



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235954

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 L 29/14
C 08 L 29/04
C 08 K 5/10
C 08 J 5/18
B 32 B 17/10
B 32 B 27/30

- (22) Přihlášeno 15 07 82
(21) (PV 5441-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 18 07 81
(P 31 28 530.9) Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 15 12 86

(72) Autor vynálezu

BECKMANN ROLF dr., SIEGBURG, SCHAAF HANS-WERNER, NIEDERKASSEL-MONDORF,
SPIELAU PAUL dr., TROISDORF-ECHMAR, (NSR)

(73) Majitel patentu

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESSELLSCHAFT, TROISDORF (NSR)

(54) Fólie s částečně acetalizovaných polyvinylalkoholů obsahující změkčovadla

Vynález se týká fólií z částečně acetalizovaného polyvinylalkoholu, obzvláště fólií z polyvinylbutyralu. Tyto fólie obsahují jako změkčovadlo estery aromatických karboxylových kyselin, jejichž esterová komponenta má až 10 uhlíkových atomů, buď samotné, nebo jako směsi, nebo směsi těchto esterů s estery alifatických karboxylových kyselin a glykoly, hlavně s di-, tri- a tetraetylenglykolem. Tyto estery se dají zapracovávat do částečně acetalizovaných polyvinylalkoholových fólií ve vyšším podílu než dosud známá změkčovadla, bez toho, že by bylo negativně ovlivněno vycpování fólie nebo jiné důležité vlastnosti. Mají kromě toho tu výhodu, že z těchto fólií vyrobená vrstvená bezpečnostní skla vykazují menší sklon k pohlcování vody než dosud známá vrstvená skla.

Vynález se týká fólií z částečně acetalizovaných polyvinylalkoholů s obsahem změkčovačů, které se používají jako lepicí fólie v bezpečnostních vrstvených sklech. Obzvláště se předložený vynález zabývá novými polyvinylbutyralovými fóliemi a použitím těchto fólií pro výrobu vrstvených bezpečnostních skel.

Vrstvená bezpečnostní skla sestávají všeobecně ze dvou desek ze silikátového skla a z jedné lepicí fólie, která obě skleněné desky spojuje. Deska z křemičitého skla může být popřípadě nahrazena deskou z plastické hmoty. Takové vrstvené bezpečnostní desky se používají převážně jako ochranné tabule proti větru u dopravních prostředků, obzvláště u automobilů; mohou ve všech využít také ve stavebním sektoru, přičemž vždy podle jejich způsobu využití může být spojeno také více než dvě tabule ze skla nebo plastických hmot pomocí lepicích fólií. Takové vícevrstvé desky mohou sloužit například také jako pancéřová skla.

Jako lepicí fólie v těchto vrstvených bezpečnostních sklech slouží převážně částečně acetalizované polyvinylalkoholové fólie zpracované změkčovadly. Pro jejich výrobu nutné částečně acetalizované polyvinylalkoholy se vyrábějí zmydelněním polyvinylacetátu a následující acetalizací pomocí alifatických aldehydů, jako je například formaldehyd, acetaldehyd, butyraldehyd a ostatní aldehydy se 3 až 10 uhlíkovými atomy. Zmydelnění se obecně nenechá proběhnout úplně, takže polyvinylalkoholy obsahují většinou ještě 0,5 až 5 % hmot. acetylových skupin, počítáno jako vinylacetátové skupiny.

Také acetalizace se všeobecně nenechá proběhnout úplně, takže částečně acetalizovaný polyvinylalkohol, používaný pro výrobu fólií, obsahuje většinou ještě volné hydroxylové skupiny; u částečně butyralizovaného polyvinylalkoholu může obsah hydroxylových skupin v přepočtu na vinylalkohol činit 10 až 27 % hmotnostních. Ve smyslu předloženého vynálezu všechny tyto pryskyřice spadají pod pojem částečně acetalizované polyvinylalkoholy.

Při výrobě vrstvených bezpečnostních skel se tyto částečně acetalizované polyvinylalkoholy používají jako fólie s určitým obsahem změkčovacího prostředku. Druh a množství použitého změkčovacího prostředku ovlivňuje vlastnosti vyrobeného vrstveného bezpečnostního skla. V praxi se proto ukázalo, že obzvláště netříštivá vrstvená bezpečnostní skla se mají získat při použití částečně butyralizované polyvinylalkoholové fólie, která obsahuje 15 až 40 % hmot., výhodně 25 až 31 % hmot. změkčovacího prostředku a jejíž obsah volných hydroxylových skupin činí 10 až 25 % hmot., výhodně 16 až 23 % hmot., vztaženo na částečně butyralizovanou polyvinylalkoholovou pryskyřici prostou změkčovacího prostředku. Obsah vlhkosti takového částečně butyralizované polyvinylalkoholové pryskyřice leží v rozmezí 0,2 až 0,9 hmot.

Jako změkčovací prostředek pro takovéto částečně butyralizované polyvinylalkoholové fólie se v praxi používá trietylenglykolester kyseliny 2-etylmáslé. Rovněž bylo popsáno použití dibutylsebakátu, dihexyladipátu a dioktylfталátu.

Přes skutečnost, že je ještě známo mnoho jiných změkčovacích prostředků pro částečně acetalizované polyvinylbutyryly, našly dosud velmi malá část těchto změkčovadel rozšíření v technické praxi při použití v mezivrstvách vrstvených bezpečnostních skel v částečně butyralizovaných polyvinylalkoholech. Základem toho je skutečnost, že částečně butyralizovaný polyvinylalkohol je komplexní pryskyřice, která může být vyrobena s velkým množstvím variací obsahu butyralových, hydroxylových a zbytkových esterových skupin, přičemž šíře těchto variací je ještě dána různými možnými molekulovými hmot. a druhem rozdělení hydroxylových skupin na polymerní řetězci.

Z tohoto je vyloučen veliký počet přijatelných, popřípadě částečně přijatelných změkčovacích prostředků pro použití v mezivrstvách pro bezpečnostní vrstvená skla, neboť je třeba velmi přesně splnit vzájemné pracovní podmínky mezi polymerem a změkčovacím prostředkem. Dioktylfталát nemá například z tohoto hlediska žádné praktické použití pro mezivrstvy z částečně butyralizovaného polyvinylalkoholu.

K mnohým požadavkům, které jsou kladeny na mezivrstvy pro vrstvená bezpečnostní skla, je možno mimo jiné počítat vysokou houževnatost fólie, vysokou odolnost proti dělení vrstev a dobrou okrajovou stabilitu, která je charakterizována schopností vázet vodu. Přitom slouží jako míra houževnatosti fólie tahové napětí při 100% protažení.

V literatuře je sice popsána již celá řada esterů kyseliny ftalové jako použitelné s částečně butyralizovanými polyvinylalkoholy, avšak nejsou zde žádné odkazy na použitelnost v částečně butyralizovaných polyvinylalkoholových mezivrstvách pro vrstvená bezpečnostní skla. Popis použitelnosti například v publikaci "Modern Plastics Encyklopedia" 1975 až 1976 na str. 698 a 699 je tak málo specifikován, že z něj není možno určit žádná přímá možnost využití. V příkladech se nepostupuje vždy za stejných předpokladů. Z uváděných údajů by museli odborníci vyvodit závěr, že k použitelným esterům je možno počítat estery iso-C₁₀-alkoholů až iso-C₁₃-alkoholů, zatímco estery s kratším alkoholovým řetězcem, iso-C₇-alkoholů a iso-C₈-alkoholů jsou charakterizované jako omezeně použitelné.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je nalezení lepících fólií pro vrstvené bezpečnostní skla na bázi částečně acetalizovaných polyvinylalkoholů obsahujících změkčovací prostředek, u nichž se používají estery kyseliny ftalové samotné, popřípadě ve směsi s glykolestery, které by ve srovnání se známými lepícími fóliemi pro vrstvená bezpečnostní skla vykazovaly v důsledku nižšího pohlcování vody dobrou krajovou stabilitu, popřípadě odolnost proti dělení vrstev a které by měly výbornou houževnatost při zachování ostatních běžných mechanických vlastností.

Předmětem předloženého vynálezu tedy jsou částečně acetalizované polyvinylalkoholy, obsahující změkčovací prostředek, které jako změkčovačlo obsahují buď:

- a) estery organických cyklických kyselin a alkoholů se 4 až 10 uhlíkovými atomy, nebo
- b) směsi z glykolesterů, které se odvozují z mnohobázických alifatických kyselin se 4 až 10 uhlíkovými atomy a esterů uvedených v odstavci a).

Fólie z takto změkčených pryskyřic vykazují výhodné mechanické vlastnosti a nižší přijímání vody než fólie, které jsou vyrobené za použití glykolesterů samotných.

V DE-OS č. 28 20 780 je popsáno použití esterů kyseliny ftalové, jejichž vhodnost pro částečně acetalizované polyvinylalkoholy je na základě jejich dlouhého alkoholického řetězce tak nepatrná, že samotné nejsou použitelné. Jejich využití je umožněno teprve tehdy, když se smísí s dobře gelujícími estery kyslíkatých kyselin fosforu.

Z esterových změkčovačů z organických cyklických kyselin podle předloženého vynálezu jsou výhodné estery kyseliny ftalové s alifatickými a/nebo aromatickými alkoholy, které obsahují 4 až 10 uhlíkových atomů. Rovněž jsou vhodné směsné estery z odpovídajících alkoholových směsí, jakož i směsi esterů, přičemž alifatické alkoholy mohou být s přímým nebo rozvětveným řetězcem, jako jsou například: dibutylftalát, diethylftalát, dihexylftalát, diheptylftalát, dioktylftalát, dinonylftalát, didecylftalát, dimetylglykolftalát, dietylglykolftalát, dibutylglykolftalát, dioktylhexylftalát, dibenzylftalát, butylbenzylftalát, butylcyklohexylftalát, hexyldecylftalát a podobně. Rovněž se mohou použít estery kyseliny ftalové s estery kyseliny glykolové.

Jako glykolestery jsou například vhodné estery polyetylglykolu s kyselinou etylmáseleinou, kyselinou kapronovou, kyselinou enantovou, kyselinou kaprylovou, kyselinou etylhexanovou, kyselinou pelargonovou nebo kyselinou kaprinovou. Jako polyetylglykol je výhodný dietylglykol, trietylglykol nebo tetraetylglykol. Příklady takových podle předloženého vynálezu použitelných esterů jsou trietylglykol-di-2-etylbutyrát, trietylglykol-diheptanoát, dietylglykoldipelargonát nebo tetraetylglykolester kyseliny valerianové, kyseliny etylmáselelné nebo kyseliny etylhexanové.

Podle předloženého vynálezu se dají ale také použít estery glycerinu nebo kyseliny glykolové s výše uvedenými kyselinami.

Částečně acetalizované polyvinylalkoholy použitelné podle předloženého vynálezu mohou obsahovat 5 až 30 % hmot. hydroxylových skupin, počítáno jako vinylalkohol. Výhodně činí obsah hydroxylových skupin 16 až 23 % hmotnostních.

Množství změkčovacího prostředku, popřípadě směsi změkčovacích prostředků, může činit 10 až 40 % hmot., vztaženo na celkovou hmot. fólie. Řídí se mimo jiné podle stupně acetalizace polyvinylalkoholu a podle acetalizace použitého aldehydu, jakož i podle druhů jednotlivých použitých změkčovačů. Všeobecně se volí také tak, aby tvrdost A podle shora vyrobené fólie podle předloženého vynálezu byla při teplotě 23 °C v rozmezí 100 a 50.

Poměr mezi estery organických cyklických kyselin a glykolestery může kolísat mezi 99:1 a 1:99. Řídí se převážně podle množství a kompatibility esteru v částečně acetalizovaném polyvinylalkoholu. Dále se řídí vlastnostmi zvolených jednotlivých změkčovacích prostředků a použitého částečně acetalizovaného polyvinylalkoholu, jakož i požadavky na vyráběnou hmotu fólie. Výhodný poměr leží v rozmezí 85:15 až 15:85 (v % hmotnostních).

Kromě výše popsaných zlepšení mechanických vlastností a menší schopnosti vázat vodu, čímž se zaručuje lepší krajová stabilita vrstvených bezpečnostních skel, mají lepicí fólie pro vrstvená bezpečnostní skla s glykolestery jako změkčovacími prostředky ještě tu výhodu, že uvedené směsi z glykolesterů a esterů organických cyklických kyselin je možno přidávat ve větším množství, než glykolester samotný, bez toho, že by se ztratila dobrá hodnota mechanické pevnosti fólie. Tím je dána možnost vytlačování fólie podle předloženého vynálezu při nižších teplotách, čímž se podstatně sníží tepelné znehodnocení hmoty.

Výroba fólií podle předloženého vynálezu může probíhat libovolnými, o sobě známými způsoby. Po promíšení součástí směsi se získaná hmota fólie dále zpracuje na požadovanou fólii. Získaná hmota je přitom schopná extrudování nebo kalendrování, nastřikování nebo lisování. Odpady se dají výhodným způsobem opět zpracovat například vytlačováním na fólie.

Hmoty fólie se dají dále modifikovat za použití vhodných o sobě známých pomocných látek, jako jsou stabilizátory, barviva, pigmenty, plnidla, přísady ovlivňující přilnavost a blokování, takže rovněž odpovídající modifikované fólie jsou předmětem předloženého vynálezu.

Vrstvená bezpečnostní skla, pro která se zpracovávají fólie podle předloženého vynálezu, sestávají z alespoň jedné vrstvy této fólie. Mohou být vyrobená z netvrzeného, tvrzeného, rovinného, obloukovitého, kouřového, vytlačovaného, zabarveného, leptaného nebo strukturního křemičitého skla, které obsahuje popřípadě dráty, jakož i z bezbarvé, barevně transparentní, barevně krycí nebo potištěné fólie podle předloženého vynálezu, která popřípadě obsahuje vložené dráty, drátěné sítě, tkaninu nebo jiné předměty. Tloušťka křemičitého skla, popřípadě fólie vyrobené podle předloženého vynálezu je volitelná v závislosti na účelu použití, rovněž tak jako počet vrstev vrstveného bezpečnostního skla.

Z toho vyplývající možnosti použití vrstvených skel obsahujících jako lepicí fólii podle předloženého vynálezu například ve stavebnictví u dveří nebo dveřních zařízení, u oken a okenních zařízení, u parapetů zábradlí, balkonů nebo omítek, u dělicích stěn pro rozdělení místností, oddělení balkonů, nebo základních částí oplocení, u střech nebo střešních částí teras, světelných střech nebo skleníků, u buněk pro telefonní nebo počítařová zařízení, vitrin, pokladních oddělení nebo vězení nebo u prostor s nebezpečím exploze nebo imploze, vždy jako bezpečnostní skla k ochraně proti proražení, vloupání, průstřelům, ohni, zvuku, chladu, teplotě, horku, popřípadě za použití poplachového nebo topného drátu.

V dopravním sektoru přichází v úvahu zasklení oken motorových vozidel, kolejových vozidel, lodí a letadel u čelních oken, zadních oken nebo podstranních okenních tabulí nebo zasklení dveří, dělicích stěn a podobně.

Fólie podle předloženého vynálezu je kromě toho možno v dalekosáhlé míře vhodně používat ve spojení s transparentními, vysoce elastickými umělými hmotami.

Kromě polykarbonátu je možno jako tabulí z umělých hmot použít polymethylmetakrylát, polyetylentereftalát, tvrzený polyvinylchlorid, polyamid, estery celulózy, polymery styrenu a akrylonitrilu a podobně.

P ř í k l a d 1 (srovnávací)

K běžné částečně butyralizované polyvinylalkoholové pryskyřici s obsahem hydroxylových skupin 20,7 % hmot., počítáno jako vinylalkohol, se jako změkčovací prostředek přimísí na válcovací stoličce různá množství triethylenglykol-di-2-etylbutyrátu. Na válcovací stoličce se za tlaku vyrobí více fólií o tloušťce 0,76 mm s jemně matovanou úpravou povrchu, které se zkoušejí při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti vzduchu 60 %, zde se přimíšený změkčovací prostředek vypotí. Dále byla určena pevnost v tahu, protažení při přetržení, tahové napětí při 100 % a rázová hodnota za chladu. Měření rázové hodnoty za chladu se provádí metodou VDCh 22-02 na vzorcích s profilem S 3 podle DIN 53 504 tím způsobem, že se sleduje nejnižší teplota, při které se zlomí nejvýše jeden ze šesti do smyčky prohnutých vzorků úderem dvěstěgramového zkušebního závaží, padajícího z výšky 200 mm.

Při měření byly zjištěny následující hodnoty:

Množství změkčovačla (% hm.)	28	30	32
vypocování	ne	ne	ne
pevnost v tahu (MPa)	26,9	24,7	22,1
ťahové napětí při 100 % protažení (MPa)	3,2	2,6	1,5
rázová chladová hodnota (°C)	-55	-55	-55

Změkčovací prostředek sice vykazuje dobrou snášenlivost s částečně butyralizovanou polyvinylalkoholovou fólií, pokud se použije v množství ≈ 30 %, potom však je pevnost v tahu a při podílu ≈ 32 % také tahové napětí nepřijatelné, takže tento změkčovací prostředek není v množstvích ≈ 30 % vhodný pro dosažení dobrých hodnot vyrobené fólie.

Příklad 2

Stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, se smísí různá množství esterů kyseliny ftalové s částečně butyralizovanou polyvinylalkoholovou pryskyřicí s obsahem hydroxylových skupin 20,7 % hmot., počítáno jako vinylalkohol, a z této hmoty se vyrobí fólie. Výsledky zkoušek kvality vyrobené fólie jsou uvedeny v následující tabulce 1:

Tabulka 1

Alkoholová komponenta esteru kyseliny ftalové	Množství (% hm.)	Vypocení	Pevnost v tahu (MPa)	Rázová chladová hodnota (°C)	Tahové napětí při 100 % protažení (MPa)
n-C ₄ -alkohol	28	ne	25,1	-45	3,6
	30	ne	22,8	-50	2,8
	32,5	ne	19,4	-55	1,9
	35	ne	15,3	-55	1,5
n-C ₆ -alkohol	28	ne	27,3	-50	5,7
	30	ne	25,9	-50	4,2
	32,5	ne	21,8	-55	3,6
	35	ne	18,2	-55	2,3
n-C ₇ -alkohol	28	ne	29,3	-50	7,4
	30	ne	28,1	-55	5,3
	32,5	ne	25,5	-55	4,0
	35	ne	22,2	-55	2,6
n-C ₈ -alkohol	28	ne	29,4	-55	7,8
	30	ne	27,3	-55	5,8
	32,5	ano	25,0	-55	4,8
	35	ano	21,2	-55	3,5
80 % C ₆	28	ne	30,6	-45	9,2
10 % C ₈	30	ne	28,2	-50	5,9
10 % C ₁₀	32,5	ne	23,9	-55	3,4
	35	ne	22,1	-55	3,3
40 % C ₇	28	ne	27,8	-50	9,8
40 % C ₈	30	ne	26,4	-55	4,8
20 % C ₉	32,5	ne	24,2	-55	2,9
	35	ano	21,7	-55	3,2

P ř í k l a d 3

Na trhu běžně dostupná částečně butyralizovaná polyvinylalkoholová pryskyřice s obsahem volných hydroxylových skupin 20,7 % hmotnostních, počítáno jako vinylalkohol, se na válcovací stoličce smísí s různými množstvími trietylenglykol-di-2-etylbutyrátu (3 GH) a směsným esterem (C 6/10) kyseliny ftalové a směsí alkoholů se 6, 8 a 10 uhlíkovými atomy v hmotnostním poměru 80:10:10. Na válcovací stoličce se vylisují fólie o tloušťce 0,76 mm, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2. Stanovení vlastností se provádí stejným způsobem, jako je uvedeno v příkladě 1. Žádná z připravených fólií se nevypocuje.

T a b u l k a 2

Obsah změkčovadla (% hm.)			Pevnost v tahu (MPa)	Tahové napětí při 100 % pro- tažení (MPa)	Rázová chladová hodnota (°C)
3 GH	C 6/10	celkem			
14	14	28	26,6	3,7	-50
8	20	28	28,5	3,9	-50
15	15	30	27,6	2,8	-50
15,5	15,5	31	24,9	2,7	-50

Vzorky všech fólií byly dále zpracovány na vrstvená bezpečnostní skla tak, že se klimatizovaly při 32% relativní vlhkosti vzduchu, potom se vložily mezi dvě tabule z křemičitého skla a spojení se zajistilo zehřátím na teplotu v rozmezí 130 až 150 °C při tlaku 1,2 MPa. Získaná vrstvená bezpečnostní skla se zkoušela na přilnavost mezi křemičitým sklem a částečně butyralizovanou polyvinylalkoholovou fólií podle plummelovy metody, která je popsána například v DE-PS 24 10 153. Všechna vyrobená vrstvená bezpečnostní skla vykazují plummelovu hodnotu 10.

P ř í k l a d 4

Analogicky jako v příkladě 3 se vyrobí fólie z částečně butyralizovaného polyvinylalkoholu s obsahem hydroxylových skupin 20,7 % hmot. s proměnným obsahem trietylenglykol-diheptanoátu (3 G7) a heptylesteru kyseliny ftalové (C 7) a zjistí se jejich vlastnosti. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Ve všech případech jsou změkčovadla pro pryskyřici přijatelná.

T a b u l k a 3

Obsah změkčovadla (% hm.)			Pevnost v tahu (MPa)	Tahové napětí při 100 % pro- tažení (MPa)	Rázová chladová hodnota (°C)
3 G7	C 7	celkem			
14	14	28	28,3	4,6	-50
8	20	28	28,9	5,4	-50
14,5	14,5	29	26,3	3,1	-55
15	15	30	23,6	2,7	-55
16	16	32	23,0	2,6	-55

Vrstvená bezpečnostní skla vyrobená z popsanych fólií vykazují plummelovu hodnotu přilnavosti 10.

P ř í k l a d 5

Analogicky jako v příkladu 3 se vyrobí částečně butyralizovaná polyalkoholová pryskyřice s obsahem hydroxylových skupin 20,7 % hmotnostních, počítáno jako vinylalkohol, s trietylenglykol-diheptanoátem (3 G 7) a butylftalátem (C 4) v různých hmotnostních poměrech při celkovém obsahu změkčovacího prostředku 28 % hmotnostních. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 4. Použité směsi změkčovadel vykazují dobrou snášenlivost s polyvinylalkoholovou pryskyřicí.

T a b u l k a 4

Obsah změkčovadla (% hm.)			Pevnost v tahu (MPa)	Tahové napětí při 100 % protažení (MPa)	Rázová chladová hodnota (°C)
3 G 7	C 4	celkem			
14	14	50:50	25,6	3,1	-50
12	16	43:57	25,6	2,8	-50
10	18	36:64	25,7	2,6	-50
8	20	29:71	25,4	2,7	-50
6	22	21:79	27,0	3,1	-50
4	24	14:86	26,2	2,8	-50

P ř í k l a d 6

Analogicky jako v příkladě 3 se vyrobí částečně butyralizovaná polyvinylalkoholová pryskyřice s obsahem hydroxylových skupin 20,7 % hmotnostních, počítáno jako vinylalkohol s různými změkčovacími prostředky. Celkové množství změkčovacího prostředku činí vždy 28 % hmotnostních. Jako glykolester se použije stejně jako v příkladě 4 trietylenglykol-diheptanoát (3 G 7) a jako estery organické cyklické kyseliny se volí různé estery kyseliny ftalové. Směsný poměr činí 1:1. Použité změkčovací prostředky a vlastnosti vyrobené fólie jsou uvedeny v tabulce 5. Všechny použité směsi změkčovadel se dobře snášejí s používanou polyvinylalkoholovou pryskyřicí.

T a b u l k a 5

	Pevnost v tahu (MPa)	Tahové napětí při 100 % prot. (MPa)	Rázová chle- dová hodn. (°C)
n-C ₇ , C ₈ , C ₉ -ftalát	25,7	4,0	-50
n-C ₈ -ftalát	25,9	4,8	-50
i-C ₈ -ftalát	27,2	6,2	-45
n-C ₇ , i-C ₁₀ -ftalát	28,9	3,9	-50
n-C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₁₀ -ftalát	26,0	5,1	-55
n-C ₈ , C ₁₀ -ftalát	27,9	4,3	-50
butylftalát, benzylftalát	26,8	4,3	-35
butylftalát, cyklohexylftalát	26,8	3,4	-45
metylglykolftalát	25,9	2,3	-50
etylglykolftalát	28,0	2,7	-50
butylglykolftalát	27,0	3,2	-45

Vrstvená bezpečnostní skla, vyrobená z výše uvedených fólií měla plummelovu hodnotu přilnavosti 10.

Příklad 7

Částečně butyralizovaná polyvinylalkoholová pryskyřice s obsahem hydroxylových skupin 18,4 % hmot., počítáno jako vinylalkohol, se analogicky jako v příkladě 3 zpracuje na fólie s celkem 30 % hmot. různých glykolesterů a esterů organických cyklických kyselin vždy v hmotnostním poměru 1:1. Pevnosti v tahu jsou uvedeny v tabulce 6. Ve všech případech byly směsi změkčovačů pro polyvinylalkoholovou pryskyřici přijatelné. Z uvedeným způsobem připravených fólií byla vyrobena bezpečnostní vrstvená skla, přičemž jejich plummelova hodnota pnutí byla 10.

Tabulka 6

Obsah OH skupin (jako vinylalk.) (% hm.)	Změkčovací prostředek	Pevnost v tahu (MPa)
18,4	trietylenglykoldiheptanoát, dibutylftalát	12,2
18,4	trietylenglykoldiheptanoát hexyldecylftalát	15,8
18,4	trietylenglykoldiheptanoát oktyldecylftalát	20,3
18,4	trietylenglykolksprylát a trietylenglykolkeprinát, hexyldecylftalát	18,7
18,4	trietylenglykolksprylát a trietylenglykolkeprinát, oktyldecylftalát	19,4

Příklad 8

Částečně butyralizovaná polyvinylalkoholová pryskyřice s obsahem hydroxylových skupin 20,7 % hmot., popřípadě 22,3 % hmot., popřípadě 26,8 % hmot., počítáno jako vinylalkohol, se analogicky jako v příkladě 3 zpracuje společně se 30 % hmot. různých glykolesterů a esterů organických cyklických kyselin vždy v hmot. poměru 1:1 na fólie. V žádném případě nebylo zjištěno vypocování fólie. Hodnoty pevností v tahu jsou zaznamenány v tabulce 7. Vrstvená bezpečnostní skla, vyrobená z těchto fólií měla plummelovu hodnotu přilnavosti 10.

Tabulka 7

Obsah OH-skupin (jako vinylalk.) (% hm.)	Změkčovací prostředek	Pevnost v tahu (MPa)
22,3	trietylenglykoldiheptanoát dibutylftalát	25,8
26,8	trietylenglykoldiheptanoát, dibutylftalát	27,9
22,3	trietylenglykoldiheptanoát, hexyldecylftalát	24,8
22,3	trietylenglykol-di-2-etylbutyrát dibutylftalát	24,2
26,8	trietylenglykol-di-2-etylbutyrát dibutylftalát	27,1
20,7	tetraetylenglykol-di-2-ethylhexanoát dibutylftalát	22,1

P ř í k l a d 9

Různé fólie z příkladů 1, 2, 3 a 5 se zpracují na vrstvená bezpečnostní skla způsobem popsaným v příkladě 3 a pomocí infračervené spektroskopie se určí obsahy vody ve spojích. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 8. Číselné hodnoty ukazují různou ochotu fólií k přijímání vody.

T a b u l k a 8

Celkový obsah změkčovadla (% hm.)	Druh změkčovadla	Poměr ve směsi	Obsah vody
28	3 GH	--	0,53
28	3 G 7	-	0,54
28	C 4	-	0,49
28	C 7	-	0,42
28	C 8	-	0,43
28	C 6/10	-	0,42
28	C 7/9	-	0,42
28	3 G 7 + C 7	50:50	0,47
28	3 G 7 + C 7	43:57	0,46
28	3 G 7 + C 7	36:64	0,45
28	3 G 7 + C 7	29:71	0,45
28	3 GH + C 6/10	50:50	0,46
28	3 GH + C 6/10	29:71	0,44
30	3 GH + C 6/10	50:50	0,46
31	3 GH + C 6/10	50:50	0,46
32	3 GH + C 6/10	50:50	0,47

Vysvětlivky k tabulce 8:

3 GH = trietylglykol-di-2-etylbutyrát
 3 G 7 = trietylglykoldiheptanoát
 C 7 = n-heptylfthalát
 C 8 = n-oktylfthalát
 C 6/10 = hexyldecylfthalát

P ř í k l a d 10

Vytlačí se fólie o tloušťce 0,76 mm z následujících směsí:

a) 72 hmot. dílů na trhu běžně částečně butyralizované polyvinylalkoholové pryskyřice a 28 hmot. dílů trietylglykol-di-2-etylbutyrátu (receptura a)

b) 72 hmot. dílů stejné částečně butyralizované polyvinylalkoholové pryskyřice a 28 hmot. dílů směsi změkčovadel, sestávající ze stejných dílů trietylglykol-di-2-etylbutyrátu a směsného esteru kyseliny fthalové a směsi hexanolu, oktanolu a dekanolu (receptura b)

c) 69 hmot. dílů stejné částečně butyralizované polyvinylalkoholové pryskyřice a 31 hmot. dílů směsi změkčovaadel, popsaných v odstavci b) (receptura c).

Tyto tři druhy fólií obsahovaly tolik antipřílnavého činidla, aby pummelova hodnota přilnavosti činila po v příkladu 3 popsaném klimatizování a zpracování na vrstvená bezpečnostní skla 2 až 4.

U těchto tří druhů fólií byly zjištěny mechanické vlastnosti a z nich vyrobená vrstvená bezpečnostní skla byla podrobena kuličkové zkoušce podle DIN 52 306. Získaly se hodnoty uvedené v následující tabulce:

	a	Receptura b	c
pevnost v tahu (MPa)	25,0	24,5	23,0
protažení při přetržení (%)	27,0	27,5	28,0
tahové napětí při 100% protažení (MPa)	2,6	2,5	2,5
pummelova hodnota	3	4	3
obsah vody (% hmot.)	0,52	0,46	0,48
výška pádu (m)	6,50	6,50	6,50

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fólie z částečně acetalizovaných polyvinylalkoholů obsahující změkčovaadla, výhodně pro vrstvená bezpečnostní skla, vyznačené tím, že jako změkčovaadlo obsahují buď a) ester cyklických organických kyselin a alkoholů se 4 až 10 uhlíkovými atomy, nebo b) směs esterů glykolů a alifatických monobázických kyselin se 4 až 10 uhlíkovými atomy s estery uvedenými v odstavci a).

2. Fólie obsahující změkčovaadla podle bodu 1, vyznačené tím, že jako estery organických cyklických kyselin obsahují estery kyseliny ftalové a jako estery glykolů obsahují estery di-, tri- nebo tetraetylenglykolu.

3. Fólie obsahující změkčovaadla podle bodu 1 a 2, vyznačené tím, že při použití směsi esterů je jedna z komponent směsi změkčovaadel obsažena v podílu nejméně 1 % hmot., výhodně alespoň 15 % hmot., vztaženo na směs změkčovaadel, ve směsi změkčovaadel.

4. Fólie obsahující změkčovaadla podle bodů 1 až 3, vyznačené tím, že obsahují směs změkčovaadel v množství 10 až 40 % hmot., výhodně 20 až 35 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost fólie.

5. Fólie obsahující změkčovaadla podle bodů 1 až 4, vyznačené tím, že částečně acetalizovaný polyvinylalkohol obsahuje 5 až 30 % hmot. výhodně 16 až 23 % hmot. hydroxylových skupin, počítáno jako vinylalkohol.

6. Fólie obsahující změkčovaadla podle bodů 1 až 5, vyznačené tím, že vykazují tvrdost A podle Shore při teplotě 23 °C v rozmezí 100 a 20, výhodně v rozmezí 90 a 30.