(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116669923 A
(43)申请公布日 2023.08.29

(21)申请号 202280009521.6
(22)申请日 2022.01.07
(30)优先权数据
63/135847 2021.01.11 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.07.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/011518 2022.01.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/150528 EN 2022.07.14
(71)申请人 首诺公司
地址 美国密苏里州
(72)发明人 马亦农 H•汤普森 B•J•坎波 J•J•德里科 张璞 孙成均
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 靳潇桐 杨思捷
(51)Int.Cl.
B29B 17/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

由多层聚(乙烯醇缩丁醛)片材回收聚(乙烯醇缩丁醛)的方法

(57)摘要

公开了从含有硬聚(乙烯醇缩丁醛)和软聚(乙烯醇缩丁醛)的增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中回收硬聚(乙烯醇缩丁醛)的方法。该方法包括研磨增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材以获得颗粒;向颗粒中加入附加增塑剂以除去至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛);和从所得溶液中物理分离颗粒。

CN 116669923 A

1.一种从增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中回收硬聚(乙烯醇缩丁醛)的方法,所述增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材含有硬聚(乙烯醇缩丁醛)和软聚(乙烯醇缩丁醛),所述方法包括:

a.研磨增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材以获得聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒;

b.将附加增塑剂加入到聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中以从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)以获得富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒和软聚(乙烯醇缩丁醛)与附加增塑剂的光油;以及

c.将富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒与软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油物理分离。

2.权利要求1所述的方法,其中物理分离颗粒的步骤使用选自倾析、过滤或离心的一种或多种技术进行。

3.前述权利要求中任一项所述的方法,其中从所述聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)包括从所述聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中选择性地洗去软聚(乙烯醇缩丁醛)。

4.前述权利要求中任一项所述的方法,还包括:

d.向富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒中加入另外的附加增塑剂,以从颗粒中除去另外部分的软聚(乙烯醇缩丁醛);

e.使用选自倾析、过滤或离心的一种或多种技术将颗粒与软聚(乙烯醇缩丁醛)的附加部分和另外的附加增塑剂分离。

5.前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述附加增塑剂选自多元酸或多元醇的酯中的一种或多种。

6.前述权利要求中任一项所述的方法,其中在约25℃至约90℃的温度下将所述附加增塑剂加入到所述聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中。

7.前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述附加增塑剂选自以下中的一种或多种:三乙二醇双(2-乙基己酸酯)、四乙二醇双(2-乙基己酸酯)、三乙二醇双(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二庚酸酯、己二酸二己酯、己二酸双(2-乙基己基)酯、己二酸双(2-乙氧基乙基)酯、己二酸二辛酯、环己基己二酸己酯、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬基酯、癸二酸二丁酯、聚合的己二酸酯、大豆油或环氧化大豆油。

8.前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述软聚(乙烯醇缩丁醛)具有约8%至约12%的残余羟基含量。

9.前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述硬聚(乙烯醇缩丁醛)具有约15%至约25%的残余羟基含量。

10.前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述软聚(乙烯醇缩丁醛)具有小于约15%的残余乙酸酯含量。

11.前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述硬聚(乙烯醇缩丁醛)具有小于约5%的残余乙酸酯含量。

12.前述权利要求中任一项所述的方法,其中含有在增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中的软聚(乙烯醇缩丁醛)包含作为增塑剂存在的三乙二醇双(2-乙基己酸酯)。

13.前述权利要求中任一项所述的方法,其中含有在增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片

材中的软聚(乙烯醇缩丁醛)还包含作为增塑剂存在的己二酸二己酯。

14.前述权利要求中任一项所述的方法,其中三乙二醇双(2-乙基己酸酯)以约60phr至约100phr的量存在于软聚(乙烯醇缩丁醛)中。

15.前述权利要求中任一项所述的方法,其中在步骤b)中加入聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中的额外增塑剂包含三乙二醇双(2-乙基己酸酯)。

16.前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述软聚(乙烯醇缩丁醛)的残余羟基含量与所述硬聚(乙烯醇缩丁醛)的残余羟基含量之间的差异为至少4.0重量%。

17.前述权利要求中任一项所述的方法,其中含有在所述增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中的所述硬聚(乙烯醇缩丁醛)包含约30phr至约45phr的增塑剂。

18.前述权利要求中任一项所述的方法,进一步包括使所述软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油经受沉降、过滤、离心、蒸发或沉淀中的一种或多种以分离所述软聚(乙烯醇缩丁醛)。

19.前述权利要求中任一项所述的方法,进一步包括将软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油加入到聚(乙烯醇缩丁醛)组合物中。

20.权利要求19所述的方法,进一步包括将聚(乙烯醇缩丁醛)组合物成型为片材。

21.前述权利要求中任一项所述的方法,还包括将所述软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油加入包含增白剂的聚(乙烯醇缩丁醛)组合物中以形成半透明夹层。

22.前述权利要求中任一项所述的方法,进一步包括将软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油加入透明的聚(乙烯醇缩丁醛)制剂中。

23.一种聚(乙烯醇缩丁醛)片材,其包含分离的权利要求18的软聚(乙烯醇缩丁醛)。

24.一种层合玻璃,其包括权利要求20的聚(乙烯醇缩丁醛)片材。

25.一种聚(乙烯醇缩丁醛)片材,其包含富含前述权利要求中任一项的硬聚(乙烯醇缩丁醛)的分离颗粒。

26.一种层合玻璃,其包括前述权利要求中任一项所述的聚(乙烯醇缩丁醛)片材。

由多层聚(乙烯醇缩丁醛)片材回收聚(乙烯醇缩丁醛)的方法

发明领域

[0001] 本公开涉及回收用于多层玻璃板的聚合物夹层的领域,所述多层玻璃板具有至少一个采用多种聚(乙烯醇缩丁醛)组分的聚合物夹层片材。

[0002] 发明背景

[0003] 用于汽车挡风玻璃和建筑安全玻璃的层合安全玻璃通常由两片玻璃采用它们之间的增塑的聚合物夹层层合在一起形成。聚(乙烯醇缩丁醛)("PVB")通常是聚合物夹层中的主要组分。

[0004] 通常在熔融挤出成片材之前,将聚(乙烯醇缩丁醛)树脂与增塑剂组合。聚(乙烯醇缩丁醛)树脂和增塑剂通常通过以使用不可再生的原料为开始的合成方法制造。聚(乙烯醇缩丁醛)是通过聚(乙烯醇)与丁醛的反应获得的。聚(乙烯醇缩丁醛)的性质由其分子结构决定,其通过参数如分子量及其分布、残余羟基含量和残余乙酸酯含量来表征。

[0005] 近年来,越来越多的用于层合玻璃的多层聚(乙烯醇缩丁醛)夹层已被销售给市场,并已应用于层合安全玻璃中。多层夹层可以通过在片材的中心存在较软层("芯层")来提供增强的隔音。通常,就增塑剂的量相对于聚合物的量而言,芯层组成不同于外层("表层")的组成。芯层中的增塑剂含量通常高于表层中的增塑剂含量。为了使层之间的组成能够存在这种差异,芯层中PVB化合物的组成在羟基含量方面,可能也在残余聚(乙酸乙烯酯)含量方面不同于表层中PVB化合物。

[0006] 常规多层夹层如三层声学夹层含有由具有低残余羟基含量的单一聚(乙烯醇缩丁醛)("PVB")树脂和大量常规增塑剂组成的软芯层,和具有显著更高残余羟基含量的两个硬表层(参见例如美国专利5,340,654、5,190,826和7,510,771)。已发现具有相反构造的夹层,即在两个较软的层之间夹有一个硬层,改善玻璃板的冲击性能,并且还可以设计用于隔音。

[0007] 以下提供了将多层玻璃板通常与这些夹层结合生产的方式的简化描述。首先,将至少一个聚合物夹层片材(单层或多层)放置在两个基材之间,并且从边缘修剪任何多余的夹层,从而产生组装件。将多个聚合物夹层片材或具有多个层的聚合物夹层片材(或两者的组合)置于两个基材内,产生具有多个聚合物夹层的多层玻璃板并不罕见。然后,通过本领域技术人员已知的适用工艺或方法从组装件中除去空气;例如通过轧辊、真空袋或其它脱气机构。另外,通过本领域普通技术人员已知的任何方法将夹层部分地压力粘结到基材上。在最后的步骤中,为了形成最终的整体结构,通过高温和高压层合工艺,或本领域普通技术人员已知的任何其它方法,例如但不限于热压处理,使该初步结合更持久。

[0008] 边角料(trims)或不合格均相聚(乙烯醇缩丁醛)片材产品可以在片材制造工艺中再利用。在研磨之后,可以将碎片或薄片再次加入到挤出工艺的进料中。在实际应用中PVB原料也可以在层合玻璃达到其目的之后从层合玻璃中复得。参见美国专利Publn.No.US2009/0209667。然而,当将这种操作应用于多层片材时,芯层的存在导致在再挤出时的某些视觉缺陷。由于表层和芯层中PVB化合物之间聚(乙烯醇缩丁醛)组成的差异,这些材料在熔融相中混合不好。这导致在含有PVB片材的层合玻璃中可见到特定类型的模

糊,在所述层合玻璃中多层片材的片已经用于原料进料,其使得产品具有较差的视觉质量,不适合于在市场上销售。

[0009] 从不可以重复使用的不合格成品片材产品中,以及从已经起到其主要作用并被废弃的层合玻璃中回收聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材,可以是经济和生态的进步。与生产原始聚(乙烯醇缩丁醛)树脂相比,回收成品片材产品的成本可能较低,同时减少聚(乙烯醇缩丁醛)树脂和片材生产的环境足迹。因此,使废料再利用最大化不仅是竞争优势,而且是环境无害化的实践。

[0010] 美国专利Publn.No.2003/0191202公开了一种从含有聚合物的材料中分离目标聚合物及其添加剂的方法,结果是可以回收目标聚合物和添加剂二者。基于选择性沉淀的原理,使目标聚合物沉淀,并且随后将其与存在于溶液中的添加剂和溶解的外来聚合物分离。在进一步的步骤中实现添加剂从溶液中的分离。

[0011] 美国专利Publn.No.US 2009/0209667公开了回收聚(乙烯醇缩丁醛)树脂并将该聚(乙烯醇缩丁醛)树脂引入层合玻璃和其它制品中的方法。通过定义明确的方法从废弃的层合玻璃中回收聚(乙烯醇缩丁醛)树脂,该方法包括以下步骤:层合玻璃的造粒、增塑剂和杂质的溶剂提取、聚(乙烯醇缩丁醛)的溶解、不溶性污染物的预过滤、通过吸附或漂白的脱色、碳颗粒的后过滤、聚(乙烯醇缩丁醛)的沉淀、以及聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的洗去、稳定和干燥。在一个实施方案中,公开了一种从单批粒料中分离两种聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的方法。对于该实施方案,选择用于溶解步骤的溶剂,其在合适的温度下选择性地溶解第一聚(乙烯醇缩丁醛)树脂而不溶解第二聚(乙烯醇缩丁醛)树脂。

[0012] 仍然需要回收PVB废料的方法。

发明内容

[0013] 在一个方面,本发明涉及从增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中回收硬聚(乙烯醇缩丁醛)的方法,该片材含有硬聚(乙烯醇缩丁醛)和软聚(乙烯醇缩丁醛)。根据本发明的一个方面,方法将包括研磨增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材以获得聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒的步骤。可向该颗粒中加入附加增塑剂以从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛),使得颗粒富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)。根据另一方面,可将富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒与软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂分离,例如使用选自倾析、过滤或离心的一种或多种技术,留下包含软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油(varnish)。

[0014] 在一个方面,本发明的方法可进一步包括一个或多个步骤:向颗粒中加入另外的附加增塑剂以从颗粒中除去另外部分的软聚(乙烯醇缩丁醛),并且然后使用选自倾析、过滤或离心的一种或多种技术将颗粒与另外部分的软聚(乙烯醇缩丁醛)和另外的附加增塑剂分离,留下包含另外部分的软聚(乙烯醇缩丁醛)和另外的附加增塑剂的光油。

[0015] 根据本发明的其它方面,将所获得的光油用于生产聚(乙烯醇缩丁醛)夹层。

[0016] 本发明的其它方面如本文所公开和要求保护的。

[0017] 详细描述

[0018] 因此,在一方面,本发明涉及从增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中回收硬聚(乙烯醇缩丁醛)的方法,所述多层片材含有硬聚(乙烯醇缩丁醛)和软聚(乙烯醇缩丁醛)。根据本发明,方法可包括研磨增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材以获得聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒

的步骤。该颗粒可为薄片、碎片等形式，而完全没有限制。

[0019] 本发明可进一步包括向聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中加入附加增塑剂以从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中洗去或除去至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)，使得颗粒富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)。因此，这种富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒将呈固体形式，从而有利于颗粒与所得软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的分离。因此，本发明还将包括例如使用选自倾析、过滤或离心的一种或多种技术将富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒与本文中描述为光油的软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂分离。

[0020] 在另一方面，本发明可进一步包括一个或多个向颗粒中加入另外的附加增塑剂以从颗粒中除去另外部分的软聚(乙烯醇缩丁醛)的另外步骤，并且然后使用选自倾析、过滤或离心的一种或多种技术将颗粒与另外部分的软聚(乙烯醇缩丁醛)和另外的附加增塑剂光油分离。在根据本发明的每一步骤中，所用的附加增塑剂可与增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中存在的增塑剂相同或不同。

[0021] 因此，如本文所用，术语“光油”用于描述当通过使用增塑剂使颗粒成为富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒时所得的软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂。

[0022] 我们惊奇地发现，增塑剂，例如通常用于增塑PVB的那些增塑剂，可用于从粒状聚(乙烯醇缩丁醛)混合物中选择性地洗去一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)，以获得富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒和可用于生产聚(乙烯醇缩丁醛)夹层的光油。

[0023] 在一个方面，根据前述方面中的任一方面，软聚(乙烯醇缩丁醛)可具有约8％至约12％的残余羟基含量。在又一方面，硬聚(乙烯醇缩丁醛)可具有约15％至约25％的残余羟基含量。

[0024] 在另一方面，根据前述方面中的任一方面，增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材可包含作为增塑剂存在的三乙二醇双(2-乙基己酸酯)。

[0025] 在又一方面，根据前述方面中的任一方面，根据前述方面中的任一方面，增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材可进一步包含己二酸二己基酯或己二酸双(2-乙基己基)酯或作为增塑剂存在的另一种常规物质，例如Benzoflex 9-88苯甲酸酯。

[0026] 在另一方面，根据前述方面中的任一方面，附加增塑剂选自多元酸或多元醇的酯中的一种或多种。在进一步的方面，附加增塑剂可选自以下的一种或多种：三乙二醇双(2-乙基己酸酯)、四乙二醇双(2-乙基己酸酯)、三乙二醇双(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二庚酸酯、己二酸二己酯、己二酸双(2-乙基己基)酯、己二酸双(2-乙氧基乙基)酯、己二酸二辛酯、环己基己二酸己酯、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬基酯、癸二酸二丁酯、聚合的己二酸酯、大豆油或环氧化大豆油。

[0027] 在一个方面，根据前述方面中的任一方面，三乙二醇双(2-乙基己酸酯)以约60phr至约100phr的量存在于软聚(乙烯醇缩丁醛)中。在另一方面，在步骤b)中加入到聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中的附加增塑剂包含三乙二醇双(2-乙基己酸酯)。

[0028] 在另一方面，根据前述方面中的任一方面，软聚(乙烯醇缩丁醛)的残余羟基含量与硬聚(乙烯醇缩丁醛)的残余羟基含量之间的差异为至少4.0重量％。

[0029] 在又一方面，根据前述方面中的任一方面，增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中所含有的硬聚(乙烯醇缩丁醛)包含约30phr至约45phr的增塑剂。

[0030] 在一个方面，根据前述方面中的任一方面，可从得自步骤b)的软聚(乙烯醇缩丁

醛)和附加增塑剂的混合物中分离软聚(乙烯醇缩丁醛),进行沉降、过滤、离心、蒸发或沉淀中的一种或多种来分离软聚(乙烯醇缩丁醛)。在另一方面,本发明涉及一种包含分离的软聚(乙烯醇缩丁醛)的聚(乙烯醇缩丁醛)片材,以及涉及包括该聚(乙烯醇缩丁醛)片材的层合玻璃。

[0031] 在进一步的方面,根据前述方面中的任一方面,获得的软聚(乙烯醇缩丁醛)和增塑剂的光油可直接使用,任选地除去水,而不首先将软聚(乙烯醇缩丁醛)与增塑剂分离,以制备包含光油的聚(乙烯醇缩丁醛)片材或夹层。

[0032] 在另一方面,根据前述方面中的任一方面,本发明涉及一种聚(乙烯醇缩丁醛)片材,其包含根据本发明方法回收的富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的分离颗粒。在另一方面,本发明涉及一种包含这些聚(乙烯醇缩丁醛)片材的层合玻璃,该片材包含富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)的颗粒。

[0033] 在又一方面,根据前述方面中的任一方面,方法可进一步包括使软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油经受沉降、过滤、离心、蒸发或沉淀中的一种或多种以分离软聚(乙烯醇缩丁醛)。

[0034] 在进一步的方面,根据前述方面中的任一方面,方法可进一步包括将软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油加入到聚(乙烯醇缩丁醛)组合物中。

[0035] 在又一方面,根据前述方面中的任一方面,方法可进一步包括使聚(乙烯醇缩丁醛)组合物形成片材。

[0036] 在另一方面,根据前述方面中的任一方面,方法可进一步包括将软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油加入包含增白剂的聚(乙烯醇缩丁醛)组合物中以形成半透明夹层。

[0037] 在又一方面,根据前述方面中的任一方面,方法可进一步包括将软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油加入透明的聚(乙烯醇缩丁醛)制剂中。

[0038] 在又一方面,根据前述方面中的任一方面,本发明涉及一种包含分离的根据前述方面中的任一方面的软聚(乙烯醇缩丁醛)的聚(乙烯醇缩丁醛)片材,在又一方面,本发明涉及一种包括根据前述方面中的任方面的聚(乙烯醇缩丁醛)片材的层合玻璃。

[0039] 在又一方面,根据前述方面中的任一方面,本发明可涉及聚(乙烯醇缩丁醛)片材,其包含富含前述方面中任一方面的硬聚(乙烯醇缩丁醛)的分离颗粒。

[0040] 在又一方面,根据前述方面中的任一方面,本发明可涉及一种包含前述方面中任一方面的聚(乙烯醇缩丁醛)片材的层合玻璃。

[0041] 术语“硬聚(乙烯醇缩丁醛)”是指比“软聚(乙烯醇缩丁醛)”显著更硬的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂或聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的共混物,通常形成多层聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材的表层或硬层,如本文进一步所述。

[0042] 术语“软聚(乙烯醇缩丁醛)”是指比“硬聚(乙烯醇缩丁醛)”显著更软的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂或聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的共混物,通常形成多层聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材的芯层或软层,如本文进一步所述。软聚(乙烯醇缩丁醛)层或聚(乙烯醇缩丁醛)芯层通常夹在两个硬的或表层聚(乙烯醇缩丁醛)层之间以形成多层聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材。

[0043] 如本文所用,术语“增塑剂”通常是指如本文进一步描述的分子或分子的共混物,其在较低增塑剂含量下增塑的聚合物,特别是聚(乙烯醇缩丁醛),从而使其软化。此外,根

据本发明用作附加增塑剂的增塑剂，当作为附加增塑剂以较高的量存在时，由于芯层对增塑剂的较高亲和力或相容性，通过选择性洗去或部分溶解软聚(乙烯醇缩丁醛)而有助于从粒状聚(乙烯醇缩丁醛)混合物中除去软聚(乙烯醇缩丁醛)(部分地由其较低的残余羟基含量证明)。

[0044] 在一些实施方案中，附加增塑剂具有少于20、少于15、少于12或少于10个碳原子的烃链段。根据本发明使用的合适的附加增塑剂包括多元酸或多元醇的酯等。合适的增塑剂包括，例如，三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(“3-GEH”)、四乙二醇双(2-乙基己酸酯)、三乙二醇双(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二庚酸酯、己二酸二己酯、己二酸双(2-乙基己基)酯、己二酸二辛酯、环己基己二酸己酯、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬基酯、癸二酸二丁酯、聚合的己二酸酯、大豆油和环氧化大豆油，及其混合物。更优选的增塑剂是3-GEH。另外，可优选在高温下相容的增塑剂以进一步增加夹层的流动。

[0045] 本文所用术语“聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材”是指包含不同的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂层的片材，所述聚(乙烯醇缩丁醛)树脂层通常为软层或芯层，在芯层的每一侧上具有硬层或表层。因此，本发明的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材包含至少一种软聚(乙烯醇缩丁醛)和至少一种硬聚(乙烯醇缩丁醛)。

[0046] 当我们说研磨聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材以获得粒状聚(乙烯醇缩丁醛)混合物时，我们是指通过任何合适的方法例如研磨机减小其尺寸以获得颗粒、碎片、薄片等，所有这些都可被认为是根据本发明的颗粒。在该造粒步骤中，可以使用任何合适的装置进行造粒，所述装置例如，可以是商业造粒机，如Granutec造粒机(East Douglas，Mass.，USA)。将废料造粒以减小粒度。废料的造粒可以产生具有小于2.6厘米，或0.1至1.0厘米，或0.4至0.8厘米的长尺寸的单个颗粒。虽然可以使用尺寸大于2.6厘米的颗粒，但是通常希望将片材造粒成更小的尺寸，其导致更大的总颗粒表面积。在造粒过程中的任何时刻，可以筛分粒状的薄片以除去从聚(乙烯醇缩丁醛)中释放的污染物。

[0047] 当我们说将附加增塑剂加入到聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中时，我们是指在该步骤中加入的增塑剂是除了增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中所含的增塑剂之外的。实际上，软聚(乙烯醇缩丁醛)和硬聚(乙烯醇缩丁醛)二者都将已经含有增塑剂。附加增塑剂可以是与存在于软聚(乙烯醇缩丁醛)和/或硬聚(乙烯醇缩丁醛)中的增塑剂相同的增塑剂，或者它可不同于存在于软聚(乙烯醇缩丁醛)和/或硬聚(乙烯醇缩丁醛)中的增塑剂。加入的附加增塑剂的量足以帮助从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去或洗去至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)，以获得软聚(乙烯醇缩丁醛)和增塑剂光油。

[0048] 当我们说将至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去时，我们是指将一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)从颗粒中洗去或溶解。然后可根据下列技术中的一种或多种将颗粒与软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂分离，所述技术如本文进一步所述：倾析、过滤或离心。或者，光油可直接用于形成聚(乙烯醇缩丁醛)层或片材，或任选地，在由光油形成聚(乙烯醇缩丁醛)片材或层之前，可将一部分的附加增塑剂和/或水与光油分离。

[0049] 当我们说颗粒富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)时，我们是指颗粒中的硬聚(乙烯醇缩丁醛)相对量高于从颗粒中洗去一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)之前的硬聚(乙烯醇缩丁醛)相对量。

[0050] 在一个方面，软聚(乙烯醇缩丁醛)或聚(乙烯醇缩丁醛)芯或软聚(乙烯醇缩丁醛)

的共混物可具有约5％至约15％的残余羟基含量，如本文进一步所述。或者，聚(乙烯醇缩丁醛)芯的残余羟基含量可为约7％至约13％，或8％至12％，或如本文进一步所述。

[0051] 在一个方面，软聚(乙烯醇缩丁醛)或聚(乙烯醇缩丁醛)芯或软聚(乙烯醇缩丁醛)的共混物可具有约0％至约18％的残余乙酸酯含量，如本文进一步所述。或者，残余乙酸酯含量可小于10％，或小于5％，或小于2％，或小于1％，或如本文进一步所述。

[0052] 增塑剂在软聚(乙烯醇缩丁醛)或聚(乙烯醇缩丁醛)芯或软聚(乙烯醇缩丁醛)的共混物中的量可为约50phr-约150phr，或55phr-120phr，或60-100phr。

[0053] 在另一方面，如本文进一步所述，硬聚(乙烯醇缩丁醛)或硬聚(乙烯醇缩丁醛)的共混物可具有约12％至约28％的残余羟基含量。或者，硬聚(乙烯醇缩丁醛)的残余羟基含量可为约15％至约25％，或18％至20％，或如本文进一步所述。

[0054] 在另一方面，如本文进一步所述，硬聚(乙烯醇缩丁醛)或硬聚(乙烯醇缩丁醛)的共混物可具有约0％至约18％的残余乙酸酯含量。或者，硬聚(乙烯醇缩丁醛)的残余乙酸酯含量可小于10％、或小于5％、或小于2％、或小于1％，或如本文进一步描述。

[0055] 在其它方面，芯层的残余羟基含量可以与表层中树脂的残余羟基含量相同、大于或小于表层中树脂的残余羟基含量。在各种实施方案中，树脂芯或表层树脂或这些树脂两者可包含小于30重量％的残余酯基，小于25重量％的残余酯基，小于20重量％，小于15重量％，小于13重量％，小于10重量％，小于7重量％，小于5重量％，或小于1重量％的残余酯基，其以聚乙烯酯例如乙酸酯计算，其中余量为缩醛，例如丁醛缩醛，但任选为其它缩醛基，例如异丁醛缩醛基，2-乙基己醛缩醛基，或丁醛缩醛、异丁醛缩醛和2-乙基己醛缩醛基中任意两种的混合物，或如本文其它地方所讨论的。

[0056] 在一个实施方案中，多层夹层可包含：第一表层聚合物层，其包含分子量小于约140,000道尔顿的增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)；第二聚合物芯层，其包含分子量大于约140,000道尔顿的增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)；和第三表层聚合物层，其包含分子量小于约140,000道尔顿的增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)。第二聚合物层设置在第一聚合物层和第三聚合物层之间，产生两个表层和中心芯层。

[0057] 在本公开的夹层的各种实施方案中，夹层可包含约30至约60phr(每百份树脂中的份数)的总增塑剂。虽然总增塑剂含量如上所述，但是在(一个或多个)表层或(一个或多个)芯层中的增塑剂含量可以不同于总增塑剂含量。此外，一个或多个表层和一个或多个芯层可以具有不同的增塑剂含量，因为平衡状态下各层的增塑剂含量至少部分地由其各自的残余羟基含量决定。例如，在平衡时，夹层可以包括两个表层，每个表层具有38phr的增塑剂，并且一个核心层具有75phr的增塑剂，当组合的表层厚度等于芯层的厚度时，夹层的总增塑剂量为大约54.3phr。对于较厚或较薄的表层，夹层的总增塑剂量可相应地变化。

[0058] 在其它方面，增塑剂在硬聚(乙烯醇缩丁醛)或表层聚(乙烯醇缩丁醛)或软聚(乙烯醇缩丁醛)的共混物中的量可为约20phr-约60phr，或25phr-50phr，或30-45phr。

[0059] 在另一方面，软聚(乙烯醇缩丁醛)的残余羟基含量与硬聚(乙烯醇缩丁醛)的残余羟基含量之间的差异为至少6％、或至少5％、或至少4％、或4％至8％、或5％至10％，或如本文进一步所述。

[0060] 因此，在各种实施方案中，用于一个或多个表层和一个或多个芯层的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的残余羟基含量可不同。用于一个或多个芯层的树脂例如可以包含约9至约18重

量％(wt％)的以PVOH计算的残余羟基、约9至约16重量％的以PVOH计算的残余羟基或约9至约14重量％的以PVOH计算的残余羟基。用于一个或多个表层的树脂例如可以包含约13至约35重量％(wt％)的以PVOH计算的残余羟基、约13至约30重量％的以PVOH计算的残余羟基、或约15至约22重量％的以PVOH计算的残余羟基;和对于某些实施方案,约17.25-约22.25重量％的以PVOH计算的残余羟基,或如本文其它地方所述。用于一个或多个芯层或用于一个或多个表层或用于一个或多个和一个表层或多个芯层两者的树脂还可以包含以聚乙烯酯例如乙酸酯计算的小于20重量％的残余酯基、小于15重量％、小于13重量％、小于11重量％、小于9重量％、小于7重量％、小于5重量％或小于1重量％的残余酯基,其中余量为缩醛,优选丁醛缩醛,但任选地包含少量的其它缩醛基,例如2-乙基己醛基团(参见例如美国专利号5,137,954,其全部公开通过引用并入本文)。

[0061] 一方面,本文所述的软聚(乙烯醇缩丁醛)、硬聚(乙烯醇缩丁醛)和/或增塑聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材或任何其它聚(乙烯醇缩丁醛)可包括选自以下中的一种或多种的增塑剂:二丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、聚丙二醇二苯甲酸酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸2-乙基己酯、二乙二醇苯甲酸酯、苯甲酸丁氧基乙酯、苯甲酸丁氧基乙氧基乙酯、苯甲酸丁氧基乙氧基乙氧基乙酯、丙二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇苯甲酸酯异丁酸酯、二苯甲酸1,3-丁二醇酯、二乙二醇二邻甲苯甲酸酯、三乙二醇二邻甲苯甲酸酯、二丙二醇二邻甲苯甲酸酯、1,2-辛基二苯甲酸酯、偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、对苯二甲酸二-2-乙基己基酯、双酚A双(2-乙基己酸酯)、对苯二甲酸二-(丁氧基乙基)酯、对苯二甲酸二-(丁氧基乙氧基乙基)酯、己二酸双(2-乙氧乙基)酯或如本文进一步描述。

[0062] 在各个方面,添加的附加增塑剂可包含以下中的一种或多种:二丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、聚丙二醇二苯甲酸酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸2-乙基己酯、二乙二醇苯甲酸酯、苯甲酸丁氧基乙酯、苯甲酸丁氧基乙氧基乙酯、苯甲酸丁氧基乙氧基乙氧基乙酯、丙二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇苯甲酸酯异丁酸酯、二苯甲酸1,3-丁二醇酯、二乙二醇二邻甲苯甲酸酯、三乙二醇二邻甲苯甲酸酯、二丙二醇二邻甲苯甲酸酯、1,2-辛基二苯甲酸酯、偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、对苯二甲酸二-2-乙基己基酯、双酚A双(2-乙基己酸酯)、对苯二甲酸二-(丁氧基乙基)酯、对苯二甲酸二-(丁氧基乙氧基乙基)酯或如本文进一步描述,并且可与如刚刚所述的聚(乙烯醇缩丁醛)中的增塑剂相同或不同,如本文进一步所述。适合作为附加增塑剂或软聚(乙烯醇缩丁醛)中的增塑剂的其它增塑剂在本文其它地方描述。

[0063] 如上所述,本发明的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材通常包含硬聚(乙烯醇缩丁醛)层和软聚(乙烯醇缩丁醛)层。如上所述,芯层通常包含夹在硬聚(乙烯醇缩丁醛)表层之间的软聚(乙烯醇缩丁醛),以形成本发明的聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材。

[0064] 在一个方面,加入到聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中的附加增塑剂的量足以洗去、提取或选择性溶解一部分软聚(乙烯醇缩丁醛)。

[0065] 在另一方面,加入到聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中的附加增塑剂的量足以使混合物的硬聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒悬浮,从而形成硬聚(乙烯醇缩丁醛)悬浮液。

[0066] 在另一方面,在连续方法中将附加增塑剂加入聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中,例如形成逆流工艺,以从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去至少一部分软聚(乙烯醇缩丁醛),使得颗

粒富含硬聚(乙烯醇缩丁醛)。然后可将该颗粒与所得的软聚(乙烯醇缩丁醛)和附加增塑剂的光油混合物分离,或者可使用光油而不将附加增塑剂与软聚(乙烯醇缩丁醛)分离,或者仅将附加增塑剂与软聚(乙烯醇缩丁醛)部分分离,或者仅将水从混合物中分离。

[0067] 在本发明的另一方面,方法可包括在物理分离步骤之后,使来自软聚(乙烯醇缩丁醛)与额外增塑剂的所得混合物的软聚(乙烯醇缩丁醛)经受沉降、过滤、离心、蒸发或沉淀中的一种或多种以分离软聚(乙烯醇缩丁醛)的进一步步骤。

[0068] 在进一步的方面,本发明涉及包含分离的硬聚(乙烯醇缩丁醛)的聚(乙烯醇缩丁醛)片材,和包含这些聚(乙烯醇缩丁醛)片材的层合玻璃。

[0069] 在进一步的方面,本发明涉及包含软聚(乙烯醇缩丁醛)的聚(乙烯醇缩丁醛)片材,以及包含这些聚(乙烯醇缩丁醛)片材的层合玻璃,无论软聚(乙烯醇缩丁醛)是否首先与增塑剂分离。

[0070] 当我们说通过倾析或沉降将硬聚(乙烯醇缩丁醛)从聚(乙烯醇缩丁醛)混合物中分离时,我们是指例如通过使固体沉降到容器底部并从颗粒中除去大量附加增塑剂而将液体与硬聚(乙烯醇缩丁醛)固体分离。

[0071] 当我们说通过过滤分离硬聚(乙烯醇缩丁醛)时,我们是指将颗粒的硬聚(乙烯醇缩丁醛)固体从增塑剂中过滤出来。

[0072] 当我们说通过离心从混合物中分离出硬聚(乙烯醇缩丁醛)时,我们是指使用离心机从液体中分离出固体。

[0073] 根据以下进一步的描述,可进一步理解本发明。

[0074] 因此,在一个方面,本发明的多层聚(乙烯醇缩丁醛)片材可包含夹层,该夹层包括一个或多个硬表层和一个或多个软芯层。在一个实施方案中,这些多层夹层片材可包括:包含硬增塑聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的第一聚合物层(表层);第二聚合物层(芯层),其包含软增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂或其具有相同或不同残余羟基含量的共混物;和任选的包含硬增塑的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的第三聚合物层(表层)。第二聚合物层或聚合物芯层与第一聚合物层相邻设置。如果存在三个或更多个层,则第二聚合物层可设置在第一聚合物层和第三聚合物层之间,从而产生两个表层和中心芯层。

[0075] 在实施方案中,第二聚(乙烯醇缩丁醛)树脂或聚(乙烯醇缩丁醛)树脂芯可以以约2重量%至约45重量%,或约5重量%至约40重量%的量存在。

[0076] 增塑剂通过将其自身嵌入聚合物链之间、将它们间隔开(增加“自由体积”)并因此显著降低聚合物树脂的玻璃化转变温度(Tg)(通常降低0.5至4℃/phr),使材料更软而起作用。在这点上,可以调节夹层中增塑剂的量以影响玻璃化转变温度(Tg)。玻璃化转变温度(Tg)是标志从夹层的玻璃态转变为橡胶态的温度。通常,较高的增塑剂负载量将导致较低的Tg。常规夹层通常具有对于声学(降噪)夹层为约0℃至对于飓风和航空器夹层应用为约45℃的Tg。

[0077] 夹层的玻璃化转变温度也与夹层的刚度相关-玻璃化转变温度越高,夹层越硬。通常,玻璃化转变温度为约30℃或更高的夹层增加了挡风玻璃强度和抗扭刚度。另一方面,软夹层(通常特征在于夹层的玻璃化转变温度低于约30℃)有助于声音衰减效果(即,声学特性)。本公开的多层式夹层通过利用较硬或较硬(harder or stiffer)的表层与较软的芯层层合(例如,硬//软//硬)(其中表层在热压处理温度下具有增加的流动)而结合了这两种有

利的性质(即,强度和声学)。在各种实施方案中,多层夹层通常包含玻璃化转变温度为约30℃至约55℃的表层和玻璃化转变温度为约0℃至约10℃的一个或多个芯层。

[0078] 在实施方案中,本文所用的增塑剂可选自二丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、聚丙二醇二苯甲酸酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸2-乙基己酯、二乙二醇苯甲酸酯、苯甲酸丁氧基乙酯、苯甲酸丁氧基乙氧基乙酯、苯甲酸丁氧基乙氧基乙氧基乙酯、丙二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇苯甲酸酯异丁酸酯、二苯甲酸1,3-丁二醇酯、二乙二醇二邻甲苯甲酸酯、三乙二醇二邻甲苯甲酸酯、二丙二醇二邻甲苯甲酸酯、1,2-辛基二苯甲酸酯、偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、对苯二甲酸二-2-乙基己基酯、双酚A双(2-乙基己酸酯)、对苯二甲酸二-(丁氧基乙基)酯、对苯二甲酸二-(丁氧基乙氧基乙基)酯及其混合物或如本文进一步描述。在实施方案中,增塑剂可为两种或更多种增塑剂的混合物。在实施方案中,夹层可进一步包含具有至少1.460的折射率的第二高折射率增塑剂。在其它实施方案中,夹层可进一步包含折射率小于约1.450的增塑剂。

[0079] 在实施方案中,雾度百分比可小于0.5%(如通过ASTM D 1003-61(1977年重新批准)-规程A使用光源C在2度的观察者角度下测量)。

[0080] 在实施方案中,第三或硬聚(乙烯醇缩丁醛树脂)的残余羟基含量通常与第一硬聚(乙烯醇缩丁醛树脂)的残余羟基含量相同,并且通常与第二聚(乙烯醇缩丁醛树脂)或聚(乙烯醇缩丁醛树脂)芯中的不同。在实施方案中,芯残余羟基含量和表层残余羟基含量之间的差值为至少4.0重量%,或至少6.0重量%。

[0081] 在实施方案中,第二聚(乙烯醇缩丁醛)树脂以约2重量%至约45重量%,或约5重量%至约40重量%的量存在。

[0082] 在实施方案中,聚合物夹层具有至少两个不同的玻璃化转变温度(T_g),并且至少两个不同的玻璃化转变温度(T_g)之间的差值为至少5℃。

[0083] 在实施方案中,第三或表层聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的残余羟基含量与第一聚(乙烯醇缩丁醛)树脂或聚(乙烯醇缩丁醛)树脂芯的残余羟基含量相同。

[0084] 还公开了一种多层板。该多层板包括至少一个硬基材,和如本文所公开的聚合物夹层或多层聚合物夹层。板具有改进的光学性质。

[0085] 在本发明的一个方面,可使用单一增塑剂,例如三乙二醇双(2-乙基己酸酯),或其与己二酸二己基酯的混合物。

[0086] 因此,本发明涉及一种使用增塑剂作为提取剂,利用PVB组分在增塑剂中的溶解度差异,优先从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去、洗去或部分溶解软聚(乙烯醇缩丁醛)树脂的方法。这与使用传统溶剂不同。因此,本发明提供了一种回收原料以将其重新引入制造过程的途径,任选地无需首先将软聚(乙烯醇缩丁醛)树脂与增塑剂分离。

[0087] 由于不同组成的PVB树脂的浊点不同,具体地说,如通过增塑剂中残余%PVOH所测量的,技术允许使用温度作为有效分离不同PVB组分的关键参数。在这方面,可在至少25℃、或至少30℃、或约25℃至约90℃、或30℃至约60℃的温度下,或如本文其它地方公开的,将附加增塑剂加入聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中。

[0088] 本发明还描述了一种从增塑剂提取物中除去提取的PVB树脂以便能在回收操作中重复使用增塑剂的方法。

[0089] 因此,本发明描述了一种从增塑剂中除去提取的聚(乙烯醇缩丁醛)以使在提取中

能重复使用溶剂的方法。从具有对于再利用而言可接受纯度的多层聚(乙烯醇缩丁醛)片材中分离的聚(乙烯醇缩丁醛)化合物在本发明中是包括被描述为分级、提取或选择性溶解的步骤的方法的结果。在本文中,分级、提取或选择性溶解是指主要将软聚(乙烯醇缩丁醛)从聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中除去或洗去,而将硬聚(乙烯醇缩丁醛)树脂主要保留在溶剂中的固体形式(其可能处于溶胀状态)的聚(乙烯醇缩丁醛)颗粒中。

[0090] 聚(乙烯醇缩丁醛)化合物是多层聚(乙烯醇缩丁醛)片材的组分,其中每一层由聚(乙烯醇缩丁醛)和增塑剂组成,所述增塑剂具有根据聚(乙烯醇缩丁醛)组成而不同的组成,即不同的残余羟基或残余乙酸酯含量,和增塑剂含量。通常,增塑剂的量相对于聚(乙烯醇缩丁醛)的量是不同的。在将不合格片材研磨成较小薄片(通常至3-30mm的尺寸)后,通常获得由多层片材颗粒中显著提取聚(乙烯醇缩丁醛)化合物。

[0091] 分离程度取决于所用的增塑剂,例如,使用三乙二醇双(2-乙基己酸酯)从聚(乙烯醇缩丁醛)多层片材中提取芯层PVB进行到在单一分级步骤中除去25-50%的芯层PVB的程度。重复提取将增加不同聚(乙烯醇缩丁醛)化合物之间的分离程度。通常,当多层片材或其部分在25-100℃温度范围下暴露于特定溶剂时,获得提取,对于一个提取循环,提取时间为5分钟至几天。

[0092] 常规多层夹层如三层声学夹层通常含有由具有低残余羟基含量的单一聚(乙烯醇缩丁醛)("PVB")树脂和大量常规增塑剂组成的软芯层,和具有显著更高残余羟基含量的两个硬表层(参见例如美国专利5,340,654、5,190,826和7,510,771)。因此,可将隔离的软聚(乙烯醇缩丁醛)回收以形成三层声学夹层的芯层,或者可直接使用软聚(乙烯醇缩丁醛)和增塑剂光油以形成软聚(乙烯醇缩丁醛)层,而无需首先将两者分离。优化PVB芯树脂中的残余羟基含量和增塑剂的量,使得夹层在环境条件下为多层玻璃板如安装在车辆和建筑物上的挡风玻璃和窗户提供最佳隔音性质。

[0093] 本文所用的术语"聚合物夹层片材"、"夹层"和"聚合物熔体片材"通常可指单层片材或多层夹层。如名称所表明的,"单层片材"是作为一层挤出的单一聚合物层。另一方面,多层夹层片材可包括多个层,包括单独挤出的层、共挤出的层、或单独和共挤出的层的任何组合。因此,多层夹层片材可以包括例如:结合在一起的两个或更多个单层片材("多层片材");共挤出在一起的两个或更个层("共挤出片材");结合在一起的两个或更多个共挤出片材;至少一个单层片材和至少一个共挤出片材的组合;单层片材和多层片材的组合;以及至少一个多层片材和至少一个共挤出片材的组合。在本公开的各个实施方案中,多层夹层片材包括至少两个彼此直接接触设置的聚合物层(例如,共挤出和/或层合在一起的单层或多个层),其中每个层包含聚合物树脂,如下文更充分详述。如本文所用,对于具有至少三层的多层夹层,"表层"通常是指夹层的外层,并且"芯层"通常是指一个或多个内层。因此,一个示例性实施方案将是:表层//芯层//表层。

[0094] PVB树脂是通过已知的缩醛化方法(通过在酸催化剂存在下,使聚乙烯醇("PVOH")与丁醛反应)、分离、稳定和干燥树脂生产的。这种缩醛化方法公开于例如美国专利号2,282,057和2,282,026以及Vinyl Acetal Polymers,在Encyclopedia of Polymer Science&Technology,第三版,第八卷,第381-399页,by B.E.Wade(2003),其全部公开通过引用并入本文。树脂可以各种形式商购,例如作为Butvar®Resin由Solutia Inc.获得,Solutia Inc.为Eastman Chemical Company的全资子公司。

[0095] 如本文所用,PVB中的残余羟基含量(以％乙烯醇或％PVOH(按重量计)计算)是指在加工完成后保留在聚合物链上的羟基的量。例如,PVB可以通过将聚(乙酸乙烯酯)水解成聚(乙烯醇(PVOH),并且然后使PVOH与丁醛反应来制造。在水解聚(乙酸乙烯酯)的过程中,通常不是所有的乙酸酯侧基都转化成羟基。此外,与丁醛的反应通常不会导致所有的羟基都转化成缩醛基团。因此,在任何成品PVB树脂中,通常将在聚合物链上有残余的乙酸酯基团(作为乙酸乙烯酯基团)和残余的羟基(作为乙烯基羟基)作为侧基。如本文所用,残余羟基含量和残余乙酸酯含量是根据ASTM D1396基于重量百分比(wt.％)测量的。

[0096] 本公开的PVB树脂通常具有大于50,000道尔顿,或小于500,000道尔顿,或约50,000至约500,000道尔顿,或约70,000至约500,000道尔顿,或约100,000至约425,000道尔顿的分子量,如通过使用小角激光散射的尺寸排阻色谱所测量的。本文所用的术语“分子量”是指重均分子量。

[0097] 各种粘合控制剂(“ACAs”)可以用于本公开的夹层中以控制夹层片材与玻璃的粘合。在本公开夹层的各种实施方案中,夹层可以包含约0.003至约0.15份ACA/100份树脂;约0.01至约0.10份ACA/100份树脂;和约0.01至约0.04份ACA/100份树脂。这样的ACA包括但不限于美国专利号5,728,472(其全部公开通过引用并入本文)中公开的ACA、残余的乙酸钠、乙酸钾、双(2-乙基丁酸)镁和/或双(2-乙基己酸)镁。

[0098] 其它添加剂可被引入到夹层中以增强其在最终产品中的性能并赋予夹层某些附加的性质。这些添加剂包括但不限于染料、颜料、稳定剂(例如,紫外稳定剂)、抗氧化剂、抗粘连剂、阻燃剂、IR吸收剂或阻隔剂(例如,铟锡氧化物、锑锡氧化物、六硼化镧(LaB_6)和铯钨氧化物)、加工助剂、流动增强添加剂、润滑剂、抗冲改性剂、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、底料(primer)、增强添加剂和填料,等本领域普通技术人员已知的添加剂。

[0099] 选择表层和芯层中的增塑剂或增塑剂的混合物,使得多层声学夹层表现出可接受水平的雾度和视觉透射率。在各种实施方案中,增塑剂选自高折射率增塑剂、两种或更多种高折射率增塑剂的混合物、或常规和高折射率增塑剂的混合物。在各种实施方案中,选择一种或多种高折射率增塑剂以消除由共混两种或更多种具有不同残余羟基含量的树脂引起的潜在高雾度。在本公开的各种实施方案中,雾度小于5％、小于3％和小于1％、小于0.3％。

[0100] 如本文所用,具有约1.450或更小的折射率的增塑剂被称为“常规增塑剂”。常规的增塑剂包括但不限于三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(“3-GEH”)、三乙二醇双(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二庚酸酯、四乙二醇二庚酸酯、四乙二醇双(2-乙基己酸酯)、己二酸二己酯、己二酸二辛酯、环己基己二酸己酯、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬酯、己二酸二(丁氧基乙基)酯、己二酸双(2-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,及其混合物。这些增塑剂的折射率为约1.442至约1.449。相比之下,PVB树脂具有约1.485至1.495的折射率。3vGEH(折射率＝1.442),是为各种性质和应用而制造的夹层中存在的最常见的增塑剂。

[0101] 在各种实施方案中,选择一种或多种高折射率增塑剂,使得对于芯层和表层两者,增塑剂的折射率为至少约1.460,或大于约1.470,或大于约1.480,或大于约1.490,或大于约1.500,或大于1.510,或大于1.520。如本文所用,“高折射率增塑剂”是具有至少约1.460的折射率的增塑剂。在一些实施方案中,一种或多种高折射率增塑剂与常规增塑剂结合使

用,并且在一些实施方案中,如果包括常规增塑剂,则常规增塑剂是三乙二醇二-(2-乙基己酸酯)("3-GEH"),并且增塑剂混合物的折射率为至少1.460。如本文所用,在本公开的全部内容中使用的增塑剂或树脂的折射率(也称为折射率)根据ASTM D542在25℃和589nm的波长下测量,或在文献中根据ASTM D542报告。

[0102] 可使用的具有高折射率的增塑剂的实例包括但不限于聚己二酸酯(RI为约1.460至约1.485);环氧化物(RI为约1.460至约1.480);邻苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯(RI为约1.480-约1.540);苯甲酸酯(RI为约1.480-约1.550):和其它专用增塑剂(RI为约1.490至约1.520)。高折射率增塑剂的实例包括但不限于多元酸或多元醇的酯、聚己二酸酯、环氧化物、邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、苯甲酸酯、甲苯甲酸酯、苯六甲酸酯和其它专用增塑剂等。合适的高折射率增塑剂的实例包括但不限于二丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、聚丙二醇二苯甲酸酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸2-乙基己酯、二乙二醇苯甲酸酯、丙二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇苯甲酸酯异丁酸酯、1,3-丁二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二邻甲苯甲酸酯、三乙二醇二邻甲苯甲酸酯、二丙二醇二邻甲苯甲酸酯、1,2-辛基二苯甲酸酯、三-2-乙基己基偏苯三酸酯、对苯二甲酸二-2-乙基己酯、双酚A双(2-乙基己酸酯)、乙氧基化壬基酚及其混合物。

[0103] 在本公开的夹层的各种实施方案中,夹层包含大于5phr、约5至约120phr、约10至约90phr、约20至约70phr、约30至约60phr、或小于120phr、或小于90phr、或小于60phr、或小于40phr、或小于30phr的总增塑剂。虽然总增塑剂含量如上所述,但是在(一个或多个)表层或(一个或多个)芯层中的增塑剂含量可以不同于总增塑剂含量。此外,一个或多个表层和一个或多个芯层可以具有在前述范围内的不同增塑剂类型和增塑剂含量,因为平衡状态下各相应层的增塑剂含量由层的相应残余羟基含量决定,如美国专利号7,510,771(其全部公开通过引用并入本文)中所公开。例如,在平衡时,夹层可以包括两个表层,每个表层具有30phr的增塑剂,并且芯层具有65phr的增塑剂,当组合的表层厚度等于芯层厚度时,夹层的总增塑剂量为约45.4phr。对于较厚或较薄的表层,夹层的总增塑剂量将相应地改变。在本发明的各种实施方案中,芯层和表层的增塑剂含量相差至少8phr,或至少9phr,或至少10phr,或至少12phr,或至少13phr,或至少14phr,或至少15phr,或至少16phr,或至少17phr,或至少18phr,或至少19phr,或至少20phr,或至少25phr或更多。如本文所用,增塑剂或夹层中任何其它组分的量可以基于重量以每百份树脂的份数(phr)测量。例如,如果将30克增塑剂加入到100克聚合物树脂中,则所得增塑的聚合物的增塑剂含量将为30phr。如本文所用,当给出夹层的增塑剂含量时,参照用于制备夹层的混合物或熔体中的增塑剂的phr来确定增塑剂含量。

[0104] 无论是由挤出还是共挤出形成的最终夹层,当其通过聚合物熔体在其离开挤出模头时的熔体破裂而形成时,通常具有无规粗糙表面形貌,并且可另外通过本领域普通技术人员已知的任何压花方法在一侧或两侧(例如,表层)上的无规粗糙表面上压花。

[0105] 尽管本领域普通技术人员已知的所有生产聚合物夹层片材的方法都被认为是生产本文所述的聚合物夹层片材的可能方法,但本申请将专注于在通过挤出和共挤出工艺生产的聚合物夹层片材。使用本领域已知的层合方法形成本发明的最终多层玻璃板层合体。

[0106] 通常,聚合物夹层片材的厚度或规格将为约15密耳至100密耳(约0.38mm至约2.54mm)、约15密耳至60密耳(约0.38mm至约1.52mm)、约20密耳至约50密耳(约0.51至

1.27mm)和约15密耳至约35密耳(约0.38至约0.89mm)。在各个实施方案中,多层夹层的各层,例如表层和芯层,可具有约1密耳至99密耳(约0.025至2.51mm)、约1密耳至59密耳(约0.025至1.50mm)、1密耳至约29密耳(约0.025至0.74mm)或约2密耳至约28密耳(约0.05至0.71mm)的厚度。

[0107] 虽然以下描述的实施方案涉及聚合物树脂为聚(乙烯醇缩丁醛)PVB,但本领域普通技术人员应理解,聚合物可为适用于多层板的任何聚合物。典型的聚合物包括但不限于聚乙烯醇缩醛(PVA)(如PVB或异构聚(乙烯基异丁醛)(PVisoB)、聚氨酯(PU)、聚(乙烯-共聚-乙酸乙烯酯)(EVA)、聚氯乙烯(PVC)、聚(氯乙烯-共聚-甲基丙烯酸酯)、聚乙烯、聚烯烃、乙烯丙烯酸酯共聚物、聚(乙烯-共聚-丙烯酸丁酯)、硅酮弹性体、环氧树脂,以及酸共聚物如乙烯/羧酸共聚物及其离聚物,衍生自任何前述可能的热塑性树脂、前述的组合等。PVB及其异构聚合物PVisoB、聚氯乙烯和聚氨酯是通常用于夹层的特别有用的聚合物;PVB(及其异构聚合物)是特别优选的。例如,多层夹层可以由PVB//PVisoB//PVB组成。其它实例包括PVB//PVC//PVB或PVB//PU//PVB。进一步的实例包括PVC//PVB//PVC或PU//PVB//PU。

[0108] 如本文所用,多层板可以包括其上设置有聚合物夹层片材的单一基材,例如玻璃、丙烯酸类或聚碳酸酯,并且最常见的是,具有聚合物膜进一步设置在聚合物夹层上。聚合物夹层片材和聚合物膜的组合在本领域中通常称为双层。具有双层构造的典型多层板是:(玻璃)//(聚合物夹层片材)//(聚合物膜),其中聚合物夹层片材可以包括多个夹层,如上所述。聚合物膜提供光滑、薄、硬的基材,其提供比通常单独采用聚合物夹层片材获得的光学特性更好的光学特性,并且用作性能增强层。聚合物膜与本文所用的聚合物夹层片材的不同之处在于,聚合物膜本身不提供必要的耐穿透性和玻璃保持性质,而是提供性能改进,例如红外线吸收特性。聚(对苯二甲酸乙二醇酯)("PET")是最常用的聚合物膜。通常,如本文所用,聚合物膜比聚合物片材更薄,例如约0.001至0.2mm厚。

[0109] 本公开的夹层将最通常用于包括两个基材的多层板,例如一对玻璃片材(或本领域已知的其它硬材料,例如聚碳酸酯或丙烯酸类),其中夹层设置在两个基材之间。这种构造的实例是:(玻璃)//(聚合物夹层片材)//(玻璃),其中聚合物夹层片材可以包括多层夹层,如上所述。多层板的这些实例决不意味着限制,因为本领域普通技术人员将容易认识到,可以用本公开的夹层制造除上述那些之外的许多构造。

[0110] 典型的玻璃层合方法包括以下步骤:(1)组装两个基材(例如玻璃)和夹层;(2)通过IR辐射或对流装置短时间加热组装件;(3)将组装件传送到压力轧辊中以进行第一次脱气;(4)将组装件第二次加热至约60℃至约120℃,以使组装件具有足够的临时粘附力,从而密封夹层的边缘;(5)将组装件送入第二压力轧辊以进一步密封夹层的边缘并允许进一步处理;和(6)在135℃至150℃的温度和180psig至200psig的压力下热压处理组装件约30至90分钟。如本领域技术人员所知,实际步骤以及时间和温度可根据需要变化。

[0111] 本领域已知的且商业上实施的用于夹层-玻璃界面(步骤2-5)的脱气的其它方法包括真空袋和真空环方法,其中使用真空除去空气。

[0112] 如前所述,透明度是用于描述本文所公开的聚合物夹层的参数。透明度通过测量雾度值或雾度百分数来确定。雾度百分比的测试是用雾度计,例如购自Hunter Associates(Reston,VA)的Model D25,并根据ASTM D1003-61(1977年重新批准)-规程A,使用光源C,在2度的观察者角度下进行的。将聚合物夹层与一对透明玻璃片材层合,每片厚2.3mm(可从

Pittsburgh Glass Works of Pennsylvania商购)，并测量雾度值。本公开的夹层具有小于约5%、小于约4%、小于约3%、小于约2%、小于约1%或小于约0.3%的雾度百分比。

[0113] 透明度或可见光透射率百分比(%T_{vis})也用于描述本文公开的聚合物夹层。透明度也用浊度计，例如购自Hunter Associates(Reston,VA)的Model D25，并且在光源D65中，以10度的观察者角度测量。将聚合物夹层与一对透明玻璃片材层合，每片2.3mm厚(可从Pittsburgh Glass Works of Pennsylvania商购)，并测量%T_{vis}。本公开的聚合物夹层对于仅含有ACA、UV稳定剂和抗氧化剂的添加剂的夹层具有大于85%的%T_{vis}，或者对于含有附加的添加剂例如如上所述的颜料、IR吸收剂或阻隔剂的夹层具有大于80%的%T_{vis}。含有高水平颜料和/或染料的聚合物夹层可具有所需的较低%T_{vis}值，例如在本体着色(pigmented)或染色(colored)的聚合物夹层中。

[0114] 折射率(RI)根据ASTM D542测定。报告的RI值是在波长589nm和25℃下获得的。

[0115] 玻璃化转变温度(T_g)可通过动态机械热分析(DMTA)来确定。DMTA测量试样在给定频率和温度扫描速率下随着温度变化而变化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(G″)、tanδ(＝G″/G′)。这里使用1Hz的频率和3℃/分钟的温度扫描速率。然后通过在温标上tanδ峰的位置确定以℃计的T_g。

[0116] 阻尼损耗因子(η)可通过如ISO 16940中所述的机械阻抗测量来测量。制备25mm宽、300mm长并具有一对2.3mm透明玻璃的层合玻璃棒样品，并将其在棒的中心点用振动器(vibration shaker)(Brüel和Kjaer)激发。阻抗头(Brüel和Kjaer)用于测量激发棒振动的力，并且振动的速度和所得的传递函数被记录在国家仪器数据采集和分析系统上。使用半功率方法计算第一振动模式下的损耗因子。

[0117] “声传递损失”(STL)是用ASTM E90(2009)在20℃的固定温度下对固定尺寸的层合体测定的。2.3mm透明玻璃//“参比夹层”//2.3mm透明玻璃的“参比板”经测量在3,150Hz具有重合频率并且在重合频率下具有31dB的STL，其中“参比夹层”通过混合和熔融挤出100份具有18-19重量%的残余羟基含量和2重量%的乙酸乙烯酯残基的聚(乙烯醇缩丁醛)树脂、38重量份的3-GEH增塑剂和其它常用添加剂(如上所述)来制备。参比夹层具有0.76mm的厚度和30℃的玻璃化转变温度。根据上述用于制备参比(或测试)层合玻璃板的方法，将本发明的多层夹层或对比多层夹层与2.3mm透明玻璃层合。板的尺寸为50厘米×80厘米。使用在“参比板”的重合频率下测试板的STL，例如在3,150Hz下的STL，来评价板的隔音性质。

[0118] 除非另有说明，否则说明书和权利要求书中使用的表示成分的量、性质如分子量、反应条件等的所有数字都应理解为在所有情况下都由术语“约”修饰。因此，除非相反地指出，否则在以下说明书和所附权利要求书中阐述的数值参数是近似值，其可取决于通过本发明所寻求获得的期望性质而变化。至少，每个数值参数应该至少根据所报告的有效数字的数值并通过应用普通的舍入技术来解释。此外，本公开和权利要求中所述的范围旨在具体地包括整个范围，而不仅仅是一个或多个端点。例如，陈述为0-10的范围旨在公开0-10之间的所有整数，例如1、2、3、4等，0-10之间的所有分数，例如1.5、2.3、4.57、6.1113等，以及端点0和10。

[0119] 尽管阐述本发明宽范围的数值范围和参数是近似值，但在具体实施例中阐述的数值旨在鉴于测量方法而精确地报告。然而，任何数值固有地含有某些误差，这些误差必然是由可见于它们各自的测试测量中的标准偏差引起的。

[0120] 应当理解，提及一个或多个方法步骤并不排除在组合的所述步骤之前或之后存在额外的方法步骤，或者在明确指出的那些步骤之间的居间方法步骤。此外，在本申请中公开或要求保护的具有字母、数字等的方法步骤、成分或信息的其它方面的命名是用于识别离散活动或成分的便利手段，并且除非另外指明，所叙述的字母可以以任何顺序排列。

[0121] 如本文所用，单数形式的“一个/种”、“一个/种”和“该”包括复数指代物，除非上下文另外明确指出。例如，提及C_n醇等同物旨在包括多种类型的C_n醇等同物。因此，即使在一个位置中使用诸如“至少一个/种”或“至少一些”的语言，也不旨在表示“一个/种”、“一个/种”和“该”的其它使用排除多个指代物，除非上下文另外清楚地规定。类似地，在一个位置使用诸如“至少一些”的语言不意在表示在不存在这样的语言的其它地方表示为意指“所有”，除非上下文另外清楚地规定。

[0122] 如本文所用，术语“和/或”当用于两个或更多个项目的列举中时，是指所列项目中的任一个可以以其自身单独使用，或可以使用所列项目中的两个或更多个的任何组合。例如，如果组合物被描述为含有组分A、B和/或C，则组合物可以含有单独的A；单独的B；单独的C；A和B的组合；A和C的组合；B和C组合；或A、B和C的组合。

[0123] 本发明可以通过其实施方案的以下实施例进一步说明，然而将理解，除非另有明确说明，这些实施例仅用于距离说明的目的，而不是意图限制本发明的范围。

实施例

[0124] 实施例1

[0125] 将多层片材样品切成约15mm的片。将300g多层碎片和700g三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(3-GEH)加入到1L的带有搅拌器的玻璃反应器中。搅拌混合物并将其加热至80℃并保持2小时。将所得批料冷却至室温，并用具有1mm开口的布氏漏斗过滤。向500g滤液中加入5g水并搅拌一小时，并且使混合物沉降过夜，然后离心。离心后，得到455g澄清的3-GEH浓缩物和45g沉淀物(水和芯层PVB)。

[0126] 实施例2

[0127] 将多层片材样品切割成大约半英寸的片。将300g多层碎片、245g的3-GEH和455g来自实施例1的浓缩物加入1L玻璃反应器中。搅拌混合物并将其加热至70℃并保持4小时。将所得批料冷却至室温，并用布氏漏斗(具有1mm的开口)过滤。向500g滤液中加入5g含有1％KOAC的水，并且搅拌一小时。在离心前使混合物沉降过夜。离心后，得到480g澄清的3-GEH浓缩物和20g沉淀物(水和PVB化合物，具有组成2)。

[0128] 实施例3

[0129] 将300g多层碎片、245g的3-GEH和455g来自以上实施例的浓缩物加入1L玻璃反应器中。搅拌混合物并将其加热至70℃并保持4小时。将所得批料冷却至5℃，并且用布氏漏斗(具有1mm开口)过滤。向524g滤液中加入5g水并搅拌10分钟，并且使混合物沉降过夜，然后离心。离心后，得到480g澄清的3-GEH浓缩物和20g沉淀物(水和PVB，具有组成2)。

[0130] 表1：实施例1-3级分中PVB化合物的比例，如通过色谱所收集的。

[0131]

样品	PVB 1	PVB 2
原始多层碎片	82.7	17.3
95 °C 2 h 后的碎片	94.7	5.3
3-GEH 提取物，95 °C 2 h	53.2	46.8
65 °C 4 h 后的碎片	91	9
65 °C 4 h 后的 3-GEH 提取物	16.4	83.6
80 °C 1 X 2h 后的碎片	90.7	9.3
80 °C 2 x 1 h 的碎片	93.5	6.5
80 °C 3 X 1 h 后的碎片	97.5	2.5
80 °C 3 X 1 h 的 3-GEH 提取物	12.5	87.5
80 °C 2 h 后的碎片	90.8	9.2
80 °C 2 h 后的 3-GEH 提取物	15.5	84.5

[0132] 实施例1-3描述了施加到粒状多层片材样品上的处理，所述片材是在研磨和通过12mm筛网之后获得的。多层片材的总厚度为0.84mm，芯层厚度为0.11mm。增塑剂总含量为42.1，表层增塑剂为38，芯层增塑剂为75。表层PVB的羟基含量为19％，并且乙酸酯含量为约1.5％。芯层PVB的羟基含量为11％，并且乙酸酯含量为约1％。

[0133] 实施例4

[0134] 将多层片材样品切割成至少一个尺寸＜6mm的片。将250g多层碎片和750g三乙二醇双(2-乙基己酸酯)(3-GEH)加入到2L带搅拌器的装置中。在加入固体之前将液体搅拌至65℃，加入后将其在55℃下保持搅拌2小时。将浆料批料转移至具有1mm开口的布氏漏斗中用于固-液分离。向664g滤液中加入33g的25％乙酸钾水溶液并搅拌，然后冷却并离心。离心后，获得3-GEH浓缩物作为液相，获得的沉淀物是水、3-GEH和芯层PVB的混合物。在大气压下，在带夹套和搅拌的不锈钢罐中，将光油沉淀物加热到T～130℃。将其保持24小时直到温度进一步升高(表明所有水被除去)，之后使混合物冷却以获得光油。

[0135] 实施例5

[0136] 回收到产品1中的光油

[0137] 将16.1磅光油与约87.6磅原始PVB树脂、6.2磅多层PVB薄片、20.5磅三乙二醇双(2-乙基己酸酯)共混。在将整个混合物排入用于PVB片材挤出的挤出机之前，在间歇式混合机中将其混合。

[0138] 实施例6

[0139] 回收到产品2中的光油：

[0140] 将16.1磅光油与87.6磅PVB树脂、12.7磅多层PVB薄片、3.2磅碳酸钙、20.5磅三乙二醇双(2-乙基己酸酯)共混。在将整个混合物排入用于PVB片材挤出的挤出机之前，在间歇式混合机中将其混合。

[0141] 实施例7

[0142] 回收到产品3中的光油：

[0143] 将15.0磅光油与100磅PVB芯树脂、60磅三乙二醇双(2-乙基己酸酯)共混。在将整个混合物排入用于PVB片材共挤出的挤出机之前，在间歇式混合机中将其混合，以制备多层PVB产品。

[0144] 表2.在层合体中测量的产品1和产品2的合用性数据

[0145]

	透过率(%)	黄度指数	雾度(%)	剥离强度(N/cm)
产品 1 参比	88.71	-0.38	0.24	50.2
产品 1	88.33	0.16	0.30	28

[0146]

产品 2 参比	64.00	5.36	N.A.	56.7
产品 2	64.15	6.34	N.A.	46.3
产品 3 参比	88.96	-0.18	0.19	31.3
产品 3	89.20	-0.36	0.31	32.6