



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106752995 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201611121206.5

C09J 129/14(2006.01)

(22)申请日 2016.12.08

B32B 7/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106752995 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(73)专利权人 忠信(清远)光伏材料科技有限公司

地址 511545 广东省清远市清城区石角镇
建滔(清远)循环经济工业园光伏厂区

(56)对比文件

CN 103275449 A, 2013.09.04,
CN 105733146 A, 2016.07.06,
CN 101302301 A, 2008.11.12,
CN 102585414 A, 2012.07.18,
EP 1743765 A2, 2007.01.17,
CN 106752995 A, 2017.05.31,

审查员 刘晓波

(72)发明人 朱金凤

(74)专利代理机构 北京精金石专利代理事务所
(普通合伙) 11470

代理人 刘晔

(51)Int.Cl.

C09J 7/00(2006.01)

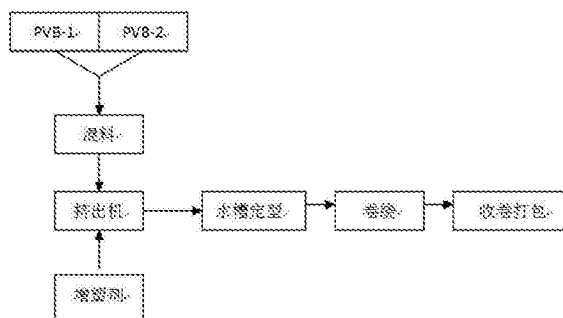
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种聚乙烯醇缩丁醛胶片及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种聚乙烯醇缩丁醛胶片及其制备方法。所述方法的特征在于,包括预备聚乙烯醇缩丁醛树脂、混料、塑化挤出、冷却定型和卷绕、切割并收卷5个步骤。本发明所述方法通过采用两种树脂混料技术后,树脂的流动性有很大的提升;使用该方法生产的胶片做辊压时,辊压速度可从1.2m/min提高至1.5m/min,可以提高玻璃夹胶加工的生产效率,降低生产成本;使用方法生产胶片不仅可以节省一次树脂的用量,降低生产成本,其生产出的胶片性能也与一次树脂性能无明显差别,玻璃夹胶的返修率从一般含回收树脂夹胶的85%提高至95%。



1. 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 预备聚乙烯醇缩丁醛树脂:采用粘度溶液与回收树脂制得粘度为50-100cp/20℃的PVB-1树脂,采用粘度溶液与一次树脂制得粘度为250-300cp/20℃的PVB-2树脂,其中所述粘度溶液为3-7wt%的丁醇溶液;

(2) 混料:将5-15份PVB-1树脂与100份PVB-2树脂进行循环混料2小时制得混合PVB树脂;

(3) 塑化挤出:按重量比将1份的增塑剂与3份混合PVB树脂混合并通过挤出机挤出,其中挤出机内部的温度由进口温度45℃升温至出口温度165℃;

(4) 冷却定型:使用水冷工艺将挤出的PVB胶片冷却定型,其中水温保持在20-25℃;

(5) 采用收卷机将定型后的PVB胶片卷绕、切割并收卷;

所述回收树脂和一次树脂的羟基含量为19-22wt%。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述粘度溶液为5wt%的丁醇溶液。

3. 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片,其特征在于通过权利要求1或2所述聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法获得。

4. 根据权利要求3所述的聚乙烯醇缩丁醛胶片,其特征在于用于制造夹层玻璃的夹层。

一种聚乙烯醇缩丁醛胶片及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于热塑性高分子材料技术领域,具体涉及一种聚乙烯醇缩丁醛胶片及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇缩丁醇(Polyvinyl Butyral,PVB)是由聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol,PVA)与丁醛在酸环境催化下缩合的产物。PVB由于含有较长支链,具有与玻璃、金属等材料很高的粘接力。PVB不但具有与许多类别的材料优良的粘接力,还具有优良的透明度,良好的溶解性,以及优越的耐光、耐水、耐热、耐寒和成膜性。根据这些特性,可以将高分子量的PVB树脂加入增塑剂后,挤压成薄膜,作为安全玻璃的夹层材料。当安全玻璃受到外来物体撞击时,只会在撞击点形成不规则的辐射状裂纹,玻璃碎片仍被牢固地粘在PVB中间膜上保持不飞散、不脱落从而避免使人致伤,并且在一定时间内不影响视线的情况下,可以继续使用。因此,PVB尤其在制造夹层安全玻璃领域成为一种不可或缺的合成树脂材料。目前,世界上80%以上的PVB树脂用于安全玻璃的夹层材料。

[0003] 由于PVB胶片生产技术的封锁,国际上PVB的生产主要集中在美国、日本和德国等少数几家国家跨国公司,如孟山都、杜邦、诺贝尔炸药公司、电气化学和积水化学。国内有数十家生产PVB胶片的厂家,但是国内大部分的PVB胶片厂家均是使用回收料生产的,使用纯PVB树脂生产的厂家很少。由于材料经过多次加热以至部分降解,使用回收料生产的再生胶片的软化点较低,在玻璃厂辊压的工艺要求比较低,但是这种再生胶片的性能较低,玻璃夹胶的返修率较高。使用纯PVB树脂生产的PVB胶片由于是一次树脂,胶片性能有保障,然而胶片成本高,其辊压工艺要求较高,辊压速度较低,生产效率低。如何平衡PVB胶片的性能与胶片辊压工艺要求是本领域技术人员需要解决的技术问题。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术不能有效平衡聚乙烯醇缩丁醛胶片的性能与胶片辊压工艺要求的问题,本发明的目的是提供一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0005] (1) 预备聚乙烯醇缩丁醛树脂:采用粘度溶液与回收树脂制得粘度为50-100cp/20℃的PVB-1树脂,采用粘度溶液与一次树脂制得粘度为250-300cp/20℃的PVB-2树脂,其中所述粘度溶液为3-7wt%的丁醇溶液;

[0006] (2) 混料:将5-15份PVB-1树脂与100份PVB-2树脂进行循环混料2小时制得混合PVB树脂;

[0007] (3) 塑化挤出:按重量比将1份的增塑剂与3份混合PVB树脂混合并通过挤出机挤出,其中挤出机内部的温度由进口温度45℃升温至出口温度165℃;

[0008] (4) 冷却定型:使用水冷工艺将挤出的PVB胶片冷却定型,其中水温保持在20-25℃;

- [0009] (5) 采用收卷机将定型后的PVB胶片卷绕、切割并收卷。
- [0010] 进一步地,所述回收树脂和一次树脂的羟基含量为19-22wt%。
- [0011] 进一步地,所述粘度溶液优选为5wt%的丁醇溶液。
- [0012] 本发明的另一目的是提供一种聚乙烯醇缩丁醛胶片,其特征在于通过上述任一聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法获得。
- [0013] 进一步地,所述聚乙烯醇缩丁醛胶片可用于制造夹层玻璃的夹层。
- [0014] 本发明所述的一次树脂是指由直接聚乙烯醇与丁醛在酸环境催化下缩合的产物,即未经过回收处理的树脂。
- [0015] 本发明所述的聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法与现有技术相比的优点在于:
- [0016] (1) 采用两种树脂混料技术后,树脂的熔融指数从一次树脂的0.4-0.7g/10min提高至0.8-1.3g/10min,树脂的流动性有很大的提升;
- [0017] (2) 使用此制备方法生产的胶片做辊压时,辊压速度可从1.2m/min提高至1.5m/min,可以提高玻璃夹胶加工的生产效率,降低生产成本;
- [0018] (3) 使用制备方法生产胶片不仅可以节省一次树脂的用量,降低生产成本,其生产出的胶片性能也与一次树脂性能无明显差别,玻璃夹胶的返修率从一般含回收树脂夹胶的85%提高至95%。

附图说明

- [0019] 图1是本发明实施例的一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法的整体流程图。

具体实施方式

[0020] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出。所述参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能视为对本发明的限制。为了避免不必要地模糊所述实施例,本部分对一些本领域的公知技术,即对于本领域技术人员而言是显而易见的技术,未进行详细描述。

[0021] 制备方法实施例1

[0022] 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0023] (1) 预备聚乙烯醇缩丁醛树脂:采用粘度溶液与羟基含量为22wt%的回收树脂制得粘度为75cp/20℃的PVB-1树脂,采用粘度溶液与羟基含量为19wt%的一次树脂制得粘度为261cp/20℃的PVB-2树脂,其中所述粘度溶液为5wt%的丁醇溶液;

[0024] (2) 混料:将10份PVB-1树脂与100份PVB-2树脂进行循环混料2小时;

[0025] (3) 塑化挤出:按重量比将1份的增塑剂与3份混合PVB树脂混合并通过挤出机挤出,其中挤出机内部的温度由进口温度45℃升温至出口温度165℃;

[0026] (4) 冷却定型:使用水冷工艺将挤出的PVB胶片冷却定型,其中,水温保持在25℃;

[0027] (5) 采用收卷机将定型后的PVB胶片卷绕、切割并收卷。

[0028] 制备方法实施例2

[0029] 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0030] (1) 预备聚乙烯醇缩丁醛树脂:采用粘度溶液与羟基含量为21wt%的回收树脂制得粘度为90cp/20℃的PVB-1树脂,采用粘度溶液羟基含量为20wt%的一次树脂制得粘度为

285cp/20℃的PVB-2树脂,其中所述粘度溶液为7wt%的丁醇溶液;

[0031] (2) 混料:将15份PVB-1树脂与100份PVB-2树脂进行循环混料2小时;

[0032] (3) 塑化挤出:按重量比将1份的增塑剂与3份混合PVB树脂混合并通过挤出机挤出,其中挤出机内部的温度由进口温度45℃升温至出口温度165℃;

[0033] (4) 冷却定型:使用水冷工艺将挤出的PVB胶片冷却定型,其中,水温保持在21℃;

[0034] (5) 采用收卷机将定型后的PVB胶片卷绕、切割并收卷。

[0035] 制备方法实施例3

[0036] 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0037] (1) 预备聚乙烯醇缩丁醛树脂:采用粘度溶液与羟基含量为25wt%的回收树脂制得粘度为60cp/20℃的PVB-1树脂,采用粘度溶液与羟基含量为15wt%的一次树脂制得粘度为250cp/20℃的PVB-2树脂,其中所述粘度溶液为4wt%的丁醇溶液;

[0038] (2) 混料:将5份PVB-1树脂与100份PVB-2树脂进行循环混料2小时;

[0039] (3) 塑化挤出:按重量比将1份的增塑剂与3份混合PVB树脂混合并通过挤出机挤出,其中挤出机内部的温度由进口温度45℃升温至出口温度165℃;

[0040] (4) 冷却定型:使用水冷工艺将挤出的PVB胶片冷却定型,其中,水温保持在23℃;

[0041] (5) 采用收卷机将定型后的PVB胶片卷绕、切割并收卷。

[0042] 制备方法对比例1

[0043] 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,将通过步骤1和步骤2所制得的混合树脂替换为回收树脂外,其他步骤或参数与实施例1所述的制备方法相同。

[0044] 制备方法对比例2

[0045] 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,将通过步骤1和步骤2所制得的混合树脂替换为一次树脂外,其他步骤或参数与实施例1所述的制备方法相同。

[0046] 制备方法对比例3

[0047] 一种聚乙烯醇缩丁醛胶片的制备方法,除将回收树脂的羟基含量为30%、PVB-1的份数调整至40份以及粘度溶液的丁醇浓度调整为10wt%外,其他步骤或参数与实施例1所述的制备方法相同。

[0048] 实验例1

[0049] 按照实施例1-3和对比例1-3的制备方法分别制备30片尺寸相同的PVB胶片。

[0050] 按照国家建材行业标准:夹层玻璃用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)胶片(JC/T2166-2013)对上述胶片进行表一所列各项性能测试,测试结果如表一所示。

[0051] 表一:胶片性能

[0052]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3	国家标准
外观	无明显缺陷	无明显缺陷	无明显缺陷	无明显缺陷	无明显缺陷	无明显缺陷	见标准, 略
厚度 (mm)	0.760±0.02	0.760±0.02	0.760±0.02	0.760±0.02	0.760±0.05	0.760±0.04	0.760±0.04
拉伸强度 (Mpa)	23.357	24.004	23.086	17.598	25.156	18.362	≥20.0
断裂伸长率 (%)	235.46	219.48	239.48	195.25	216.87	197.53	≥200
敲击值	9	8	9	4	9	5	≥7
热收率 (%)	5	5	6	4	6	4	≤8.0
含水率 (%)	0.39	0.40	0.37	0.54	0.35	0.42	0.35-0.55
雾度 (%)	0.23	0.25	0.22	0.68	0.21	0.38	<0.7
可见光透射比 (%)	88.6	86.4	85.7	79.1	89.0	83.4	≥85

[0053] 通过表一所示数据,可以发现通过本发明的制备方法所制备出的PVB胶片的各项品质均优于PVB胶片的国家标准,其各项性能与一次PVB胶片的性能无明显差别。而使用对比例1或3所制得的胶片的多项性能不符合国家PVB胶片的国家标准,也与一次PVB胶片的性能具有明显差异,尤其是拉伸强度、敲击值、含水率和雾度,这些性能的降低会造成其制得的夹层玻璃的安全性的以及使用年限的衰减。

[0054] 实验例2

[0055] 按照实施例1、2和对比例1、2的制备方法分别制备30片尺寸相同的PVB胶片,并采用相同的制作工艺、相同的玻璃和上述30片PVB胶片制得30块尺寸相同的夹层玻璃。

[0056] 按照国家标准—建筑用安全玻璃第3部分:夹层玻璃(GB15763.3-2009)对上述制得的夹层玻璃进行表二所列各项性能测试,测试结果如表二所示。

[0057] 表二:含胶片夹层玻璃的性能

[0058]

	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2
耐热性	3 块边部 3mm 内 出现气泡	3 块边部 8mm 内 出现气泡	4 块边部 15mm 内 出现气泡	3 块边部 3mm 内 出现气泡
耐湿性	3 块边部 4mm 内 出现发白现象	3 块边部 6mm 内 出现发白现象	5 块边部 13mm 内 出现发白现象	2 块边部 4mm 内 出现发白现象
耐辐照性	无变化	无变化	有小气泡现象, $\Delta T=6\%$	无变化
落球冲击剥离 性能	两面玻璃破裂, 中间层未断裂, 未暴露	两面玻璃破裂, 中间层未断裂, 未暴露	两面玻璃破裂, 中间层未完全 断裂, 有暴露	两面玻璃破裂, 中间层未断裂, 未暴露
霰弹袋冲击性 能 (IT-I)	300mm 未破坏, 其他安全破坏	300mm 未破坏, 其他安全破坏	1200mm 非安全 破坏	300mm 未破坏, 其他安全破坏

[0059] 通过表二所示数据,可以发现含有通过本发明的制备方法所制备出的PVB胶片的夹层玻璃的各项性能与含有一次PVB胶片的夹层玻璃的性能无明显差别。而含有对比例1制得的PVB胶片的夹层玻璃的多项性能与含有一次PVB胶片的夹层玻璃的多项性能具有明显差异,尤其是霰弹袋冲击性能、耐辐照性和耐湿性,这些性能的降低会造成夹层玻璃安全性的以及使用年限的衰减。

[0060] 实验例3

[0061] 按照实施例1、2和对比例1、2的制备方法分别制备PVB胶片,为使制备出的PVB胶片的性能符合或接近JC/T2166-2013标准,发明人在保持其他制备流程不变的前提下调整辊压参数,得到表三所示的结果。

[0062] 表三:胶片制备中树脂流动性和辊压参数

[0063]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
流 动 性 (g/min)	1.1	1.3	0.8	1.5	0.6	1.4
辊压温度 ($^{\circ}\text{C}$)	62-64 $^{\circ}\text{C}$	61-63 $^{\circ}\text{C}$	63-65 $^{\circ}\text{C}$	58-60 $^{\circ}\text{C}$	>70 $^{\circ}\text{C}$	58-60 $^{\circ}\text{C}$
辊压速度 (m/min)	1.5	1.5	1.5	1.3	1.2	1.1

[0064] 通过表三所示数据,可以发现本发明的制备方法可以有效提高PVB树脂的流动性,从而降低辊压温度和提高辊压速度,这不但使辊压工艺要求降低还可提高生产效率、降低生产成本。需要特别指出的是,对比例3的辊压速度尤其低,那是因为对比例3的树脂成膜性

不好,辊压速度过快会造成PVB胶片表面不平或有小孔等瑕疵。

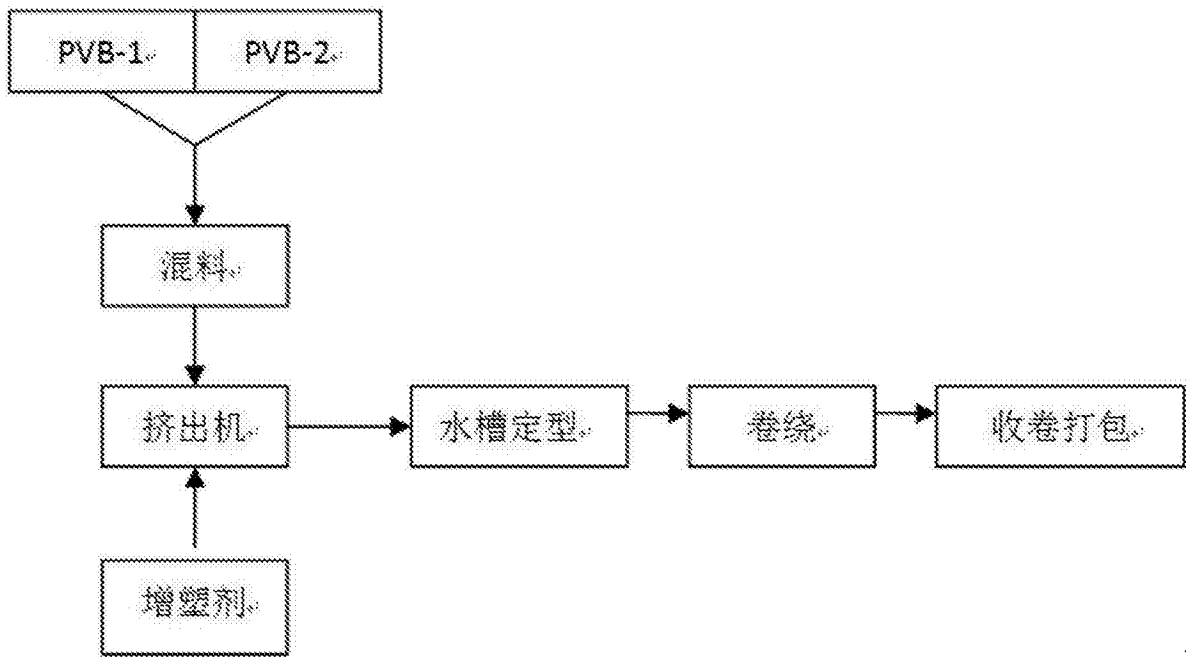


图1