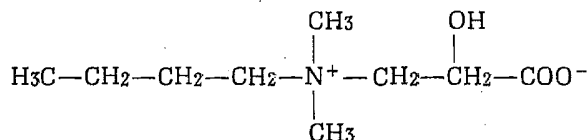
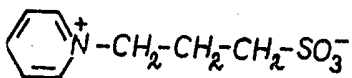
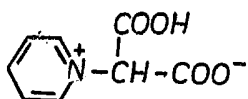
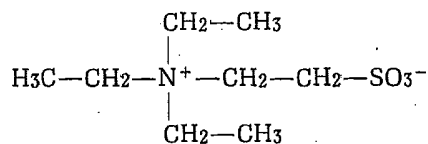
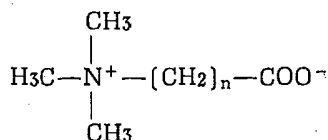
R_5 znamená zbytek se 4 nebo 5 členy řetězce, který náleží do alifatického nebo aromatického kruhového systému,

X znamená skupinu vzorce $-\text{COO}^-$ nebo $-\text{SO}_3^-$.

Uvedené zbytky mohou být substituovány skupinami hydroxylovými, karboxylovými, esterovými, etherovými nebo thioetherovými. Zbytek R_5 může jakožto člen řetězce obsahovat také atom kyslíku nebo atom dusíku.

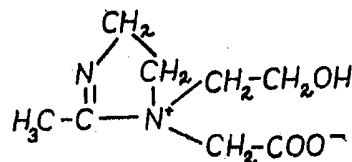
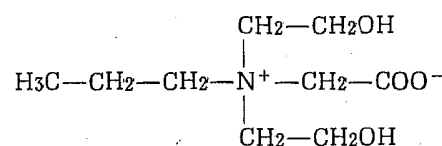
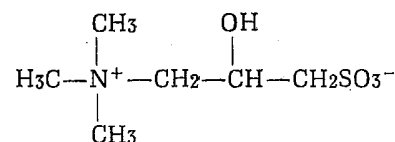
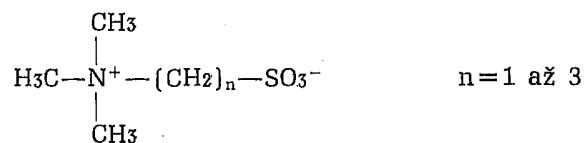
K úpravě přilnavosti ke sklu potřebná koncentrace betainu se řídí počáteční přilnavostí změkčeného polyvinylbutyralu prostého přísad; obnáší 0,001 až 0,3 hmotnostní %, s výhodou 0,005 až 0,1 hmotnostních %, vztaženo na směs polymeru a změkčovadla.

Jakožto příklady vhodných betainů se uvádějí tyto sloučeniny:



vu ani citlivost k vodě vrstvených bezpečnostních skel.

Vhodnými betainy pro snížení přilnavosti ke sklu jsou sloučeniny, které mají kvartérní amoniovou skupinu, skupinu kyseliny karboxylové nebo skupiny kyseliny sulfonové v téže molekule.



Způsobem podle vynálezu používané betainy jsou vysoce účinné. Svojí aktivitou zcela značně převyšují jakožto přilnavost snižující známé soli jakož také sloučeniny aktivní na hraničních plochách.

Ke snížení přilnavosti ke sklu používané betainy se mohou přidávat principiálně do všech známých směsí polyvinylbutyralu a změkčovadla.

Polyvinylbutyraly, které jsou vhodné pro výrobu pojicích fólií, jsou například takové polyvinylbutyraly, které obsahují vedle vinylbutyralových jednotek 12 až 25 hmotnostních %, s výhodou 17 až 23 hmotnostních % vinylalkoholových jednotek a 0,5 až 5 hmotnostních %, s výhodou 0,5 až 3 hmotnostní procenta vinylacetátových jednotek. Jejich střední molekulová hmotnost má být tak vysoká, aby měl 5% roztok polymeru v ethanolu při teplotě 23 °C viskozitu 40 až 150 mPa . s, s výhodou 50 až 120 mPa . s. Přitom může polymer obsahovat nízkomolekulární podíly, které mají samy o sobě za daných podmínek viskozitu nižší než 40 mPa . s. (Viskozita se měří způsobem podle DIN 53015).

Při zpracování polyvinylbutyralu na fólie se musí do polyvinylbutyralu před zpracováním nebo při zpracování přidávat běžným způsobem změkčovadlo. Přidávané množství změkčovadla je 20 až 60 hmotnostních dílů zpravidla 30 až 50 hmotnostních dílů změkčovadla na 100 hmotnostních dílů polyvinylbutyralu. Jakožto změkčovadlo se používá běžně používaných sloučenin, jako jsou například estery několikamocných alkoholů nebo několikasytných kyselin. Jakožto příklady se uvádějí: estery triethylenglykolu s alifatickými karboxylovými kyselinami s 6 až 10 atomy uhlíku, jako zvláště 2-ethylmásečné kyseliny, dále glycerinmonooleát, dibutylsebakát, di(β -butoxyethyl)adipát, dioktylfalát a trikresylfosfát. Těchto změkčovadel se může používat jednotlivě nebo ve směsích. Dále se mohou přidávat látky, které stabilizují směs proti odbourání, jako například nepatrná množství alkálií nebo jiných alkalicky reagujících solí, oxidační stabilizátory, jako jsou v poloze 2, 4, a/nebo 6 substituované fenoly nebo bisfenoly nebo terpenfenoly.

Způsobem podle vynálezu používané betainy se mohou přidávat libovolným způsobem před výrobu fólie, v průběhu výroby fólie nebo po výrobě fólie.

Jelikož jsou používané betainy rozpustné ve vodě, mohou se z vodných roztoků snadno vysušovat na polyvinylbutyralový prášek. Obzvláště výhodná je přísada v průběhu procesu zpracování, například nastříkáním betainového roztoku na filtrovaný, avšak dosud nevysušený polymer. Je však také možné přidávat betainy již v průběhu reakce polyvinylalkoholu s *n*-butyraldehydem, přičemž je ostatně často nutná vyšší koncentrace prostředku proti přilnavosti. Jinou možností je přimíchávání jemně práškovitého betainu k suchému prášku polymeru. Konečně se může betain nanášet s výhodou z vodných roztoků také na povrch hotové fólie vysušením roztoku.

Koncentrace betainu, potřebná k dosažení žádané přilnavosti, je závislá na různých faktorech. Na jedné straně se řídí účinností použitého betainu. Účinnost použitého betainu je opět závislá na tom, jak se betain snáší se směsí polymeru a změkčovadla, avšak také na molární koncentraci betainových skupin. Na druhé straně se tato koncentrace řídí původní přilnavostí použitého polyvinylbutyralu na skle. Tato přilnavost je především u polyvinylbutyralu s vysokým obsahem polyvinylalkoholu (přes 20,0 % hmotnostních polyvinylalkoholu) vysoká. Dále se zjistilo, že přilnavost změkčené vysoce pevné polyvinylbutyralové fólie na skle, u které jsou mezimolekulární síly mezi vinylalkoholovými jednotkami zesíleny, je obzvláště vysoká. Obvyklými prostředky snižujícími přilnavost se optimální přilnavost ke sklu těchto polymerů buď vůbec nemůže dosáhnout nebo se jí dosahuje se značnými nedostatky. Takové vysoce pevné polyvinyl-

butyralové fólie se mohou charakterizovat svojí pevností v tahu, která je přes 25 000 kPa (měřeno podle DIN 53 455 na fólii o tloušťce 0,76 mm při rychlosti tahu 20 cm/min a při upínací délce 5,0 cm). Především pro tyto polymery jsou betainy obzvláště vhodné.

Konečně se potřebné množství prostředku snižujícího přilnavost řídí také účelem použití vrstveného bezpečnostního skla. Tabule chránící proti větru čelní skla automobilů musejí mít vysokou rázovou pevnost. Aby se jí dosáhlo, snižuje se přilnavost do té míry, aby byla ještě dostatečná k zadržování odlétání střepin skla; stavební sklo je nebezpečí silného namáhání rázem méně vystavováno. Zde se doporučuje použít vyšší přilnavosti.

Při určitém polyvinylbutyralu a při určitém účelu použití je však každému odborníkovi snadno možné popřípadě jednoduchou předběžnou zkouškou nastavit požadovanou přilnavost. Obecně je k tomu zapotřebí koncentrace betainu 0,001 až 0,3, s výhodou 0,005 až 0,1 % hmotnostních, vztaženo na směs polymeru a změkčovadla.

Polymery, změkčovadlo, betain a popřípadě další přísady se mohou o sobě známým způsobem zpracovávat na kalandru nebo v extruderu na s výhodou 0,3 až 0,9 mm tlustou fólii. Rovněž je možné rozpustit všechny složky ve vhodném rozpouštědle, například v alkoholu a z roztoku vyrábět lité fólie.

Hotová spojovací fólie popřípadě po klimatizaci, která je nutná, aby se obsah vody ve fólii upravit na asi 0,2 až 0,6 hmotnostních %, se o sobě známým způsobem zpracovává na vrstvený materiál. Za tímto účelem se fólie vkládá například mezi dvě 1 až 3 mm tlusté skleněné desky a lisuje se při asi 60 až 90 °C na vrstvené bezpečnostní sklo. Sklo se lisuje například v autoklávu při teplotě 120 až 160 °C a za tlaku 0,8 až 1,0 MPa na výsledný vrstvený výrobek.

Ke zkoušení kvality spojení se vrstvené sklo může podrobit širokému zkušebnímu programu.

K posouzení kvality vrstveného materiálu, zvláště přilnavosti ke sklu se používá často tak zvané rozbíjecí zkoušky.

Přitom se vrstvené sklo ochladí na teplotu -18 °C, položí se na skleněnou podložku a rozbije se 500 g těžkým kladivem. Podle množství skla, které se přitom oddělilo od fólie, se hodnotí spoj hodnotami rozbití mezi 0 (žádná přilnavost) a 10 (dokonalá přilnavost). Podrobný popis této zkoušky je v britském patentovém spise číslo 10 93 864.

Přesnější je zkušební způsob, při kterém se jednostranně se sklem laminová fólie za definovaných podmínek odtahuje ze skla. Také tato zkouška je podrobně popsána ve shora uvedeném britském patentovém spise. Liší se však v několika bodech od zkoušky používané při způsobu podle vynálezu a následně popsané.

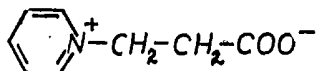
Změkčená polyvinylbutyralová fólie (100 × 150 × 0,8 mm) se při teplotě 145 °C a za 1000 kPa tiskne na odpovídající skleněnou desku po dobu 5 minut. Na straně odvrácené od skleněné desky se k zesílení nalisuje netažná tkanina do vrstveného materiálu. Pak se laminát rozřeže na proužky (15 × 100 mm). Klimatizované polyvinylbutyralové proužky se odtahují do délky 3 cm od proužků skla. Zkoušený vrstvený proužek se pak napne horizontálně do trhacího stroje Instron a proužek fólie se odtahuje kolmo vzhůru rychlostí 20 cm/min. Odolnost proti odlupování v N/cm je střední hodnotou měření na osmi proužcích.

Další možnost kontroly správně nastavené přilnavosti na skle je konečně zkouška pádem podle DIN 53 206 (dynamická metoda).

V následujících příkladech, které vynález objasňují, se provádějí zkoušky popsányými způsoby. Všechna množství jsou uváděna v jednotkách hmoty.

Příklad 1

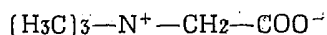
Polyvinylbutyral se vyrábí acetalizací polyvinylalkoholu v přítomnosti 0,3 % (vztaženo na polyvinylbutyral) betainu



Vzorek	Obsah vinylalkoholových jednotek (hmot. %)	Viskozita DIN 53015 5 % v C ₂ H ₅ OH 23 °C (mPa . s)	Betain (% ve vztahu na směs)	H ₂ O obsah fólie	Odolnost proti loupání (N/cm)
1 (srovnávací)	20,2	81	—	0,6	44,0
2	20,2	81	0,02	0,6	10,5
3	20,2	81	0,08	0,6	6,5

Příklad 3

Po zpracování polyvinylbutyralu, určeného pro výrobu vysoce pevné fólie pro vrstvené sklo a obsahujícího 21,0 hmotnostních procent vinylalkoholových jednotek a majícího viskozitu podle DIN 53 015 65 mPa . s se na ještě vlhký polymer z 0,1% vodného roztoku (vztaženo na směs polymeru a změkčovadla) nastříká betain



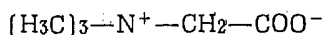
Po usušení se 100 dílů polymeru s 42,5 díly triethylenglykolesteru kyseliny 2-ethylmásečné vytlačuje na fólii o tloušťce 0,79 milimetrů. Z této fólie se po klimatizaci na obsah vlhkosti 0,4 % vyrábí vrstvený útvar.

Při zkoušce přilnavosti ke sklu zjištěny tyto hodnoty: rozbíjecí zkouška 2 až 3, zkouška pádem — výška pádu 7,00 m a odolnost

100 dílů polymeru, který obsahuje 20,0 hmotnostních % vinylalkoholových jednotek, se vytlačuje s 41 díly směsi esterů mastných kyselin s 6 až 9 atomy uhlíku a triethylenglykolu. Z extrudátu se při teplotě 150 °C lisuje fólie o tloušťce 0,76 mm. Po nastavení obsahu vody na 0,5 % klimatizací se vyrábí z fólie vrstvený materiál ke zjištění odolnosti proti odlupování a hodnoty rozbíjecí zkoušky. Vrstvené materiály vykazují hodnotu 4 při rozbíjecí zkoušce a odolnost proti odlupování 17 N/cm. Naproti tomu vykazuje polyvinylbutyralová fólie, vyrobená stejným způsobem avšak bez betainu, a také zpracovaná stejným způsobem a stejně zkoušená hodnotu při rozbíjecí zkoušce 10, odolnost proti odlupování 57 N/cm a padací výšku 2,00 m.

Příklad 2

Na polyvinylbutyralový prášek se z vodného roztoku nanese vysušením v následující tabulce uvedená množství betainu vzorce

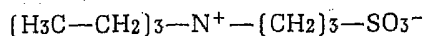


Po smísení s 29 % hmotnostními triethylenglykolesteru 2-ethylmásečné kyseliny se polymery zpracují na fólie o tloušťce 0,76 milimetrů. Všechny polymery nevykazují se zřetelem na barvu a transparenci žádné rozdíly. Další údaje jsou v tabulce.

proti odlupování 12,0 N/cm. Stejným způsobem vyrobena z téhož materiálu prostého betainu fólie, která vykazala tyto hodnoty: rozbíjecí zkouška 10, výška pádu 1,50 m a odolnost proti odlupování 85 N/cm.

Příklad 4

100 dílů polyvinylbutyralu s obsahem 20,9 hmotnostních % vinylalkoholových jednotek se hněte s 39 díly triethylenglykolesteru mastné kyseliny s 6 až 9 atomy uhlíku a s 0,14 díly betainu



při teplotě 140 °C. Ze směsi polymeru a změkčovadla se lisuje fólie o tloušťce 0,76 milimetrů a z ní se po klimatizaci shora uvedeným způsobem vyrábí vrstvené sklo. Vrstvené sklo má při obsahu vody ve fólii

0,5 % tyto hodnoty: rozbíjecí zkouška 1, odolnost proti odlupování 5,5 N/cm. Stejným způsobem vyrobené vrstvenné sklo z fólie prosté betainu má odolnost proti odlupování 46 N/cm a hodnotu při rozbíjecí zkoušce 9.

Příklad 5

100 dílů polyvinylbutyralu pro vysoce

pevnou fólii pro vrstvení, s viskozitou 71 mPa.s se vytlačuje s 41 díly triethylenglykolesteru 2-ethylmásečné kyseliny a s látkami uvedenými v následující tabulce na fólii o tloušťce 0,76 mm. Vyzkoušení ve formě vrstveného skla, vyrobeného z různých fólií, ukazuje nadřazenost použitého betainu před známými prostředky ke snižování přilnavosti.

Vzorek	H ₂ O obsah (%)	Prostředek proti přilnavosti	A*	B**	C***
1 (srovnávací)	0,4	—	—	82	1,75
2 (srovnávací)	0,4	$\begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N} \begin{cases} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H} \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H} \end{cases} \end{array}$	0,1	51	2,50
3	0,4	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C---CH}_2)_3\text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2 \text{---} \\ \text{---COO}^- \end{array}$	0,1	15	6,00

A* znamená koncentraci v % vztaženo na fólii

B** znamená hodnotu odolnosti proti odlupování v N/cm

C*** znamená výšku pádu v m

Příklad 6

100 dílů polyvinylbutyralu s viskozitou v 5% ethanolovém roztoku při teplotě 23 °C 95 mPa.s a s obsahem 19,7 hmotnostních % vinylalkoholových jednotek, se vytlačuje se 40 díly triethylenglykolesteru bis(2-

-ethylmásečné kyseliny) na fólii o tloušťce 0,76 mm, která má po klimatizaci obsah vody 0,4 %.

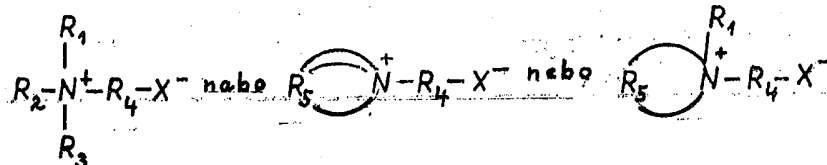
Fólie obsahují prostředky proti přilnavosti uvedené v tabulce. Po výrobě vrstveného skla a po vyzkoušení přilnavosti ke sklu se ukazuje nadřazenost betainu podle vynálezu.

Vzorek	Prostředek proti přilnavosti	Koncentrace (% vztaženo na fólii)	Zabarvení ve srovnání se vzorkem	Odolnost proti odlupování (N/cm)
1 (srovnávací)	—	—	—	51
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---N}^+ \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C---COOK} \end{array}$	0,1	žádné	4,5
3 (srovnávací)	—	0,3	lehce žluté	27

PŘEDMĚT VYNALEZU

1. Polyvinylbutyralová fólie pro vrstvené sklo, obsahující změkčovadlo se sníženou přilnavostí ke sklu, sestávající ze směsi 100 dílů polyvinylbutyralu s obsahem 12 až 25 procent hmotnostních vinylalkoholových jednotek a 0,5 až 5 % hmotnostních vinylacetá-

tových jednotek, jejichž 5% ethanolový roztok o teplotě 23 °C má viskozitu 40 až 150 mPa.s podle DIN 53 015 a obsahující 20 až 60 dílů obchodního změkčovadla vyznačená tím, že směs obsahuje 0,001 až 0,3 % hmotnostních betainu struktury



kde znamená

R₁, R₂ a R₃ lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R₄ lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R₅ zbytek se 4 nebo 5 členy v řetězci, který náleží do alifatického nebo aromatického kruhového systému,

X zbytek —COO⁻ nebo —SO₃⁻, přičemž zbytky R₁ až R₅ mohou být substituovány skupinami hydroxylovými, karboxylovými, esterovými, etherovými nebo thioetherovými,

mi a zbytek R₅ obsahuje popřípadě jakožto člen řetězce také atom kyslíku a dusíku.

2. Polyvinylbutyralová fólie pro vrstvené sklo podle bodu 1 vyznačená tím, že polyvinylbutyral obsahuje 19,0 až 23 % hmotnostních vinylalkoholových jednotek.

3. Polyvinylbutyralová fólie pro vrstvené sklo podle bodu 1 vyznačená tím, že má pevnost v tahu větší než 25 000 kPa, měřeno podle DIN 53 455 při tloušťce fólie 0,76 mm, při upínací délce 5 cm a při rychlosti tahu 20 cm/min.