



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107000390 B

(45)授权公告日 2020.07.17

(21)申请号 201580066918.9

K.E.怀特坎布 A.卡拉吉亚尼斯

(22)申请日 2015.12.04

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 韦欣华 李炳爱

申请公布号 CN 107000390 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B32B 23/08(2006.01)

14/562865 2014.12.08 US

B32B 27/08(2006.01)

14/563014 2014.12.08 US

B32B 27/30(2006.01)

14/563077 2014.12.08 US

B32B 37/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 37/18(2006.01)

2017.06.08

C08K 5/103(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08L 29/14(2006.01)

PCT/US2015/063897 2015.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/094216 EN 2016.06.16

(56)对比文件

US 2013022824 A1, 2013.01.24,

(73)专利权人 首诺公司

US 2013323516 A1, 2013.12.05,

地址 美国密苏里州

US 2008268270 A1, 2008.10.30,

(72)发明人 马亦农 N.U.尤基维

US 2012263958 A1, 2012.10.18,

EP 2330090 A1, 2011.06.08,

审查员 周群

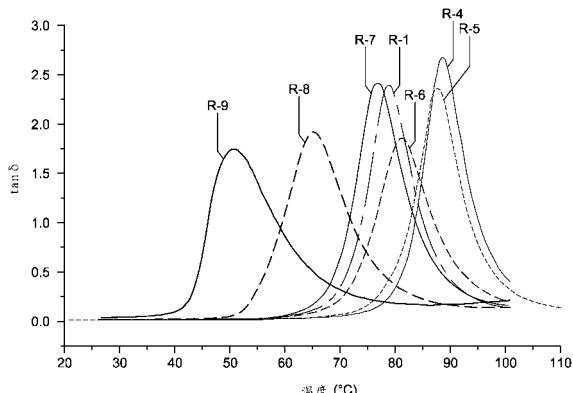
权利要求书2页 说明书26页 附图7页

(54)发明名称

具有增强特性的聚(乙烯醇缩醛)树脂组合物、层和夹层

(57)摘要

提供包含聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂组合物、层和夹层，所述聚(乙烯醇缩醛)树脂包括不同于正丁醛的醛的残基。这样的组合物、层和夹层与用比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂配制的那些相比可以表现出增强或优化的特性。



## 1. 夹层, 其包含:

第一树脂层, 其包含第一聚(乙烯醇缩醛)树脂和第一增塑剂, 其中所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂包含基于所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少5重量%的异丁醛的残基, 其中所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂具有16至20重量%的残留羟基含量, 并且其中所述第一增塑剂以不多于40 phr的量存在于所述第一树脂层中; 和

第二树脂层, 其相邻于所述第一树脂层, 其中所述第二树脂层包含第二聚(乙烯醇缩醛)树脂和第二增塑剂, 其中所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂包含至少5重量%的正丁醛残基并且具有9至11重量%的残留羟基含量, 其中所述第二增塑剂以50-70份每百份树脂(phr)的量存在于所述第二树脂层中, 并且其中所述第一树脂层中的所述第一增塑剂的量和所述第二树脂层中的所述第二增塑剂的量之间的差为大于10 phr,

其中所述第一和所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中的至少一者包含基于所述第一或所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少5重量%的不同于正丁醛的醛的残基, 并且

其中所述第一树脂层的玻璃化转变温度比所述第二树脂层的玻璃化转变温度高至少3 °C, 并且其中所述第一树脂层的折射率和所述第二树脂层的折射率之间的差的绝对值为不多于0.010。

2. 如权利要求1所述的夹层, 其中所述第一和所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中的至少一者包含基于所述第一聚(乙烯醇缩醛)或所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少50重量%的不同于正丁醛的醛的残基。

3. 如权利要求1所述的夹层, 其中所述不同于正丁醛的醛为C<sub>3</sub>至C<sub>12</sub>脂族醛。

4. 如权利要求1所述的夹层, 其中所述夹层满足下述标准(i)和(ii)中的至少一者:

(i) 所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂具有不多于1.485的折射率; 和

(ii) 所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂具有不多于75 °C的玻璃化转变温度。

5. 如权利要求1所述的夹层, 其中所述第一和所述第二增塑剂各自具有少于1.460的折射率。

6. 如权利要求1所述的夹层, 其中所述第一增塑剂包含三乙二醇二(2-乙基己酸酯), 其中所述第二增塑剂包含三乙二醇二(2-乙基己酸酯), 其中所述第一树脂层的玻璃化转变温度和所述第二树脂层的玻璃化转变温度的差为至少20 °C。

7. 如权利要求1所述的夹层, 其中所述第一和所述第二增塑剂包含四乙二醇二(2-乙基己酸酯), 所述第一树脂层具有至少30 °C的玻璃化转变温度, 且所述第二树脂层的玻璃化转变温度为不多于10 °C。

8. 如权利要求1所述的夹层, 其中所述夹层具有少于5%的雾度值。

9. 多层面板, 其包含权利要求1所述的夹层和至少一个刚性基材。

## 10. 夹层, 其包含:

第一树脂层, 其包含第一聚(乙烯醇缩醛)树脂和第一增塑剂; 和

第二树脂层, 其相邻于所述第一树脂层, 所述第二树脂层包含第二聚(乙烯醇缩醛)树脂和第二增塑剂,

其中所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂包含基于所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少5重量%的异丁醛的残基, 且所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂包含基于所述第

二聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少10重量%的具有多于6个碳原子的醛的残基,其中所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量与所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量相比高至少0.25重量%,并且其中所述第二树脂层中的所述第二增塑剂的量与所述第一树脂层中的所述第一增塑剂的量相比高至少12份每百份树脂(phr)。

11. 如权利要求10所述的夹层,其中所述第二增塑剂以不多于50 phr的量存在于所述第二树脂层中,且所述第二树脂层的玻璃化转变温度为少于10℃。

12. 如权利要求11所述的夹层,其中所述第一和所述第二增塑剂包含四乙二醇二(2-乙基己酸酯)。

13. 如权利要求10所述的夹层,其中所述第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的玻璃化转变温度和所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的玻璃化转变温度之间的差为至少10℃。

14. 如权利要求10所述的夹层,其中所述第一树脂层的折射率和所述第二树脂层的折射率之间的差为不多于0.010,且所述夹层具有少于5%的雾度值。

## 具有增强特性的聚(乙烯醇缩醛)树脂组合物、层和夹层

### 背景技术

[0001] 1. 发明领域

[0002] 本公开内容涉及聚合物树脂，并特别是涉及适合在聚合物夹层，包括在多层面板中利用的那些中使用的聚合物树脂。

[0003] 2. 相关技术描述

[0004] 聚(乙烯醇缩丁醛) (PVB) 常用于制造可以用作多层面板(包括例如透光层压体如安全玻璃或聚合层压体)中的夹层的聚合物片材。PVB也用于光伏太阳能面板中，以封装用于为商业和居民应用而生成并供应电力的面板。

[0005] 安全玻璃通常是指透明层压体，其包括至少一个布置在两片玻璃之间的聚合物片材或夹层。安全玻璃通常在建筑和汽车应用中用作透明隔离物，并且其主要功能之一是吸收由冲击或者打击产生的能量而不使物体穿透通过玻璃，并且即使在所施加的力足以破坏玻璃时也保持玻璃粘结。这防止了锋利的玻璃碎片的分散，使对封闭区域内的人或物体的伤害和损害最小化。安全玻璃还提供其他益处，例如减少紫外(UV)和/或红外(IR)辐射，并且其还可以通过添加颜色、纹理等而增强窗户开口的美学外观。此外，还已制造了具有期望隔音特性的安全玻璃，其产生更安静的内部空间。

[0006] 聚(乙烯醇缩醛)树脂典型包括沿着乙烯基聚合物骨架存在的乙酸酯侧基、羟基侧基、和醛侧基，例如对于PVB树脂而言为正丁醛基团。聚(乙烯醇缩醛)树脂的特性部分通过羟基、乙酸酯、和醛基团的相对量和/或通过添加至树脂的增塑剂的类型和量而确定。因此，特定树脂组合物的选择并将这些树脂与多种类型和量的增塑剂组合可以提供具有不同特性的树脂组合物、层、和夹层。

[0007] 但是，这样的选择可能具有多种缺点。例如，具有高残留羟基含量和低增塑剂含量的PVB树脂组合物趋于具有较高的玻璃化转变温度，其使得这样的树脂期望用于安全性能应用。但是，这些树脂表现出非常差的振动阻尼和声音衰减性能。类似地，具有较低残留羟基含量和较高增塑剂的量的PVB树脂组合物可以表现出良好的振动和声音阻尼特性，但如果存在的话通常在宽温度范围内具有受限的耐冲击性。

[0008] 因此，存在对于表现出多种期望特性并且具有机械、光学、和/或声学特性的树脂的需求，所述特性可以根据需要调整以使得树脂可以在宽泛的应用中得以利用。此外，存在对于包括这样的树脂的树脂组合物、层、和夹层的需求，其可以应用于多种最终用途，包括安全玻璃和作为聚合层压体。

### 发明内容

[0009] 本发明的一个实施方案涉及夹层，其包含：

[0010] 第一树脂层，其包含第一聚(乙烯醇缩醛)树脂和第一增塑剂；和

[0011] 第二树脂层，其与第一树脂层相邻，其中第二树脂层包含第二聚(乙烯醇缩醛)树脂和第二增塑剂，

[0012] 其中，第二增塑剂以至少50份每百份树脂(phr)的量存在于第二树脂层中，并且其

中第一树脂层中的第一增塑剂的量与第二树脂层中的第二增塑剂的量之间的差大于10 phr, 其中第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中的至少一者包含基于第一或第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少5重量%的不同于正丁醛的醛的残基, 并且其中第一树脂层的玻璃化转变温度比第二树脂层的玻璃化转变温度高至少3℃, 并且其中第一树脂层的折射率与第二树脂层的折射率之间的差的绝对值为不多于0.010。

[0013] 本发明的另一实施方案涉及夹层, 其包含:

[0014] 第一树脂层, 其包含第一聚(乙烯醇缩醛)树脂和第一增塑剂; 和

[0015] 第二树脂层, 其与第一树脂层相邻, 第二树脂层包含第二聚(乙烯醇缩醛)树脂和第二增塑剂,

[0016] 其中, 夹层满足下述标准(i)至(iii)中至少一者:

[0017] (i) 第一聚(乙烯醇缩醛)树脂包含基于第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少5重量%的异丁醛的残基, 并且第二聚(乙烯醇缩醛)树脂包含基于第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少10重量%的具有6个或更少碳原子的醛的残基, 其中第一树脂层的折射率比比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层的折射率低至少0.002, 并且其中第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量为不多于12重量%, 且第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量与第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量之间的差为至少2重量%;

[0018] (ii) 第一聚(乙烯醇缩醛)树脂包含基于第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少5重量%的异丁醛的残基, 并且第二聚(乙烯醇缩醛)树脂包含基于第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少10重量%的具有多于6个碳原子的醛的残基, 其中第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量比第一聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量高至少0.25%, 并且其中第二树脂层中的第二增塑剂的量比第一树脂层中的第一增塑剂的量高至少10份每百份树脂(phr); 和

[0019] (iii) 第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂均不包含异丁醛的残基, 且第二树脂层具有比比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层的玻璃化转变温度低至少3℃的玻璃化转变温度。

[0020] 本发明的另一个实施方案涉及制造夹层的方法, 所述方法包括下述步骤: 由第一聚(乙烯醇缩醛)树脂和第一增塑剂形成第一树脂层; 由第二聚(乙烯醇缩醛)树脂和第二增塑剂形成第二树脂层; 和使用所述第一树脂层和所述第二树脂层生产所述夹层, 其中, 在所述夹层中, 所述第一树脂层与所述第二树脂层相邻, 其中所述第一树脂层的玻璃化转变温度比所述第二树脂层的玻璃化转变温度高至少3℃, 并且其中所述第一树脂层的折射率与所述第二树脂层的折射率之间的差为不多于0.010。

## 附图说明

[0021] 本发明的多个实施方案在下面参照附图详细描述, 其中,

[0022] 图1是说明在实施例1中描述的多种增塑的聚(乙烯醇缩醛)树脂在30℃至110℃的温度范围内的tanδ的图;

[0023] 图2是说明在实施例3中描述的多种增塑的聚(乙烯醇缩醛)树脂在30至60℃的温度范围内的tanδ的图;

[0024] 图3是说明作为增塑剂含量的函数的在实施例4中描述的多种聚(乙烯醇缩醛)树

脂的折射率的图；

[0025] 图4时说明作为残留羟基含量的函数的在实施例8中描述的两种聚(乙烯醇缩醛)树脂的浊点的图；

[0026] 图5是说明在实施例9中描述的多种增塑的树脂组合物在-20℃至30℃的温度范围内的tanδ的图；

[0027] 图6a是说明作为增塑剂负载的函数的在实施例10中描述的多种增塑的树脂的玻璃化转变温度的图；和

[0028] 图6b是说明作为玻璃化转变温度的函数的在实施例10中描述且在图6a中示出的树脂组合物的tanδ的图。

[0029] 发明详述

[0030] 本发明涉及聚合物树脂组合物、层、和夹层，其包括至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂，所述树脂表现出不同于常规的聚(乙烯醇缩正丁醛)(PVB)树脂的特性，但可以用于许多与PVB相同的应用，包括例如安全玻璃应用。根据本发明的多个实施方案所述的组合物、层、和夹层可以具有不同于仅包括正丁醛的残基的比得上的聚(乙烯醇缩醛)树脂的玻璃化转变温度、折射率、和/或粘度。其结果是，本文中描述的树脂、组合物、层、和夹层还可以表现出增强的光学、机械、和/或声学性能。在本文中还描述了用于生产根据本发明的多个实施方案所述的具有优化特性的组合物、层、和夹层的方法。

[0031] 如在本文中使用的，术语“聚合物树脂组合物”和“树脂组合物”是指包括一种或多种聚合物树脂的组合物。聚合物组合物可以任选包括其他组分，例如增塑剂和/或其他添加剂。如在本文中使用的，术语“聚合物树脂层”和“树脂层”是指已成型为聚合片材的任选与一种或多种增塑剂组合的一种或多种聚合物树脂。再次，树脂层可以包括一种或多种额外的添加剂。如在本文中使用的，术语“夹层”是指适合于与至少一种刚性基材一起使用从而形成多层面板的单层或多层聚合物片材。术语“单片”和“整体”夹层是指由一种单一树脂片材形成的夹层，而术语“多个层”和“多层”夹层是指具有共挤出、层压、或以其他方式彼此耦合的两个或多个树脂片材的夹层。

[0032] 根据本发明的多个实施方案所述的树脂组合物、层、和夹层可以包括至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂。聚(乙烯醇缩醛)树脂可以通过聚(乙烯醇)与一种或多种醛在酸催化剂的存在下的水性或基于溶剂的缩醛化来形成。然后可以根据公知的方法，例如在美国专利号2,282,057和2,282,026、以及*Encyclopedia of Polymer Science & Technology*中的“Vinyl Acetal Polymers”，第三版，卷8，第381-399页，B.E. Wade著(2003)中描述的那些，将所得树脂进行分离、稳定化、并干燥。存在于所得聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留醛基或残基的总量可以为至少约50、至少约60、至少约70、至少约75、至少约80、至少约85、至少约90、至少约92重量%，其如通过ASTM D-1396所测量。聚(乙烯醇缩醛)树脂中的醛残基的总量可以总称为缩醛组分，而聚(乙烯醇缩醛)树脂中的余量包含残留羟基或乙酸酯基，其将在下文进一步详细讨论。

[0033] 当聚(乙烯醇缩醛)树脂为聚(乙烯醇缩正丁醛)(PVB)树脂时，缩醛组分或总醛残基的多于90、至少约95、至少约97、或至少约99重量%可以包含正丁醛的残基。此外，聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂基于该树脂的醛残基的总重量计可以包含少于10、不多于约5、不多于约2、不多于约1、或不多于约0.5重量%的不同于正丁醛的醛的残基。

[0034] 根据本发明的实施方案所述的组合物、层、和夹层可以包括至少一种包含至少约10重量%的不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂。在一些实施方案中,聚(乙烯醇缩醛)树脂可以包括基于聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计至少约15、至少约20、至少约30、至少约40、至少约50、至少约60、至少约70、至少约80、至少约90、至少约95、或至少约99重量%的不同于正丁醛的醛的残基。该树脂还可以包括基于聚(乙烯醇缩醛)树脂的醛残基的总重量计不多于约10、不多于约5、不多于约2、或不多于约1重量%的正丁醛的残基。

[0035] 当聚(乙烯醇缩醛)树脂包括一种或多种不同于正丁醛的醛的残基时,可以使用任何适合的醛。在一些实施方案中,不同于正丁醛的醛可以包含例如除正丁醛以外的具有每分子3和12个碳原子之间的醛(即C<sub>3</sub>至C<sub>12</sub>醛)、具有每分子4和10个碳原子之间的醛(即C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>醛)、或具有每分子4和8个碳原子之间的醛(即C<sub>4</sub>至C<sub>8</sub>醛)。在一些实施方案中,醛可以包括每分子8个或更少碳原子、每分子6个或更少碳原子、或每分子4个或更少碳原子。在其他实施方案中,醛可以具有每分子大于4个碳原子、每分子大于5个碳原子、或每分子大于6个碳原子。

[0036] 不同于正丁醛的醛可以为脂族醛,并且可以为支链或直链分子。合适的不同于正丁醛的醛的实例可以包括但不限于异丁醛、2-甲基戊醛、正己醛、2-乙基己醛、正辛醛、和它们的组合。在一些实施方案中,不同于正丁醛的醛可以选自异丁醛、2-甲基丁醛、2-乙基己醛、和它们的组合,而在一些实施方案中,不同于正丁醛的醛可以选自异丁醛、2-乙基己醛、和它们的组合。

[0037] 根据多个实施方案,树脂组合物、层、或夹层还可以包括包含正丁醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂。在一些实施方案中,这些正丁醛的残基可以存在于具有不同于正丁醛的醛的残基的相同树脂中,由此形成具有多种醛残基的单一“杂化”树脂。在其他实施方案中,正丁醛残基可以存在于第二聚(乙烯醇缩醛)树脂上,所述第二聚(乙烯醇缩醛)树脂与包括不同于正丁醛的醛的残基的第一聚(乙烯醇缩醛)树脂物理共混,并且共混物可以存在于组合物、层、或夹层中。通常,对于每种树脂共混物而言,也存在可以以类似结果取代共混物的等价单一杂化聚(乙烯醇缩醛)树脂。

[0038] 当组合物、层、或夹层包括具有不同醛的残基的单一杂化树脂时,不同于正丁醛的醛的残基和正丁醛的残基可以各自以基于单一树脂的醛残基的总重量计至少约1、至少约2、至少约5、至少约10、至少约15、至少约20、至少约25、至少约30、至少约35、至少约40、或至少约45%的量存在于树脂中。这两种残基的组合量可以占树脂的醛残基的总重量的至少约40、至少约50、至少约60、至少约70、至少约80、或至少约90%。在一些实施方案中,不同于正丁醛的醛的残基与正丁醛残基的重量比可以为至少约1:99、至少约5:95、至少约10:90、至少约15:85、至少约25:75、至少约30:70、至少约40:60和/或不多于约99:1、不多于约95:5、不多于约90:10、不多于约85:15、不多于约75:25、不多于约70:30、不多于约60:40、或约1:99至约99:1、约5:95至约95:5、约10:90至约90:10、约15:85至约85:15、约25:75至约75:25、约30:70至约70:30、或约40:60至约60:40,或者不同于正丁醛的醛的残基可以以基于不同于正丁醛的醛的残基和正丁醛的残基的组合重量计至少约1、至少约5、至少约10、至少约15、至少约25、至少约30、或至少约40重量%的量存在于聚(乙烯醇缩醛)树脂中。

[0039] 类似地,当组合物、层、或夹层包含含有不同于正丁醛的醛的残基的第一聚(乙烯

醇缩醛)树脂和包含正丁醛的残基的第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的物理共混物时,各聚(乙烯醇缩醛)树脂可以基于组合物中的树脂的总重量计至少约1、至少约2、至少约5、至少约10、至少约15、至少约20、至少约30、至少约40、或至少约45重量%的量存在于组合物、层、或夹层中。第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的组合量可以共同构成组合物、层、或夹层的树脂的总重量的至少约40、至少约50、至少约60、至少约70、至少约80、或至少约90%。

[0040] 当树脂组合物、层、或夹层包括第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的共混物时,第一聚(乙烯醇缩醛)树脂与第二聚(乙烯醇缩醛)树脂的重量比可以为约1:99至99:1、约5:95至95:5、约10:90至90:10、约15:85至85:15、约25:75至75:25、约30:70至70:30、或约40:60至60:40。在一些实施方案中,能够包括不同于正丁醛的醛的残基的第一聚(乙烯醇缩醛)树脂可以基于第一和第二树脂的组合重量计至少约1、至少约5、至少约10、至少约15、至少约25、至少约30、或至少约40重量%的量存在于组合物、层、或夹层中。

[0041] 除了一种或多种醛的残基之外,本文中描述的聚(乙烯醇缩醛)树脂还可以包括残留羟基和/或残留乙酸酯基团。如在本文中使用的,术语“残留羟基含量”和“残留乙酸酯含量”分别是指在完成处理之后残留于树脂上的聚乙烯基羟基和聚乙酸乙烯酯基团的量。例如,聚(乙烯醇缩正丁醛)可以通过将聚(乙酸乙烯酯)水解为聚(乙烯醇),然后用正丁醛对聚(乙烯醇)进行缩醛化,从而形成聚(乙烯醇缩正丁醛)来制备。在水解聚(乙酸乙烯酯)的处理中,并非所有的乙酸酯基团被转化为羟基,并且残留的乙酸酯基团残留于树脂上。类似地,在对聚(乙烯醇)进行缩醛化的处理中,并非所有的羟基被转化为缩醛基团,其也在树脂上留下残留的羟基。其结果是,大多数聚(乙烯醇缩醛)树脂包括残留羟基(以乙烯基羟基,PVOH的形式)和残留乙酸酯基团(以乙酸乙烯酯,PVAc基团的形式)两者作为聚合物链的一部分。残留羟基含量和残留乙酸酯含量以基于聚合物树脂的重量计的重量%来表示,并且其根据ASTM D-1396来测量。

[0042] 在多个实施方案中,存在于组合物、层、或夹层中的一种或多种聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有如先前所述测量的至少约14、至少约14.5、至少约15、至少约15.5、至少约16、至少约16.5、至少约17、至少约17.5、至少约18、至少约18.5、至少约19、至少约19.5和/或不多于约45、不多于约40、不多于约35、不多于约33、不多于约30、不多于约27、不多于约25、不多于约23、不多于约22、不多于约21.5、不多于约21、不多于约20.5、不多于约20、不多于约19.5、不多于约19、不多于约18.7重量%的残留羟基含量。残留羟基含量可以为约14至约45、约16至约30、约18至约25、约18.5至约20、或约19.5至约21重量%。

[0043] 在一些实施方案中,至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有至少约8、至少约8.5、至少约9、至少约9.5重量%和/或不多于约13、不多于约12.5、不多于约12、不多于约11.5、不多于约11、不多于约10.5、不多于约10、不多于约9.5、或不多于约9重量%、或约8至约13、约9至约12、或约9.5至约11.5重量%的残留羟基含量。

[0044] 当两种或多种聚(乙烯醇缩醛)树脂存在于如本文中所述的树脂组合物、层、或夹层中时,树脂中的一种或多种可以具有不同于其他树脂中一种或多种的残留羟基含量的残留羟基含量。例如,当树脂组合物、层、或夹层包括第一聚(乙烯醇缩醛)树脂和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂时,树脂中至少一者可以具有至少2重量%不同于另一者的残留羟基含量。如前所述,一种或两种树脂可以包括不同于正丁醛的醛的残基。如在本文中使用的,术语“重量%不同于”和“……的差为至少……重量%”是指两个给出的重量%之间的差,其通过将一个数

从另一个数中减去来计算。例如,具有12重量%的残留羟基含量的聚(乙烯醇缩醛)树脂与具有14重量%的残留羟基含量的聚(乙烯醇缩醛)树脂具有2重量%的差。如在本文中使用的,术语“差”涵盖高于或低于另一值这两种情况的值。

[0045] 根据一些实施方案,一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量可以为至少约3、至少约4、至少约6、或至少约8重量%高于或低于另一种的残留羟基含量。在一些实施方案中,本文中描述的组合物、层、和夹层中的一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量与另一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量之间的差可以为至少约10、至少约12、至少约15、至少约20、或至少约30重量%。

[0046] 当树脂组合物、层、或夹层包含具有不同残留乙酸酯含量的两种聚(乙烯醇缩醛)树脂时,两种树脂之间的残留乙酸酯含量之间的差可以为至少约2、至少约4、至少约6、至少约8、至少约10、至少约12和/或不多于约30、不多于约20、不多于约15、或不多于约10重量%、或所述差可以为约2至约30、约4至约20、约6至约15、或约8至约10重量%。例如,在一些实施方案中,在本文中描述的聚(乙烯醇缩醛)树脂中的至少一者可以具有如先前所述测量的不多于约4、不多于约3、不多于约2、或不多于约1重量%的残留乙酸酯含量。在一些实施方案中,聚(乙烯醇缩醛)树脂中的至少另一者可以具有至少约8、至少约10、至少约12、至少约14、至少约16、至少约18、或至少约20重量%的残留乙酸酯含量。

[0047] 在一些实施方案中,当树脂组合物、层、或夹层包括树脂的物理共混物时,第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂可以共混,以使得第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中的一者分散在第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中的另一者内,其可以形成第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中的一者在第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中的另一者内的畴(domain)。这样的共混树脂可以被用作单层夹层,或者其可以与一个或多个相邻层组合从而形成多层夹层。在其他实施方案中,第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂可以存在于多层的夹层中的相邻层中,以使得夹层的一个层包括第一聚(乙烯醇缩醛)树脂、且夹层的另一层包括第二聚(乙烯醇缩醛)树脂。额外的层还可以相邻于至少一个层存在。

[0048] 根据本发明的多个实施方案所述的树脂组合物、层、和夹层可以进一步包括至少一种增塑剂。取决于组合物、层、或夹层中的一种或多种树脂的具体组成,增塑剂可以以至少约5、至少约10、至少约15、至少约20、至少约25、至少约30、至少约35、至少约40、至少约42、至少约45、至少约50、至少约55、至少约60、至少约65、至少约70份每百份树脂(phr)和/或不多于约120、不多于约110、不多于约105、不多于约100、不多于约95、不多于约90、不多于约85、不多于约75、不多于约70、不多于约65、不多于约60、不多于约55、不多于约50、不多于约45、或不多于约40 phr、或约5至约120、约10至约110、约20至约90、或约25至约75 phr的量存在。

[0049] 如在本文中使用的,术语“份每百份树脂”或“phr”是指基于重量计与一百份树脂相比所存在的增塑剂的量。例如,如果将30克增塑剂添加至100克树脂,则增塑剂将会以30 phr的量存在。如果树脂组合物、层、或夹层包括两种或多种树脂,则将增塑剂的重量与存在的树脂的组合量相比,从而确定所述份每百份树脂。进一步,当在本文中提供层或夹层的增塑剂含量时,其将以指代用于生产层或夹层的混合物或熔体中的增塑剂的量的方式而提供。

[0050] 在一些实施方案中,增塑剂可以以至少约42、至少约45、至少约50、至少约55、至少

约60、至少约65、或至少约70 phr的量存在,而在一些实施方案中,增塑剂可以以不多于约50、不多于约45、不多于约42、不多于约40、不多于约38、不多于约35、不多于约30、不多于约30、不多于约25、不多于约20、不多于约17、不多于约15、不多于约12、或不多于约10 phr的量存在。

[0051] 合适的增塑剂的实例可以包括但不限于三乙二醇二(2-乙基己酸酯) (“3GEH”)、三乙二醇二(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二(2-乙基己酸酯) (“4GEH”)、聚乙二醇双(2-乙基己酸酯)、二丙二醇二苯甲酸酯、己二酸二己酯、己二酸二辛酯、环己基己二酸己酯(hexyl cyclohexyladipate)、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬基酯、己二酸二(丁氧基乙基)酯、和己二酸双(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、和它们的混合物。增塑剂可以选自三乙二醇二(2-乙基己酸酯)、四乙二醇二(2-乙基己酸酯)、和它们的组合。在一些实施方案中,至少两种增塑剂可以存在于本文中描述的组合物、层、和夹层中,其中,增塑剂中的一者增强一种或多种其他增塑剂在组合物中的相容性。组合物中的一种或所有增塑剂的根据ASTM D542在589 nm的波长和25°C下测量的折射率可以为至少约1.440、至少约1.442、至少约1.445和/或不多于约1.500、不多于约1.475、不多于约1.460、不多于约1.455、或不多于约1.450、或约1.440至约1.500、约1.442至约1.475、约1.445至约1.460。

[0052] 本文中描述的一种或多种树脂组合物、层、和夹层可以包括多种其他添加剂以对夹层赋予特定的特性或特征。这样的添加剂可以包括但不限于染料、颜料、稳定剂如紫外线稳定剂、抗氧化剂、防粘连剂、阻燃剂、IR吸收剂或阻断剂如铟锡氧化物、锑锡氧化物、六硼化镧(LaB<sub>6</sub>)和铯钨氧化物、加工助剂、流动增强添加剂、润滑剂、冲击改性剂、成核剂、热稳定剂、UV吸收剂、分散剂、表面活性剂、螯合剂、偶联剂、粘合剂、底漆、增强添加剂、和填料。

[0053] 此外,可以在本公开内容的夹层中使用多种粘合性控制剂 (“ACA”),从而控制片材对玻璃的粘合。在多个实施方案中,存在于树脂组合物、层、或夹层中的ACA的量可以为至少约0.003、至少约0.01、至少约0.025和/或不多于约0.15、不多于约0.10、或不多于约0.04 phr、或约0.003至约0.15、约0.01至约0.10、或约0.025至约0.04 phr。合适的ACA可以包括但不限于残留的乙酸钠、乙酸钾、双(2-乙基丁酸)镁、双(2-乙基己酸)镁、和它们的组合、以及在美国专利号5,728,472中公开的ACA。

[0054] 当在树脂组合物、层、或夹层中利用两种或多种聚(乙烯醇缩醛)树脂、并且至少一种树脂具有不同于一种或另一种其他树脂的残留羟基和/或乙酸酯含量时,可以对所述差进行选择,从而控制或者提供最终组合物、层、或夹层的特定的性能特性,例如强度、耐冲击性、耐穿透性、可加工性、或声学性能。例如,具有通常大于约14重量%的较高残留羟基含量的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以促进树脂组合物或层的增加的耐冲击性、耐穿透性、和强度,而通常具有少于13重量%的残留羟基含量的较低羟基含量树脂可以改进夹层或共混物的声学性能。

[0055] 具有较高或较低残留羟基含量和/或残留乙酸酯含量的聚(乙烯醇缩醛)树脂在与至少一种增塑剂组合时最终包含不同量的增塑剂。其结果是,多层夹层内的不同层例如可以具有不同的特性。尽管不希望受到理论束缚,要理解的是,给定的增塑剂与聚(乙烯醇缩醛)树脂的相容性可以至少部分取决于聚合物的组成,并且特别取决于其残留羟基含量。总体上说,与具有较低残留羟基含量的类似树脂相比,具有较高残留羟基含量的聚(乙烯醇缩

醛)树脂趋于表现出针对给定增塑剂而言较低的相容性(或容量)。其结果是,与具有较低残留羟基含量的类似树脂相比,具有较高残留羟基含量的聚(乙烯醇缩醛)树脂趋于被更少地增塑并表现出更高的硬挺度。相反,与具有较高残留羟基含量的类似树脂相比,具有较低残留羟基含量的聚(乙烯醇缩醛)树脂在用给定增塑剂进行增塑时可能趋于并入更高量的增塑剂,其导致表现出更低玻璃化转变温度的更软的树脂层。但是,取决于具体的树脂和增塑剂,这些趋势可能会反转。

[0056] 当将具有不同水平的残留羟基含量的两种聚(乙烯醇缩醛)树脂与增塑剂共混时,增塑剂可能在树脂层或畴之间分配,以使得较多的增塑剂可能存在于具有较低残留羟基含量的层或畴中,并且较少的增塑剂可能存在于具有较高残留羟基含量的层或畴中。最终,在两种树脂之间实现平衡态。聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量与增塑剂相容性/容量之间的相关性可以促进将适当量的增塑剂添加至聚合物树脂。这样的相关性在增塑剂以其他方式在树脂之间迁移时也有助于稳定地保持两种或多种树脂之间增塑剂含量方面的差异。

[0057] 在一些实施方案中,当树脂层或夹层包括包含第一聚(乙烯醇缩醛)树脂和第一增塑剂的至少第一树脂层、以及相邻于第一树脂层且包含第二聚(乙烯醇缩醛)树脂和第二增塑剂的第二树脂层时,树脂层可以具有不同的增塑剂含量。例如,树脂层之间的增塑剂含量方面的差可以为至少约2、至少约5、至少约8、至少约10、至少约12、或至少约15 phr。在多数实施方案中,包括具有较低羟基含量的树脂的树脂层可以具有较高增塑剂含量。为了控制或者保持树脂层或夹层的其他特性,第一和第二树脂层之间的增塑剂含量方面的差可以为不多于约30、不多于约25、不多于约20、或不多于约17 phr。

[0058] 在一些实施方案中,第一和第二树脂层可以表现出不同的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度或 $T_g$ 是标识聚合物从玻璃态转变为橡胶态的温度。在本文中描述的树脂和层的玻璃化转变温度通过动态机械热分析(DTMA)来确定。DTMA在给定的频率和温度扫描速率下测量作为温度的函数的试样的以帕斯卡计的储能(弹性)模量( $G'$ )、以帕斯卡计的损耗(粘性)模量、和 $\tan\delta(G''/G')$ 。然后通过 $\tan\delta$ 峰在温度尺度上的位置来确定玻璃化转变温度。在本文中提供的玻璃化转变温度在1 Hz的频率和3°C/分钟的扫描速率下确定。

[0059] 第一树脂层的玻璃化转变温度与第二树脂层的玻璃化转变温度的差可以为至少约3、至少约5、至少约8、至少约10、至少约12、至少约15、至少约18、至少约20、至少约22、或至少约25°C。第一和第二树脂层中的一者可以具有至少约25、至少约27、至少约30、至少约33、至少约35、至少约37°C和/或不多于约70、不多于约65、不多于约60、不多于约55、不多于约50°C、或约25至约70、约27至约60、约35至约50的玻璃化转变温度。第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂中另一者可以具有少于25、不多于约20、不多于约15、不多于约10、不多于约5、不多于约2、不多于约1、不多于约0、不多于约-1、不多于约-2°C的玻璃化转变温度。

[0060] 根据本发明的多个实施方案,与使用常规的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂形成的类似树脂组合物、层、和夹层相比,如本文中所述的包括具有不同于正丁醛的醛的残基的至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂组合物、层、和夹层可以表现出不同的特性,例如玻璃化转变温度、折射率、和 $\tan\delta$ 。

[0061] 例如,在一些实施方案中,包括不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有不同于比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的分子量。如在本文中使用的,术语“比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂”是指具有与给定聚(乙烯醇缩醛)树脂相同的残留缩醛、

残留羟基、和乙酸酯含量的聚(乙烯醇缩醛)树脂,但其包括仅包含正丁醛的残基的缩醛组分。在多个实施方案中,包括不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有比比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的分子量高或低至少约5、至少约10、至少约15、或至少约20%的分子量。

[0062] 在一些实施方案中,包括不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的分子量可以低于比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂。包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的分子量可以为至少约10,000、至少约15,000、至少约20,000、至少约25,000和/或不多于约250,000、不多于约200,000、不多于约150,000、不多于约100,000、或不多于约50,000道尔顿、或约10,000至约250,000、约15,000至约200,000、约20,000至约150,000、或约25,000至约50,000道尔顿。相比之下,聚(乙烯醇缩正丁醛)(PVB)树脂可以具有至少约50,000、至少约70,000、至少约80,000、至少约90,000、至少约100,000道尔顿和/或不多于约600,000、不多于约550,000、不多于约500,000、不多于约450,000、不多于约425,000、或不多于约325,000道尔顿的分子量,其通过使用Cotts和Ouano的小角激光散射的尺寸排阻色谱(SEC/LALLS)法来测量。如在本文中使用的,术语“分子量”是指重均分子量( $M_w$ )。PVB树脂的分子量可以为约50,000至约600,000、约70,000至约450,000、约80,000至约425,000、或约90,000至约325,000道尔顿。

[0063] 在一些实施方案中,具有不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂相比更高的与增塑剂的相容性。聚(乙烯醇缩醛)树脂在给定增塑剂中的更高相容性可以被测量为树脂在该增塑剂中的浊点。如在本文中使用的,术语“浊点”是指溶解的固体不再完全可溶于液体中时的温度。浊点通过在室温下混合0.05克的树脂与1.95克的增塑剂,然后在硅油浴中在连续搅拌的条件下加热混合物直至树脂完全溶解并且溶液澄清来测量。然后停止加热,并连续监测温度。表明固体树脂从溶液中沉淀的溶液开始发混时的温度为浊点温度。

[0064] 在一些实施方案中,在一种或多种增塑剂中,包括不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂相比更低的浊点。对于这些增塑剂,这表明与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂相比更高的与增塑剂的相容性。在一些实施方案中,在给定增塑剂中,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的浊点温度低至少约1、至少约2、至少约5、或至少约10°C的浊点温度。增塑剂可以为上述列出的那些中的一种或多种。

[0065] 此外,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂相比更低的粘度。例如,在一些实施方案中,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的粘度可以与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的粘度相比低至少约5、至少约10、至少约15、或至少约20%。如在本文中使用的,溶液粘度使用坎农-芬斯克毛细管粘度计尺寸400(可商购自Cannon Instrument Company, State College, PA)在20°C下在7.5%甲醇溶液中测量。一旦已制备了溶液,使溶液在20°C ± 0.1°C水浴中平衡至少30分钟。将粘度计放置在水浴中,并且使用快速流移液管通过用压力泡对流体加压来向粘度计转移10 mL的溶液至超过粘度计的上标线,并且记录液体水平通过上标线和下标线之间所需要的时间。包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的粘度可以与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的粘度相比低至少约5、至少约10、至少约15、至少

约20、或至少约30厘泊(cps)。

[0066] 此外,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂还可以具有不同于比得上的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的玻璃化转变温度的玻璃化转变温度。例如,包括不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的玻璃化转变温度可以与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的玻璃化转变温度相比高或低至少约5、至少约10、至少约15、至少约20、或至少约25%。包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的玻璃化转变温度可以与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的玻璃化转变温度相比高或低至少约2、至少约3、至少约3.5、至少约4、至少约4.5、至少约5、至少约6、至少约10、或至少约12℃。

[0067] 在一些实施方案中,包括不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有不多于约83、不多于约82、不多于约80、不多于约75、不多于约70、不多于约65、不多于约60、或不多于约55℃的玻璃化转变温度,而在其他实施方案中,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的玻璃化转变温度可以为至少约80、至少约82、至少约83、至少约84、至少约85、或至少约86℃,其如前所述地测量。当在组合物、层、或夹层中存在两种或多种聚(乙烯醇缩醛)树脂时,一种树脂与至少一种或多种其他树脂之间的玻璃化转变温度的差可以为至少约2、至少约5、至少约10、或至少约15℃。

[0068] 进一步,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂还可以具有不同于比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的折射率。折射率根据ASTM D542在589 nm的波长和25℃下测量。包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的折射率可以与比得上的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的折射率相比高或低至少约0.001、至少约0.002、至少约0.003、至少约0.004、至少约0.005和/或不多于约0.010、不多于约0.007、或不多于约0.006,或所述差可以为约0.001至约0.010、约0.002至约0.007、或约0.003至约0.006。在一些实施方案中,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的折射率可以为至少约1.480、至少约1.481、至少约1.482、至少约1.483、或至少约1.484。在一些实施方案中,包括不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的折射率可以为不多于约1.490、不多于约1.489、不多于约1.488、不多于约1.487、不多于约1.486、不多于约1.485、不多于约1.484、不多于约1.483、不多于约1.482、不多于约1.481、或不多于约1.480。包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的折射率可以为约1.480至约1.490、约1.482至约1.489、或约1.483至约1.488。

[0069] 如前述讨论,在一些实施方案中,包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以与聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂物理共混,或者可以进一步包括正丁醛的树脂。这样的包括第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分的组合还可以表现出预料不到的特性,包括玻璃化转变温度、粘度、折射率等。如在本文中使用的,术语“聚(乙烯醇缩醛)树脂组分”是指存在于树脂共混物中的单独聚(乙烯醇缩醛)树脂,或者是指存在于单一聚(乙烯醇缩醛)树脂上的缩醛部分。在本发明的一些实施方案中,第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分的共混物可以不仅表现出不同于各单独组分的特性,还可以表现出对于组合而言预料不到的特性。

[0070] 例如,在一些实施方案中,树脂组合物可以包含第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分。对于选定的树脂特性,第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分可以具有第一值A,并且对于相同的选定的树脂特性,第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分可以具有第

二值B。当聚(乙烯醇缩醛)树脂组分包含在单一树脂上的不同缩醛部分时,对于选定的树脂特性而言的值A和B对应于由仅包括该醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂所表现出的对于该特性的值。例如,如果第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分包括异丁醛的残基,对于第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分而言的选定的树脂特性的值A会为对于仅包括异丁醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂而言的该特性的值。选定的树脂特性可以为聚(乙烯醇缩醛)树脂的任意可测量特性。树脂特性的实例可以包括但不限于玻璃化转变温度、 $\tan\delta$ 、折射率、粘度、熔体流动、耐冲击性等。在一些实施方案中,树脂特性可以选自玻璃化转变温度、 $\tan\delta$ 、折射率、和粘度。

[0071] 根据本发明的一些实施方案,包括可以分别以Y和Z重量%的量存在于组合物中的第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分的树脂组合物可以具有对于选定的树脂特性的实际值C,其不等于落入通过下述式(1)计算出的计算值 $C'$ 的约15%、约10%、或约5%的范围内的值。

$$[0072] C' = (Y \times A) + (Z \times B) \quad (1)$$

[0073] 在一些实施方案中,对于树脂组合物而言的选定的树脂特性的实际值C可以更接近于第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分的选定的树脂特性的值A,以使得A和C之间的差的绝对值少于C和B之间的差的绝对值。在其他实施方案中,选定的树脂特性的实际值C可以更接近于第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分的选定的树脂特性的值B,以使得B和C之间的差的绝对值少于C和A之间的差的绝对值。

[0074] 此外,第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分可以对于另一树脂特性分别具有第一和第二值R和S,并且该树脂组合物可以对于该另一特性具有值T。在一些实施方案中,实际组合物值T可以不具有落入通过下述式(2)计算的值 $T'$ 的约15%、约10%、或约5%的范围内的值。

$$[0075] T' = (Y \times R) + (Z \times S) \quad (2)$$

[0076] 但是,在其他实施方案中,至少一个树脂特性可以具有落入通过上述式(2)确定的计算值 $T'$ 的约15%、约10%、约5%、约2%的范围内、或相等的实际组合物值。在一些实施方案中,R、S、和T的值可以基本上相同,以使得各值落入各其他值的约15%、约10%、或约5%的范围内。第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和树脂组合物可以包括落入前述范围之一内的一种或多种其他特性。第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分、第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分、和/或树脂组合物可以具有落入前述提供的一个或多个范围内的对于其他树脂特性(包括玻璃化转变温度和粘度)而言的值。

[0077] 当树脂层或夹层包括至少一种包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂时,与由聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂和相同类型且相同量的增塑剂形成的比得上的树脂层相比,层或夹层还可以表现出预料不到或增强的特性。如在本文中使用的,术语“比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层”是指使用如前定义的比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂和与给定层相同类型且相同量的增塑剂形成的树脂层。

[0078] 包括具有不同于正丁醛的醛的残基的至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层可以具有不同于比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层的玻璃化转变温度。例如,在多个实施方案中,包括具有不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层的玻璃化转变

温度可以与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层的玻璃化转变温度相比高或低至少约0.25、至少约0.50、至少约1、至少约1.5、至少约2、至少约3、至少约4、或至少约5℃。在一些实施方案中,包含具有不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层的玻璃化转变温度可以为至少约25、至少约30、至少约35、或至少约37℃,而在一些实施方案中,其可以为少于约25、不多于约20、不多于约15、不多于约10、不多于约5、不多于约2、不多于约1、不多于约0、不多于约-1、不多于约-2℃,其如前所述地测量。

[0079] 根据本发明的一些实施方案,树脂层可以具有高玻璃化转变温度,例如大于约46℃的玻璃化转变温度。这样的还可以用作单层夹层、或者可以与一个或多个其他层组合从而形成双层夹层或包含三个或更多个层的多层夹层的树脂层可以用于需要高水平的耐冲击性或强度的应用。在多个实施方案中,这样的夹层可以通过组合包含至少10重量%的不同于正丁醛的醛的残基的至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂和增塑剂而形成。增塑剂可以以对树脂层提供大于46℃的玻璃化转变温度的量,例如至少约1、至少约2、至少约5 phr和/或不多于约30、不多于约25、不多于约20 phr、不多于约15 phr、或不多于约10 phr的量、或约1至约30、约2至约25、约5至约15、约5至约30、或约5至约20 phr的量存在于组合物中。层或夹层的玻璃化转变温度可以为至少约30、至少约37、至少约40、至少约46、至少约48、至少约50、至少约52、至少约54、至少约55、至少约60、至少约65、或至少约70℃。

[0080] 在一些实施方案中,这样的层和夹层可以用于具有至少一个刚性基材的多层面板中,所述刚性基材的实例如下述提供。刚性基材可以为任意透明的刚性基材。在一些实施方案中,刚性基材可以为玻璃基材,例如玻璃基材可以选自平板玻璃、浮法玻璃、翘曲玻璃、波状玻璃、钢化玻璃、热强化玻璃、曲面玻璃、化学钢化玻璃、和它们的组合。在一些实施方案中,玻璃基材可以选自翘曲玻璃、波状玻璃、钢化玻璃、热强化玻璃、曲面玻璃、和它们的组合。包括一种或多种不同类型的刚性基材的多层面板的额外的实施方案将在稍后详细讨论。

[0081] 包括至少一种包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层还可以表现出增强的光学特性,例如折射率。在一些实施方案中,包括至少一种包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层的折射率可以与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层的折射率相比高或低至少约0.001、至少约0.002、至少约0.003、至少约0.004、至少约0.005和/或不多于约0.010、不多于约0.007、或不多于约0.006。包括至少一种包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层的折射率与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层的折射率之间的差可以为0.001至约0.010、约0.002至约0.007、或约0.003至约0.006。

[0082] 在一些实施方案中,包括具有不同于正丁醛的醛的残基的至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层的折射率可以为至少约1.470、至少约1.471、至少约1.472、至少约1.473、至少约1.474、至少约1.475、至少约1.476、至少约1.477、至少约1.480和/或不多于约1.490、不多于约1.489、不多于约1.488、不多于约1.487、不多于约1.486、不多于约1.485、不多于约1.484、不多于约1.483、不多于约1.482、不多于约1.481、不多于约1.480、或不多于约1.479、或不多于约1.478,其如前所述地测量。具有不同于正丁醛的醛的残基的树脂层的折射率可以为约1.470至约1.490、约1.572至约1.488、约1.475至约1.486、约1.477至约1.485、约1.480至约1.484。

[0083] 在一些实施方案中,包括具有不同于正丁醛的醛的残基的至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层还可以表现出与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂层相比增强的声学特性,例如提高的tanδ。Tanδ是通过动态机械热分析(DMTA)测量的试样的以帕斯卡计的损耗模量(G'')与以帕斯卡计的储能模量(G')的比率。DTMA以1 Hz的振荡频率在剪切模式和3 °C/分钟的温度扫描速率下实施。玻璃化转变温度下的G''/G'曲线的峰值为tanδ值。更高的tanδ值说明了更高的阻尼,其可以转化为更好的声音衰减或者声学性能。

[0084] 在一些实施方案中,包括具有不同于正丁醛的醛的残基的至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层的tanδ可以与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的tanδ相比高至少约1、至少约2、至少约3、至少约4、至少约5、至少约10、至少约15、或至少约20%。包括包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的树脂层的tanδ可以为至少约0.70、至少约1.0、至少约1.05、至少约1.10、至少约1.15、至少约1.20、至少约1.25、至少约1.30、至少约1.35、或至少约1.40,其如前所述地测量。

[0085] 此外,当树脂层或夹层包括至少第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分以及至少一种增塑剂时,层或夹层的一种或多种特性可以不同于预期。例如,可以包括x phr的增塑剂以及Y重量%的第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和Z重量%的第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分的树脂层还可以具有不等于通过下述式(3)确定的计算值D'的对于至少一种树脂特性的实际值D。式(3)中,E为对于由仅包括第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和x phr的增塑剂的树脂形成的树脂层而言的选定的层特性的值,并且和F为对于由仅包括第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和x phr的增塑剂的树脂形成的树脂层而言的选定的层特性的值。

$$D' = (Y \times E) + (Z \times F) \quad (3)$$

[0087] 树脂层特性的实例可以包括但不限于玻璃化转变温度、折射率、和tanδ。对于这些特性的值可以落入上述提供的范围内。此外,存在于树脂组合物中的增塑剂的量可以落入上述任一范围内。树脂层还可以具有不等于通过上述式(3)确定的计算值D'的约15%、约10%、或约5%范围内的值的至少一个其他实际树脂层值,和/或可以具有落入通过上述式(3)确定的计算值D'的约15%、约10%、约5%、约2%范围内、或者相等的至少一个其他实际树脂层值。在多个实施方案中,E和F可以两者均具有落入实际树脂值D的约15%、约10%、或约5%范围内的值。

[0088] 根据本发明的多个实施方案,提供制造聚合物夹层的方法,其包括选择并共混至少第一聚(乙烯醇缩醛)树脂或其前体、和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂或其前体,从而提供具有期望的最终特性的共混树脂组合物、层、或夹层。方法可以包括确定至少一种树脂层特性的步骤,包括例如选自玻璃化转变温度、折射率、粘度、tanδ、耐冲击性、熔体流动、和它们的组合中的一种或多种特性。对于一种或多种树脂层特性的目标值可以落入先前提供的至少一个范围内。

[0089] 方法还可以包括选择并共混至少第一聚(乙烯醇缩醛)树脂组分和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分,从而提供共混树脂组合物的步骤。第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂或其前体的类型或量可以为本文中所述的那些中的任一者,并且在一些实施方案中,可以为在本文中所述的那些中的任一者。当共混包括共混第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂时,共混可以包括熔融共混步骤,并且可以在至少约150、至少约200、至少约250 °C的温度下实施。在其

他实施方案中,当共混包括共混聚(乙烯醇缩醛)树脂前体时,共混步骤可以包括混合第一和第二醛并使用混合醛以形成共混树脂。在一些实施方案中,可以在形成树脂之前将醛进行混合,以使得混合醛与聚(乙烯醇)反应。在其他实施方案中,可以在缩醛化的过程中进行至少一部分的醛的共混。在缩醛化之后,可以如先前所述地进行共混树脂的形成。其后,可以使用任选与如前所述的类型和量的一种或多种树脂组合的共混树脂形成至少一个树脂层。

[0090] 在多个实施方案中,可以对第一和第二聚(乙烯醇缩醛)树脂组分或其前体的类型和/或量进行选择,以实现落入前述确定的目标值的约20%、约10%、约5%、或约2%范围内的对于选定的树脂层特性的值。在一些实施方案中,可以实施共混从而生产具有低于比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的玻璃化转变温度的共混树脂,使得需要更少的增塑剂以实现最终层的给定的玻璃化转变温度或特定的声学特性。在一些实施方案中,可以实施共混从而生产具有高于或低于比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂的折射率的共混树脂,从而最小化由较低折射率添加剂造成的稀释,或者最小化两个树脂层的折射率之间的差。对于共混聚(乙烯醇缩醛)树脂或其前体的其他应用或用途也是可能的,并且可以根据本发明的多个实施方案加以利用。

[0091] 然后,可以根据任意合适的方法,将所得共混树脂成型为一个或多个树脂层。成型聚合物层和夹层的示例性方法可以包括但不限于溶液浇铸、压塑、注塑、熔融挤出、熔融吹塑、和它们的组合。包括两个或多个树脂层的多层夹层还可以根据任意合适的方法生产,例如共挤出、吹塑膜、熔融吹塑、浸涂、溶液涂覆、刮刀、浆式、气刀、印刷、粉末涂覆、喷涂、和它们的组合。在本发明的多个实施方案中,层或夹层可以通过挤出或共挤出来成型。在挤出工艺中,可以将一种或多种热塑性聚合物、增塑剂、和任选的至少一种添加剂预混合并进料至挤出装置中。在进入挤出装置之前,可以使用呈液体、粉末、或丸粒形式的其他添加剂如ACA、着色剂、和UV抑制剂并可以将其混合至热塑性聚合物或增塑剂中。这些添加剂可以被并入聚合物树脂中并且通过延伸并入所得聚合物片中,由此增强聚合物层或夹层的特定特性及其在最终多层玻璃面板和其他最终产品中的性能。

[0092] 在多个实施方案中,层或夹层的厚度或尺度可以为至少约10、至少约15、至少约20 mils和/或不多于约100、不多于约90、不多于约60、不多于约50、或不多于约35 mils、或其可以为约10至约100、约15至约60、或约20至约35 mils。以毫米计,聚合物层或夹层的厚度可以为至少约0.25、至少约0.38、至少约0.51 mm和/或不多于约2.54、不多于约2.29、不多于约1.52、或不多于约0.89 mm、或约0.25至约2.54 mm、约0.38至约1.52 mm、或约0.51至约0.89 mm。

[0093] 在一些实施方案中,树脂层或夹层可以包含平坦的聚合物层,其具有沿着片材的长度或最长尺寸和/或宽度或第二长尺寸基本上相同的厚度,而在其他实施方案中,多层夹层的一个或多个层例如可以为楔形,或者可以具有楔形的轮廓,以使得夹层的厚度沿着片材的长度和/或宽度改变,从而层或夹层的一个边缘具有大于另一个的厚度。当夹层为多层夹层时,夹层中的至少一个、至少两个、或至少三个层可以为楔形。当夹层为整体夹层时,聚合物片材可以为平坦或楔形的。楔形夹层可以在例如汽车和航空器应用中的抬头显示器(HUD)面板中是有用的。

[0094] 根据其中使用先前描述的树脂组合物和层来形成夹层的一些实施方案,夹层还可

以表现出一种或多种改进的或增强的特性。夹层可以包括单一或整体的夹层、或具有一对相邻的树脂层的双层夹层。在一些实施方案中,夹层可以包括具有至少第一、第二、和第三树脂层的三个或更多个树脂层,其中第二树脂层夹在第一和第三层之间。当夹层包括两个或更多个树脂层时,相邻的树脂层可以包含不同的聚(乙烯醇缩醛)树脂,并且可以具有彼此不同的一种或多种特性。在一些实施方案中,存在于相邻的层中的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有不同的残留羟基和/或缩醛含量,其以量落入前述范围的方式彼此不同。

[0095] 在一些实施方案中,相邻的树脂层可以具有不同的玻璃化转变温度,例如彼此相差至少约3、至少约5、至少约8、至少约10、至少约12、至少约15、至少约18、至少约20、至少约22、或至少约25℃的玻璃化转变温度。但是,在相同的实施方案中,相邻的层的折射率之间的差可以通过例如利用包含不同于正丁醛的醛的残基的至少一种聚(乙烯醇缩醛)树脂而最小化。例如,在一些实施方案中,其中至少一者包括包含不同于正丁醛的醛的残基的聚(乙烯醇缩醛)树脂的相邻的树脂层之间的折射率之间的差的绝对值可以为不多于约0.010。在一些实施方案中,这样的层之间的折射率的差的绝对值可以为不多于约0.009、不多于约0.008、不多于约0.007、不多于约0.006、不多于约0.005、不多于约0.004、不多于约0.003、或不多于约0.002。

[0096] 其结果是,根据本发明的多个实施方案所述的夹层表现出优化或增强的光学特性。清晰度是用于描述本文中描述的组合物、层、和夹层的光学性能的一个参数,并且可以通过测量雾度值或百分比来确定。雾度值表示与入射光相对照的由样品散射的光的量化。在一些实施方案中,本文中记载的树脂共混物、层、和夹层可以具有少于5%、少于约4%、少于约3%、少于约2%、少于约1、或少于约0.5%的雾度值,其如按照ASTM D1003-61(1977年再批准)-使用发光体C的程序A在2度的观察角度下进行测量。测试使用雾度计,例如可商购自Hunter Associates (Reston, VA) 的Model D25 Hazemeter对聚合物样品实施,所述样品已被层压于两片清晰的各自具有2.3 mm的厚度的玻璃(可商购自Pennsylvania的Pittsburgh Glass Works)之间。

[0097] 另一用于确定光学性能的参数为透明度、或者百分比可见透光率(%  $T_{vis}$ ),其使用雾度计,例如可商购自Hunter Associates (Reston, VA) 的Model D25 Hazemeter以发光体D65在10°的观察角度下进行测量。在本文中提供的值通过分析已被层压于两片清晰的各自具有约2.3 mm的厚度的玻璃(可商购自Pennsylvania的Pittsburgh Glass Works)之间的聚合物样品来获得。在一些实施方案中,本发明的树脂组合物、层、和夹层可以具有至少约80、至少约81、至少约82、至少约83、至少约84、至少约85、至少约85.5、至少约86、至少约86.5、至少约87、至少约87.5、至少约88、或至少约88.5%的百分比可见透光率。

[0098] 除了表现出落入上述范围内的一种或多种光学特性之外,本文中描述的树脂层和夹层还可以表现出落入期望范围内的声学特性。例如,在一些实施方案中,树脂层和夹层可以具有至少约0.10、至少约0.15、至少约0.17、至少约0.20、至少约0.25、至少约0.27、至少约0.30、至少约0.33、或至少约0.35的阻尼损耗因子或损耗因子。损耗因子通过如在ISO标准16940中描述的机械阻抗测量来测量。将聚合物样品层压于各自具有2.3 mm的厚度的两片清晰玻璃之间,并制备为具有25 mm的宽度和300 mm的长度。然后使用振动台(可商购自Brüel and Kjær (Nærum, Netherlands))在中心点处激发层压样品,并使用阻抗头来测量将杆激发至振动所需要的力和振动的速度。所得传递函数在国家仪器数据采集和分析系统

上记录，并且使用半功率法计算第一振动模式下的损耗因子。

[0099] 根据本发明的实施方案所述的树脂组合物、层、和夹层可以在多层面板中利用，所述面板包括树脂层或夹层和至少一个刚性基材。可以使用任意合适的刚性基材，并且在一些实施方案中，其可以选自玻璃、聚碳酸酯、双轴取向PET、共聚酯、丙烯酸类、和它们的组合。当刚性基材包括玻璃时，玻璃可以选自先前列出的组。当刚性基材包括聚合材料时，聚合材料可以包括或不包括硬涂覆表面层。在一些实施方案中，多层面板包括具有置于其之间的树脂夹层的一对刚性基材。面板可以用于多种最终用途应用，包括例如用于汽车挡风玻璃和窗户、航空器挡风玻璃或窗户；用于多种运输应用如海洋应用、铁路应用等的面板；结构性建筑面板，例如窗户、门、楼梯、走廊、栏杆；装饰性建筑面板；耐候性面板，例如防飓风玻璃或防龙卷风玻璃；防弹面板；和其他类似应用。

[0100] 当在两个刚性基材如玻璃之间层压树脂层或夹层时，方法可以包括至少下述步骤：(1) 组装两个玻璃和夹层；(2) 经由IR照射或对流装置来加热组合件第一短期时间；(3) 将组合件送到压力轧辊中以进行第一脱气；(4) 经短期时间加热组合件至约60°C至约120°C，从而对组合件赋予足够的临时粘合性以密封夹层的边缘；(5) 将组合件送到第二压力轧辊中以进一步密封夹层的边缘并允许进一步的操作；和(6) 在135°C和150°C之间的温度以及150 psig和200 psig之间的压力下对组合件进行高压蒸汽处理约30至90分钟。如根据一些实施方案在上面步骤(2)至(5)中所述的用于使夹层-玻璃界面脱气的其他方法包括真空袋和真空环法，并且两者也可以用于形成本文中描述的本发明的夹层。

[0101] 在一些实施方案中，多层面板可以包括布置在层或夹层上的至少一个聚合物膜，其形成被称为“双层”的多层面板。在一些实施方案中，在双层中利用的夹层可以包括多层夹层，而在其他实施方案中，可以使用整体夹层。在如本文中所述的多层中使用聚合物膜可以增强最终面板的光学特征，同时还提供其他性能改进，例如红外吸收。聚合物膜不同于聚合物层或夹层之处在于，单独的膜不提供必要的耐穿透性和玻璃保留特性。聚合物膜还可以比片材更薄，并且可以具有0.001至0.25 mm的厚度。聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (“PET”) 是用于形成聚合物膜的材料的一个实例。

[0102] 下述实施例意在用于说明本发明从而教导本领域普通技术人员来制造和使用本发明，并不意在以任何方式限制本发明的范围。

## 实施例

[0103] 下述实施例描述了制备包括多种聚(乙烯醇缩醛)树脂的多个树脂组合物、层、和夹层。如下文所述，对许多组合物、层、和夹层实施的多个测试用于评估对比材料和本发明材料两者的的多种特性。

### [0104] 实施例1:聚(乙烯醇缩醛)树脂的制备

[0105] 多种聚(乙烯醇缩醛)树脂通过聚(乙烯醇)与具有4至8个碳原子的缩醛链长度的多种不同的醛的缩醛化来制备。首先，各树脂通过在环境温度下在5L玻璃反应器中将聚(乙烯醇)粉末分散在水中来制备。然后将所得浆料加热至大于90°C的温度从而溶解聚(乙烯醇)，然后将所得溶液冷却至环境温度。添加醛和酸催化剂时，聚(乙烯醇缩醛)聚合物在数分钟内沉淀。将所得混合物静置数小时，从而实现聚(乙烯醇)的目标转化，并且在需要的情况下，加热反应混合物来加速转化。使用多种醛来形成多种树脂，包括正丁醛(nBuCHO)、异

丁醛 (iBuCHO)、2-甲基丁醛 (2MeBuCHO)、2-甲基戊醛 (2MeVa1CHO) 和2-乙基己醛 (2EHCHO)。

[0106] 聚(乙烯醇缩醛)固体从溶液中沉淀,并接着通过过滤从反应流体中分离。然后将回收的固体用水和氢氧化钠洗涤多次,从而除去杂质并中和酸催化剂。然后将经洗涤的聚(乙烯醇缩醛)用实验室规模的流化干燥器进行干燥。树脂的片材样品使用标准压缩模塑技术用蒸汽加热的压机来成型。测量样品的百分比残留羟基含量、玻璃化转变温度( $T_g$ )、和折射率,并将结果提供于下述表1中。

[0107] 表1:多种聚(乙烯醇缩醛)树脂的特性

树脂	醛	PVOH(wt%)	折 射 率 (nD25)	Tg(℃)
[0108]	<b>R-1</b>	正丁醛	18.7	78.8
	<b>R-2</b>	正丁醛	10.5	76.3
	<b>R-3</b>	正丁醛	9.1	nd
	<b>R-4</b>	异丁醛	18.7	88.6
	<b>R-5</b>	异丁醛	16.7	88.0
	<b>R-6</b>	2-甲基丁醛	26.7	81.1
	<b>R-7</b>	2-甲基丁醛	19.2	76.7
	<b>R-8</b>	2-甲基戊醛	22.3	65.2
	<b>R-9</b>	2-乙基己醛	17.3	50.7

[0109] nd = 无法确定。

[0110] 此外,图1提供了作为温度的函数的表1中列出的多种树脂的 $\tan\delta$ 的图示。

[0111] 如上述表1中所示,可以生产具有类似折射率和残留羟基含量、但具有不同的玻璃化转变温度的聚(乙烯醇缩醛)树脂。此外,如表1中所示,具有类似折射率的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以具有显著不同的玻璃化转变温度,例如树脂R-7 (RI = 1.486;  $T_g$  = 76.7°C) 和R-9 (RI = 1.485;  $T_g$  = 50.7°C)、或R-1 (RI = 1.487;  $T_g$  = 78.8°C) 和R-9 (RI = 1.485;  $T_g$  = 50.7°C)。当例如这样的树脂被用于声学多层夹层时,这可以允许更低量的增塑剂的使用,同时最小化不同树脂层之间折射率的差。其结果是,用两种或多种上述树脂配制的夹层可以表现出如在下述实施例中示出的增强的光学和声学特性。

[0112] 实施例2:混合聚(乙烯醇缩醛)树脂的制备

[0113] 除了添加至聚(乙烯醇)浆料的醛包括两种不同的醛的混合物之外,以与上述实施例1中所述的类似的方式制备多种混合聚(乙烯醇缩醛)树脂。所得混合聚(乙烯醇缩醛)树脂的残留羟基含量使用上述NMR和滴定法两者确定。所有树脂具有2重量%的残留乙酸酯含量。还测量了各树脂的片材的玻璃化转变温度和 $\tan\delta$ 。结果总结于下述表2中。

[0114] 表2:多种混合聚(乙烯醇缩醛)树脂的特性

树脂	残留 nBuCHO(wt%)	残留 2EHCHO(wt%)	残留 2MeBuCHO (wt%)	残留 2MeValCHO(wt%)	残留 OH (wt%)	T <sub>g</sub> (℃)	tanδ	
R-10	42	30	-	-	26	76.5	1.5	
R-11	16	49	-	-	33	76.2	0.8	
R-12	57	17	-	-	24	82.1	1.7	
R-13	49	24	-	-	25	78.7	1.6	
R-14	40	41	-	-	17	72.5	1.8	
R-15	40	42	-	-	16	70.7	1.8	
[0115]	R-16	55	28	-	-	15	74.3	2.1
	R-17	52	28	-	-	18	77.7	1.9
	R-18	38	51	-	-	9	49.0	1.8
	R-19	75	11	-	-	12	68.2	2.3
	R-20	75	16	-	-	7	60.4	1.2
	R-21	73	17	-	-	8	55.0	2.0
	R-22	75	13	-	-	10	66.0	2.2
	R-23	-	81	-	-	17	50.7	1.8
	R-24	-	-	71	-	27	81.1	1.8
	R-25	-	-	78	-	20	76.7	2.5
	R-26	-	-	-	75	23	65.2	1.9

[0116] nd = 无法确定。

[0117] 实施例3:聚(乙烯醇缩醛)树脂的折射率匹配

[0118] 将上述实施例1中制备的多种树脂与不同量的增塑剂三乙二醇双(2-乙基己酸酯) (“3GEH”)或四乙二醇二(2-乙基己酸酯) (“4GEH”)熔融共混。然后将增塑的树脂成型为片材，并且测量各片材的玻璃化转变温度和折射率。分别在下述表3a和3b中提供对于用3GEH和4GEH增塑的树脂的结果。

[0119]

表 3a: 包括 3GEH 增塑剂的聚(乙烯醇缩醛)树脂层的特性

树脂	残留羟基 (wt%)	3GEH 增塑剂含量					
		20 phr	38 phr	50 phr	70 phr	75 phr	RI
R-1	18.7	nd	32.0	1.476	nd	nd	nd
R-2	10.5	nd	21.1	1.475	9.14	1.472	nd
R-3	9.1	51	1.480	nd	nd	0	1.466
R-4	18.7	nd	33.8	1.474	nd	nd	nd
R-5	16.7	52	1.481	31.0	1.474	18	nd
R-9	17.3	nd	nd	13.4	1.472	6.7	nd

nd = 无法确定

表 3b: 包括 4GEH 增塑剂的聚(乙烯醇缩醛)树脂层的特性

树脂	残留羟基 (wt%)	4GEH 增塑剂含量					
		35 phr	38 phr	50 phr	70 phr	RI	T <sub>g</sub> (℃)
R-1	18.7	31	1.478	nd	nd	nd	nd
R-2	10.5	nd	nd	nd	nd	0	1.471
R-5	16.7	nd	nd	31.0	1.475	nd	nd
R-9	17.3	nd	nd	nd	3	1.473	nd

nd = 无法确定

[0120] 此外,图2中提供了对于表3a中列出的多种增塑的树脂而言作为温度的函数的tan δ的图示。

[0121] 当配制多层夹层时,通常期望的是包括一种或多种较高玻璃化转变温度的树脂作为外“皮”层、和一种或多种较低玻璃化转变温度的树脂作为内“芯”层。这样的配置促进了夹层的操作,并且对其提供了机械和冲击强度,同时还提供了声学性能。如在上述表3a和3b中所示,具有较低残留羟基含量的树脂通常包括较高增塑剂含量,并且表现出与较高残留羟基含量、较低增塑剂含量的树脂层相比更低的玻璃化转变温度。

[0122] 下述表4中列出分别适合作为多层夹层中的皮层和芯层的上述表3a和3b中所示的高和低玻璃化转变温度的树脂的多种组合。

[0123]

表 4: 聚(乙 烯 醇 缩 醛)树 脂 组 合 的 特 性

夹层	树脂	增塑剂	皮			芯			$\Delta T_g$ (皮-芯)	$\Delta RI$ (皮-芯)
			$T_g$	RI	树脂	增塑剂	$T_g$	RI		
CI-1	R-1	38(3GEH)	32	1.476	R-2	70(3GEH)	0	1.466	32	0.010
DI-1	R-4	38(3GEH)	33.8	1.474	R-3	70(3GEH)	0	1.468	33.8	0.006
DI-2	R-5	38(3GEH)	31	1.474	R-3	70(3GEH)	0	1.468	31	0.006
DI-3	R-5	38(4GEH)	31	1.475	R-2	70(4GEH)	0	1.471	31	0.004
DI-4	R-1	38(4GEH)	31	1.478	R-9	50(4GEH)	3	1.473	28	0.005
DI-5	R-5	38(4GEH)	31	1.475	R-9	50(4GEH)	3	1.473	28	0.002

[0124] 如在表4中所示,对比夹层CI-1包括具有高玻璃化转变温度的聚(乙 烯 醇 缩 正 丁 醛) 树脂(R-1)的树脂层,其相邻于具有低玻璃化转变温度的聚(乙 烯 醇 缩 正 丁 醛) 树脂(R-2)的树脂层。这两种树脂的折射率之间的差为0.010,其足够高以在最终夹层中引发光学缺陷,例如降低的清晰度或雾度和/或斑点。

[0125] 但是,公开夹层DI-1至DI-5的高和低玻璃化转变温度的树脂具有0.006的折射率的最大差值(DI-1和DI-2),并且差低至0.002(DI-5)。公开夹层DI-1至DI-5具有小于对比夹层CI-1的折射率的差,其转化为最终层压产品中更少的光学缺陷。但是,如上述表4中所示,公开夹层DI-1至DI-5具有与对比夹层CI-1类似的皮层和芯层之间的玻璃化转变温度的差,并且其结果是,公开夹层保持了对比夹层CI-1的强度和声学特性,同时表现出改进的光学品质。

[0126] 实施例4:混合聚(乙烯醇缩醛)树脂的特性

[0127] 分别使用正丁醛和异丁醛,如上述实施例1中所述地形成两种聚(乙烯醇缩醛)树脂R-10和R-11。然后将所得聚(乙烯醇缩正丁醛)(PVB)树脂(R-10)和聚(乙烯醇缩异丁醛)(PViB)树脂(R-11)分成多个部分,并与不同量的3GEH熔融共混。额外的聚(乙烯醇缩醛)树脂(R-12)通过将50重量%的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂R-10和50重量%的聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂R-11进行混合并熔融共混来形成。还将混合树脂R-12分成多个部分,并与不同量的3GEH组合。测量各增塑的树脂样品的折射率,并在图3中图示说明作为增塑剂含量的函数而示出的结果。

[0128] 如图3中所示,聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂R-11表现出所测试的三种树脂中最低的折射率,并且与其他两种树脂不同,其在最多约20 phr的增塑剂负载的情况下保持了基本上恒定的折射率。此外,如表3中所示,所有树脂均未表现出增塑剂负载与折射率之间的严格线性关系。对于各增塑剂负载,共混树脂R-12具有其组分树脂的折射率之间的折射率,尽管所述值并非两者的算术平均值。

[0129] 除了使用包括相等重量的异丁醛和正丁醛的混合醛之外,以与上述实施例1中所述的类似的方式形成另一混合聚(乙烯醇缩醛)树脂(R-13)。所得杂化树脂R-13具有包括异丁醛和正丁醛两者的部分的缩醛组分,并且表现出与物理共混树脂R-12类似的作为增塑剂负载的函数的折射率的趋势。

[0130] 还对具有不同量的3GEH增塑剂的树脂R-10、R-11、物理共混树脂R-12、和杂化树脂-13测量多种额外的特性,包括玻璃化转变温度、 $\tan\delta$ 、和粘度(在7.5重量%甲醇溶液中)。结果总结于下述表5中。此外,表5提供了对于纯树脂R-10和R-11的各特性值的算术平均值。

[0131]

表 5: 聚(乙烯醇缩醛)树脂和混合聚(乙烯醇缩醛)树脂的特性

组分 重量%	混合方法	树脂			R-10 和 R-11 树脂的 算术平均值
		R-10 PV/B	R-11 PV/B	R-12 PV/B/PV/B 50/50	
100	100	89	89	75、89	83.6
-	-	1.487	1.48	1.483	1.483
T <sub>g</sub> (℃)		2.35	2.75	2.02	2.64
折射率(nD25)		175	122	137	115
tanδ		粘度(cps)			148.5
具有 20 phr 3GEH 的树脂					
T <sub>g</sub> (℃)	46	52	49.5	51	49
折射率(nD25)	1.483	1.481	1.481	1.483	1.482
tanδ	1.58	1.75	1.83	1.33	1.67
具有 38 phr 3GEH 的树脂					
T <sub>g</sub> (℃)	30	34	31.2	30.2	32
折射率(nD25)	1.476	1.474	1.477	1.476	1.475
tanδ	1.25	1.45	1.21	1.32	1.35

[0132] 如上述表5中所示,对于共混树脂R-12和R-13获得的多种所测量特性的值落在对于作为共混物的成分的纯树脂R-10和R-11所测量的值之间,但不必为其平均值。此外,一些特性如玻璃化转变温度和折射率仅在纯树脂R-10和R-11与混合树脂R-12和R-13之间略微

改变,而其他特性如粘度和 $\tan\delta$ 表现出稍微更显著的改变。这样的信息有助于对提供期望特性或特性的组合的具体的树脂或树脂共混物进行选择以用于多种夹层应用。

[0133] 实施例5:混合聚(乙烯醇缩醛)树脂的特性

[0134] 聚(乙烯醇缩正丁醛)(PVB)和聚(乙烯醇缩2-乙基己醛)(PV2EH)树脂使用两种醛以不同的比率如前述实施例1中所述地制备。确定混合缩醛树脂的玻璃化转变温度、以及纯PVB和PV2EH树脂的玻璃化转变温度,并将结果总结于下述表6中。

[0135] 表6:PVB和PV2EH的共混物的玻璃化转变温度

树脂	PVB(wt%)	PV2EH(wt %)	PV2EH:PVB 的比率	残留羟 基含量 (wt%)	T <sub>g</sub> (C)
[0136]	R-14	81.2	0.0	-	18.9
	R-15	86.5	0.0	-	13.5
	R-16	75.0	11.0	0.15:1	15.5
	R-17	75.0	13.0	0.17:1	14.6
	R-18	75.0	16.0	0.21:1	12.4
	R-19	73.0	17.0	0.23:1	12.1
	R-20	57.0	17.0	0.30:1	25.0
	R-21	49.0	24.0	0.49:1	26.4
	R-22	55.0	28.0	0.51:1	18.1
	R-23	52.0	28.0	0.54:1	19.1
	R-24	42.0	30.0	0.71:1	27.0
	R-25	40.0	41.0	1.03:1	19.2
	R-26	40.0	42.0	1.05:1	19.9
	R-27	38.0	51.0	1.34:1	12.9
	R-28	16.0	49.0	3.06:1	35.0
	R-29	0.0	81.7	-	17.3
					50.7

[0137] 如表6中所示,具有宽范围的玻璃化转变温度的混合聚(乙烯醇缩醛)树脂可以用聚(乙烯醇缩正丁醛)和聚(乙烯醇缩2-乙基己醛)以不同的比率生产。但是,如由下述表7所说明的,具有相等重量份的PVB和PV2EH的混合缩醛还在上述表6中所示的范围上表现出恒定的折射率。

[0138] 表7:PVB和PV2EH的共混物的额外的特性

[0139]	树脂		
	组分 重量%	R-30	R-31
		PVB	PV2EH
	86.5	86.5	40/41
	树脂的 T <sub>g</sub> (C)	77	51
	折射率	1.486	1.486
	38 phr 3GEH 下的 T <sub>g</sub> (C)	28.5	18.4
			20

[0140] 因此,可以将树脂如PVB和PV2EH配制在宽共混范围上表现出不同玻璃化转变温

度、但具有基本上相同的折射率的混合聚(乙烯醇缩醛)树脂。

[0141] 实施例6:高流动性聚(乙烯醇缩醛)树脂的制备

[0142] 聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂(R-33)根据上述实施例1中所述的程序,通过用正丁醛(BuCHO)对98至98.8%水解的聚(乙烯醇)(PVOH)进行缩醛化来制备。PVOH具有28和32 cps之间的粘度,其在4%水中在20°C下测量。除使用异丁醛(iBuCHO)之外,在完全相同的条件下制备聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂(R-34)。除使用具有18.5和21.5 cps之间的粘度的水解聚(乙烯醇)(PVOH)之外,还在相同条件下制备另外两种树脂:一种聚(乙烯醇缩正丁醛)(R-35)和一种聚(乙烯醇缩异丁醛)(R-36)。在7.5%的甲醇溶液中在20°C下测量所得树脂R-33至R-36的粘度,并将结果总结于下述表8中。

[0143] 表8:聚(乙烯醇缩正丁醛)和聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂的特性

树脂	缩醛部分	PVOH 粘度(cps)	树脂粘度(cps)	树脂 T <sub>g</sub> (°C)	38 phr 3GEH 下	
					树脂 T <sub>g</sub> (°C)	树脂 T <sub>g</sub> (°C)
[0144]	<b>R-33</b>	<b>nBuCHO</b>	<b>28-32</b>	<b>170</b>	<b>78.8</b>	<b>30</b>
	<b>R-34</b>	<b>iBuCHO</b>	<b>28-32</b>	<b>110</b>	<b>88.6</b>	<b>35</b>
	<b>R-35</b>	<b>nBuCHO</b>	<b>18.5-21.5</b>	<b>90</b>	<b>nd</b>	<b>nd</b>
	<b>R-36</b>	<b>iBuCHO</b>	<b>18.5-21.5</b>	<b>68</b>	<b>nd</b>	<b>nd</b>

[0145] nd = 无法确定。

[0146] 如上述表8中所示,聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂R-34和R-36表现出与在相同条件下用相同的聚(乙烯醇)制备的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂R-33和R-35相比更低的粘度。此外,即使在用38 phr的3GEH增塑时,聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂(R-34)也表现出与比得上的聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂R-33相比更高的玻璃化转变温度。

[0147] 实施例7:高玻璃化转变温度的树脂的制备

[0148] 根据上述实施例1中所述的程序来配制多种聚(乙烯醇缩醛)树脂。使用异丁醛来配制三种树脂(R-38至R-40),并且使用正丁醛来形成一种树脂(R-37)。各树脂与不同量的3GEH增塑剂组合,并成型为片材。确定各片材的玻璃化转变温度,并将结果总结于下述表9中。

[0149] 表9:增塑的聚(乙烯醇缩醛)树脂的玻璃化转变温度

树脂	缩醛部分	增 塑 剂	
		含 量	T <sub>g</sub> (°C) (phr)
[0150]	<b>R-37</b>	<b>nBuCHO</b>	<b>20</b>
	<b>R-38</b>	<b>iBuCHO</b>	<b>20</b>
	<b>R-39</b>	<b>iBuCHO</b>	<b>15</b>
	<b>R-40</b>	<b>iBuCHO</b>	<b>10</b>

[0151] 如上述表9中所示,对于相同的增塑剂含量而言,聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂R-38实现了与聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂R-37相比更高的玻璃化转变温度。此外,聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂R-38至R-40中较低水平的增塑剂导致了增加的玻璃化转变温度,其对这些树脂提供了增加的耐冲击性和耐穿透性。

[0152] 实施例8:聚(乙烯醇缩醛)树脂层的增塑剂相容性

[0153] 如上述实施例1中所述地制备具有不同的残留羟基含量的多种聚(乙烯醇缩醛)树脂。一些树脂用正丁醛来形成,并且其他用异丁醛来形成。各树脂的浊点温度在三乙二醇双(2-乙基己酸酯)中通过在室温下将0.05克的树脂混合于1.95克的增塑剂中来测量。然后在硅油浴中,在连续搅拌条件下加热混合物直至树脂完全溶解并且溶液澄清。停止加热,并且在持续的温度监测下逐渐冷却溶液。将溶液开始发混时的温度确定为该树脂在增塑剂中的浊点温度。对于多种树脂,根据先前描述的方法测量作为残留羟基含量的函数的浊点温度,并将结果图示总结于图4中。

[0154] 如图4中所示,对于给定的残留羟基含量,用异丁醛形成的树脂具有与用正丁醛形成的树脂相比更低的浊点温度。更低的浊点温度表示更高的增塑剂相容性,并且如图4中所示,对于相同的残留羟基含量而言,用异丁醛树脂制备的聚(乙烯醇缩醛)树脂与用正丁醛形成的聚(乙烯醇缩醛)树脂相比具有更高的与3GEH的相容性。

[0155] 实施例9:聚(乙烯醇缩醛)树脂的阻尼特性

[0156] 各自具有不同的残留羟基含量的两种聚(乙烯醇缩异丁醛)缩醛树脂R-41和R-42根据上述实施例1中所述的程序来制备。树脂R-41具有10.9重量%的残留羟基含量,并且树脂R-42具有9.1重量%的残留羟基含量。除了用正丁醛之外,另一树脂R-43也如上述实施例1中所述地制备。所得聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂R-43具有10.5重量%的羟基含量。各树脂分别与不同量的3GEH或4GEH增塑剂混合并熔融共混,并且在-20至30°C的温度范围上测量各增塑的树脂的tanδ。结果图示总结于图5中。

[0157] 如图5中所示,用75 phr的3GEH增塑的聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂R-42在0.5°C的温度下表现出1.4的tanδ,其比聚(乙烯醇缩正丁醛)树脂R-43的tanδ高接近31%。树脂R-42的tanδ也比树脂R-41的tanδ高接近18%,所述树脂R-41包括相同类型和量的增塑剂、但具有比树脂R-42更高的残留羟基含量。

[0158] 实施例10:聚(乙烯醇缩醛)树脂的tanδ和玻璃化转变温度

[0159] 根据实施例1中所述的程序制备两种聚(乙烯醇缩醛)树脂R-45和R-46。两者在相同条件下制备,并且两者均具有大约9.1重量%的残留羟基含量。但是,树脂R-45为用异丁醛形成的聚(乙烯醇缩异丁醛)树脂,并且树脂R-46为用正丁醛形成的聚(乙烯醇缩正丁醛)。树脂R-46与3GEH增塑剂混合并熔融共混,从而生产具有2.23°C的玻璃化转变温度的增塑的树脂。

[0160] 多个树脂R-45样品也与不同量的3GEH混合并熔融共混,但其均未表现出2.23°C的玻璃化转变温度。为了确定对于树脂R-45而言实现2.23°C的玻璃化转变温度所需要的增塑剂的量,将各R-45样品的tanδ、玻璃化转变温度、和增塑剂含量汇编在图6a和6b所示的两个图中。使用图6a和6b中说明的关系,计算得到的是,71 phr的增塑剂含量将提供具有2.23°C的玻璃化转变温度的增塑的树脂R-45。此外,使用图6b中所示的图计算得到的是,所得增塑的树脂将具有1.45的tanδ。因此,对于相同的玻璃化转变温度,包括不同于正丁醛的醛的残基的树脂如树脂R-45与仅包括正丁醛的残基的类似树脂相比需要更高的增塑剂负载并表现出更高的玻璃化转变温度。

[0161] 尽管已结合包括目前据信为优选实施方案的那些在内的具体实施方案的说明而公开了本发明,但详细说明意在为说明性的,并不应当被理解为限制本公开的范围。如将由

本领域普通技术人员理解的是,除了在本文中详细描述的那些之外的实施方案也被本发明涵盖。可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下对所描述的实施方案进行修改或变化。

[0162] 将进一步理解的是,如在本文全文中给出的,针对本公开内容的任意单一组分而给出的任意范围、数值或特征在相容的情况下可以与针对公开内容的任意其他组件而给出的任意范围、数值或特征互换使用,从而形成具有对各组分的限定数值的一个实施方案。例如,夹层可以形成为包含具有任意给定范围的残留羟基含量的聚(乙烯醇缩丁醛),此外还包含任意给定范围的增塑剂,从而形成落入本公开内容内但累于列出的许多排列组合。进一步,针对一个种类或一个类别如邻苯二甲酸酯或苯甲酸酯而提供的范围也可以应用于种类内的物质或类别的成员,例如对苯二甲酸二辛酯,除非另有声明。

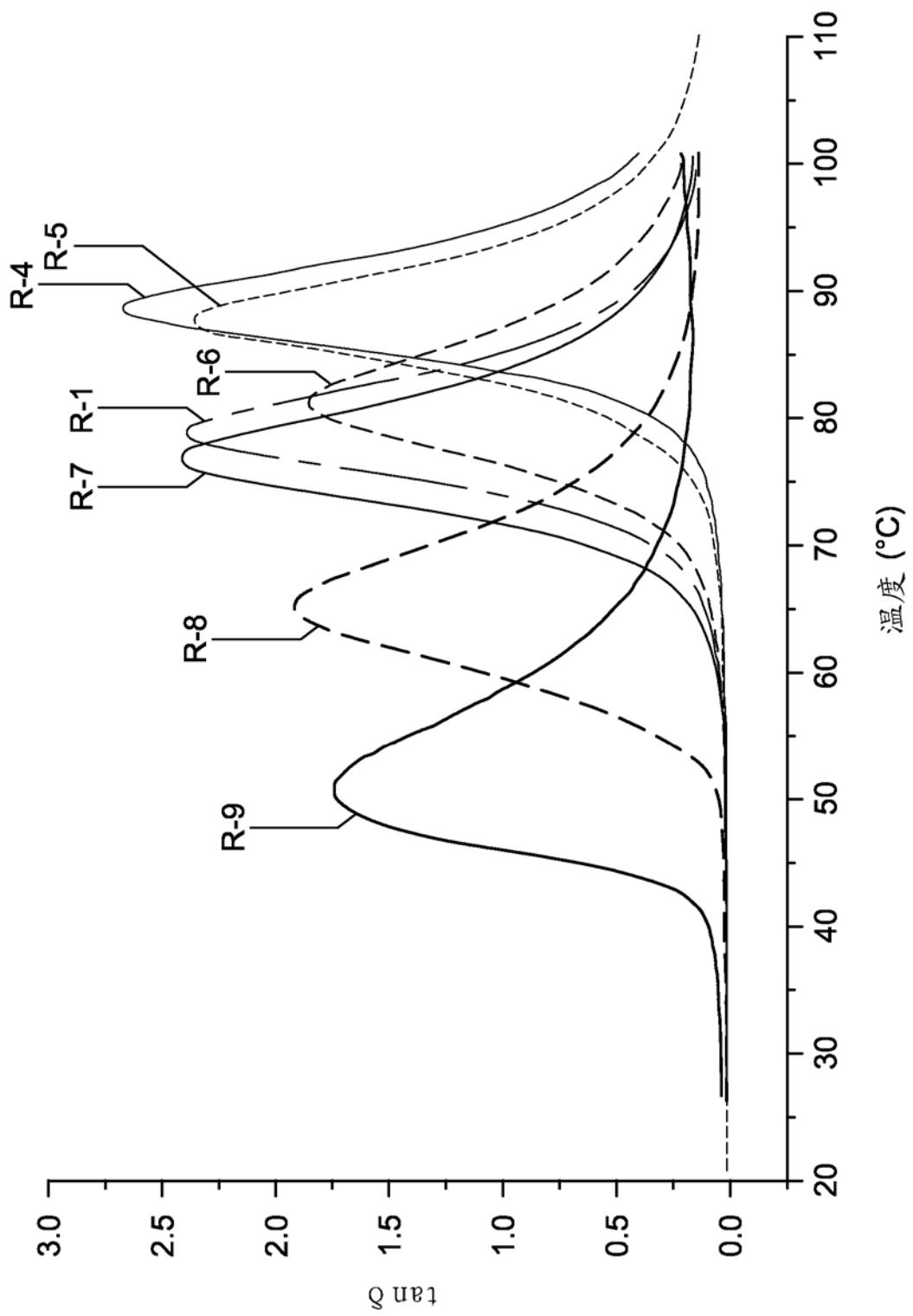


图 1

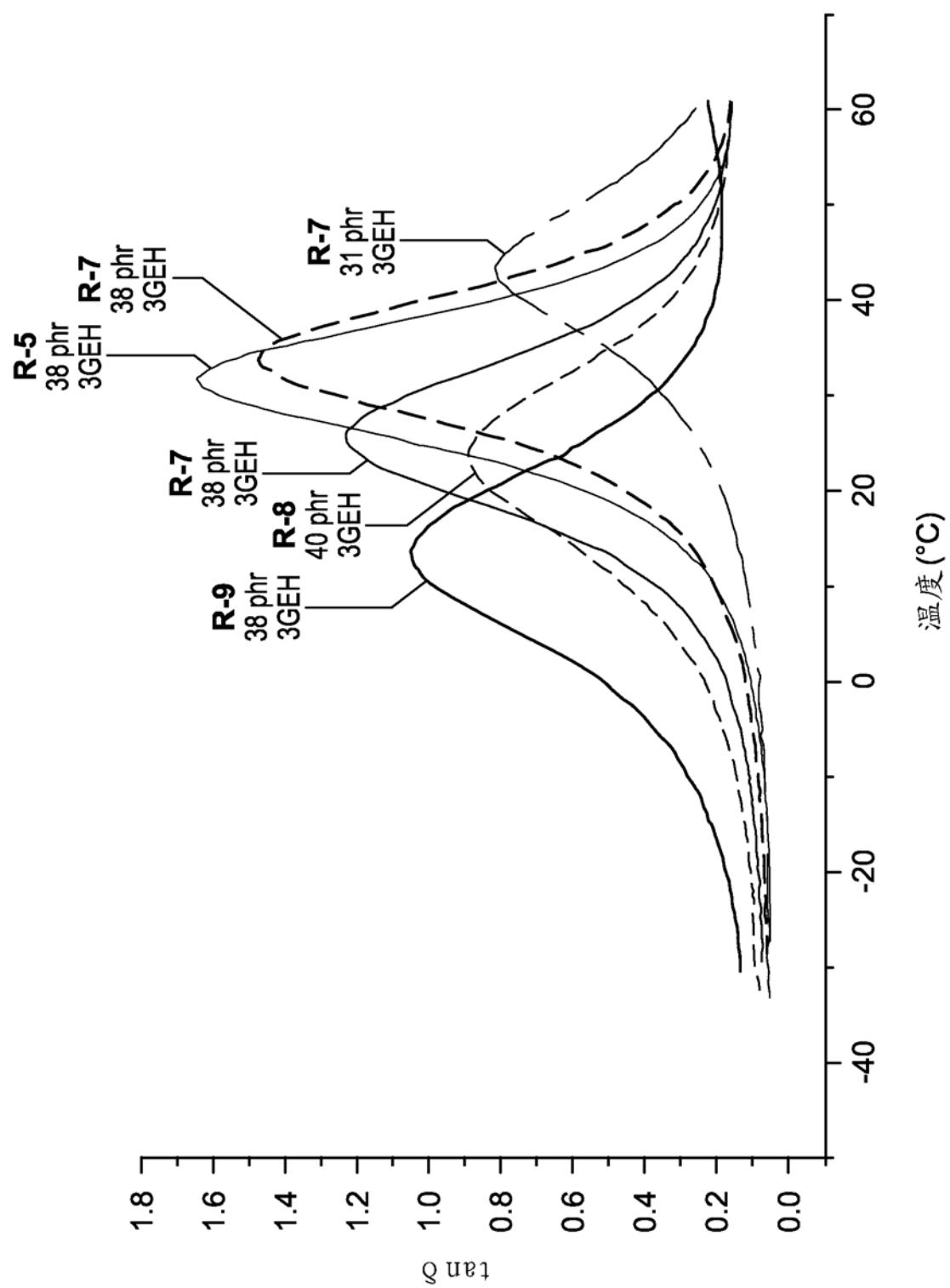
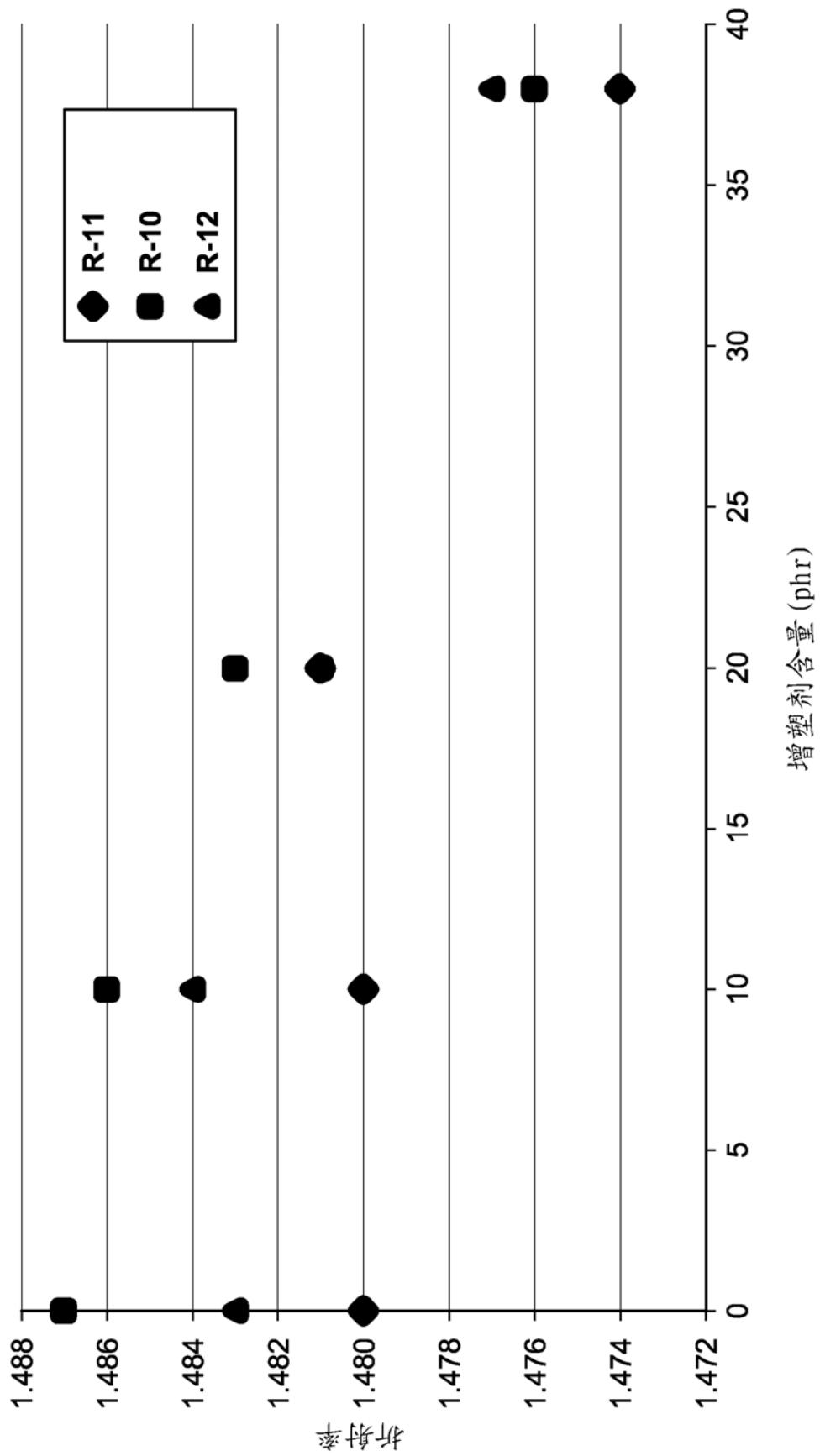


图 2



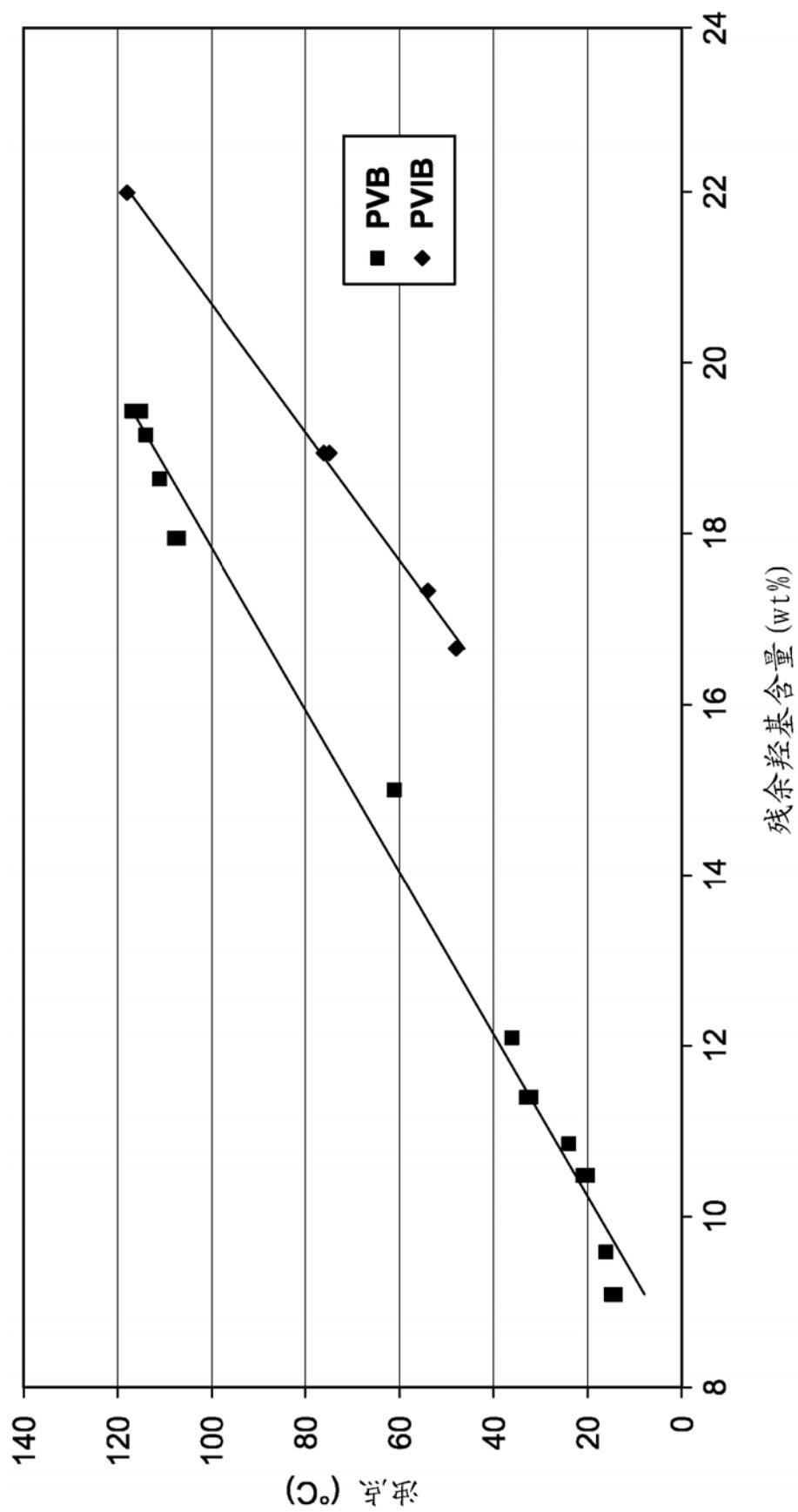


图 4

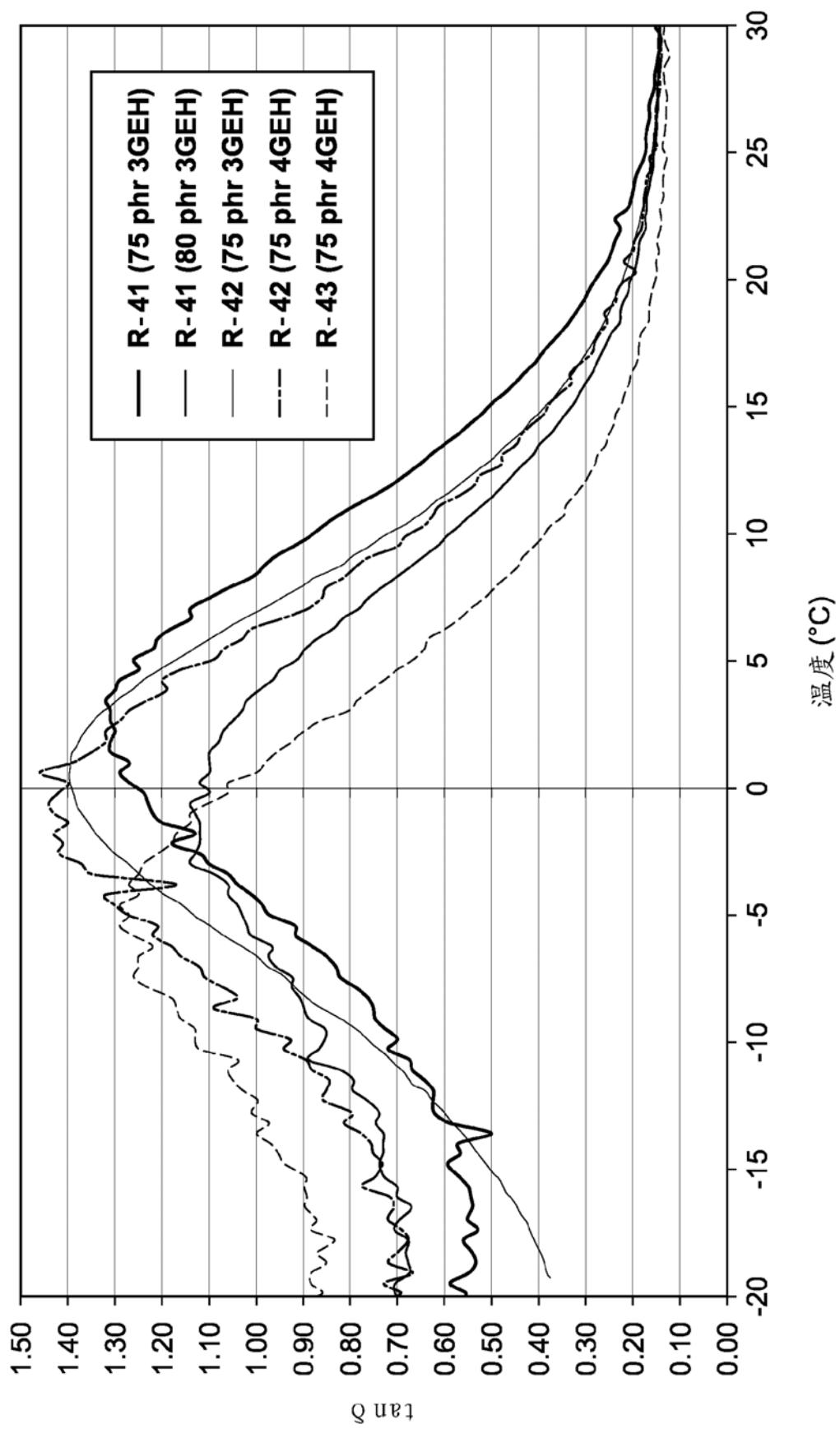


图 5

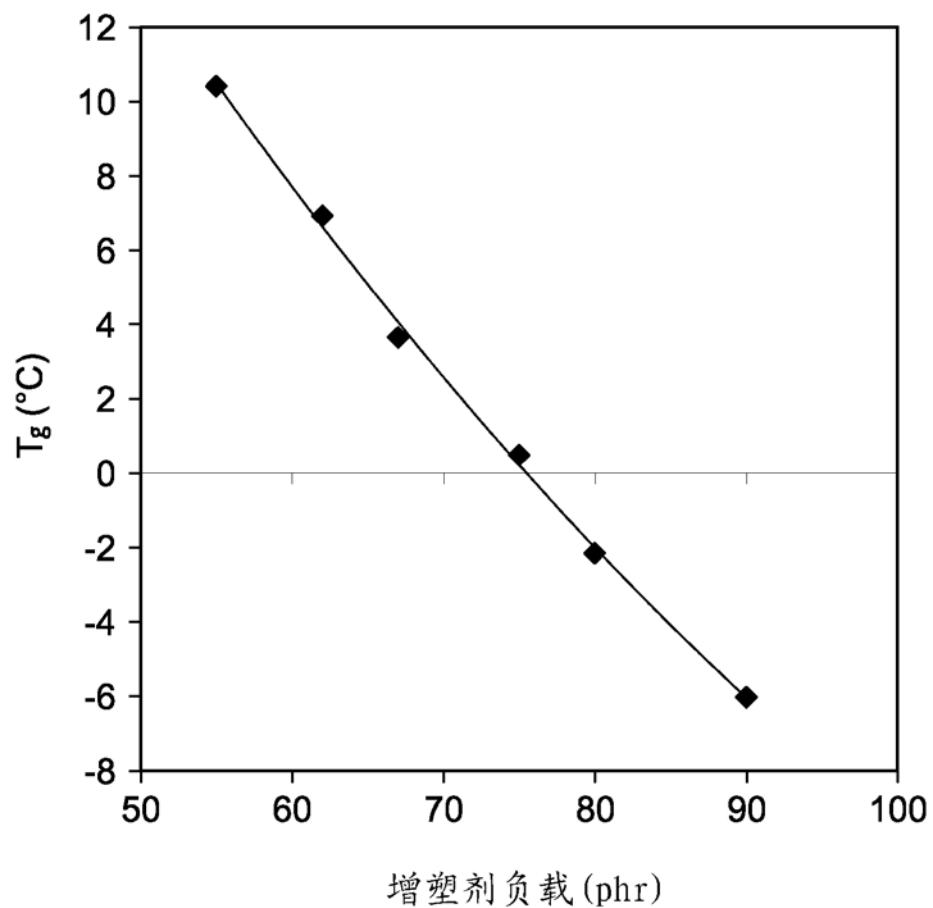


图 6a

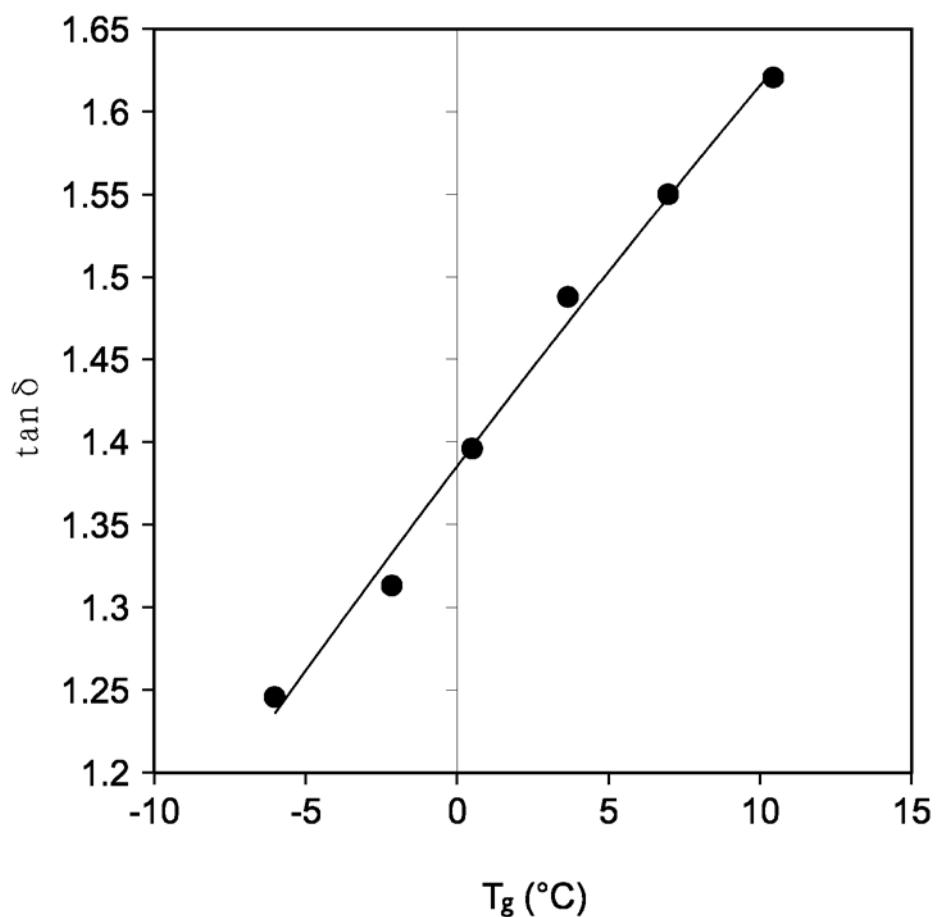


图 6b