

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 699

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100324.9

(22)

Anmeldetag: 07.07.78

(51)

Int. Cl.²: C 08 F 8/28, C 08 F 116/38

(30)

Priorität: 20.07.77 DE 2732717

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL SE

(71)

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72)

Erfinder: Hermann, Hans Dieter, Dr.
Am Dachsbad 7
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

(72)

Erfinder: Ebigt, Joachim, Dr.
Frauenlobstrasse 76a
D-6000 Frankfurt/Main(DE)

(72)

Erfinder: Hutten, Ulrich Martin, Dr.
Philipp-Kremer-Strasse 17
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral mit verbesserten Eigenschaften.

(57)

Die Herstellung von Polyvinylbutyral erfolgt üblicherweise durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit n-Butyraldehyd, und zwar entweder in einem organischen Lösemittel oder auch in Wasser. Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann erreicht werden, daß Polyvinylbutyral grobkörnig oder feinteilig anfällt. Die Gewinnung von Polyvinylbutyral mit verbesserten Eigenschaften ist möglich durch Verwendung von Polyvinylbutyral mit einem Gehalt von 17 bis 24 Gewichtsprozent Vinylalkoholeinheiten als Ausgangsmaterial für eine Nachbehandlung in Gegenwart einer emulgierend wirkenden organischen Sulfonsäure. Das erhaltene Polyvinylbutyral eignet sich insbesondere zur Herstellung von Verbundfolien.

EP 0 000 699 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 77/F 140

Dr. EG/K

Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral mit
verbesserten Eigenschaften

Es ist bekannt, Polyvinylbutyral durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit n-Butyraldehyd herzustellen. Nach einem der technisch gebräuchlichen Verfahren wird Polyvinylalkohol in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Äthanol, dispergiert und in Gegenwart von 5 Säure mit Butyraldehyd umgesetzt. Es resultiert eine Lösung von hochwertigem Polyvinylbutyral. Nachteile dieses Verfahrens sind die aufwendige Isolierung des Polymeren aus der Lösung und die Rückgewinnung des Lösungsmittels. 10

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Polyvinylalkohol in wäßriger Lösung zu Polyvinylbutyral umzusetzen, wobei das Polymere aus der Lösung ausfällt und durch Filtrieren abgetrennt werden kann. Die Schwierigkeiten dieses 15 Verfahrens liegen in der Herstellung eines gut filtrierbaren Polymerkorns mit hoher Einheitlichkeit. Bekannt ist beispielsweise, wässrige Polyvinylalkohollösung bei 50° bis 100°C mit Butyraldehyd in Gegenwart von Säure umzu- 20 setzen, wobei man nach dem Inangsetzen der Reaktion 0,04 bis 0,2 % Emulgator zugibt (vgl. deutsche Patentschrift 1 247 663). Trotz Anwendung intensiver mechanischer Bewegung des Reaktionsgemisches ist das Polymere

verhältnismäßig grobkörnig und uneinheitlich, so daß die folgende Verarbeitung, beispielsweise in Gegenwart von Weichmachern zu Folien, Schwierigkeiten bereitet.

- 5 Ferner ist bekannt, die Acetalisierung bei Temperaturen unter 20°C zu beginnen (vgl. deutsche Patentschrift 904 592). Dabei fällt nach einiger Zeit das Polymere feinteilig aus. Im weiteren Verlauf kann die Reaktion durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden, ohne daß
- 10 sich dabei die gute Filtrierbarkeit und die hohe Einheitlichkeit des Polymeren ändern. Unbefriedigend sind jedoch verschiedene für die Verarbeitung des Polymeren wichtige Eigenschaften, z.B. Festigkeit und Klebrigkeit.
- 15 Schließlich ist noch ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen bekannt, bei dem ein Polyvinylalkohol mit einem Aldehyd in wässriger Phase in Anwesenheit eines sauren Katalysators kondensiert wird (vgl. deutsche Offenlegungsschrift 2 365 005). Dabei wird das Reaktions-
- 20 gemisch bei einer Temperatur von höchstens 20°C gehalten, damit das Reaktionsprodukt ausfällt, und anschließend wird die Reaktion bei einer Temperatur von mindestens 30°C weitergeführt.
- 25 Die genannten Verfahren haben miteinander gemeinsam, daß die Reaktion abgebrochen wird, wenn der gewünschte Acetalisierungsgrad erreicht ist. Dabei wird häufig auch in Kauf genommen, daß das Acetalisierungsgleichgewicht noch nicht erreicht ist, d.h., man arbeitet mit einem Überschuß an
- 30 Butyraldehyd und bricht die Reaktion vor Erreichen des Acetalisierungsgleichgewichts ab.

Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral mit verbesserten Eigenschaften und

35 ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyvinylbutyral mit einer Viskosität von 10 bis 200 cp (gemessen nach DIN 53015 an einer 5-gewichtsprozentigen Lösung in Äthanol



bei 23°C) und einem Gehalt von 17 bis 24 Gewichtsprozent Vinylalkoholeinheiten in wäßriger Phase bei 50 bis 70°C in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyvinylbutyral, einer emulgierend wirkenden organischen Sulfonsäure mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen 0,5 bis 10 Stunden unter an sich bekannten Acetalisierungsbedingungen nachbehandelt und dann in üblicher Weise abgetrennt wird.

- 10 Das erfindungsgemäß erhaltene Polyvinylbutyral ist durch erheblich erhöhte Festigkeit und Steifigkeit ausgezeichnet und zeigt gleichzeitig eine verringerte Löslichkeit.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommt es grundsätzlich nicht darauf an, nach welchem Verfahren das eingesetzte Polyvinylbutyral hergestellt worden ist. Da die Nachbehandlung aber in wäßriger Phase erfolgt, ist es vorteilhaft, Polyvinylbutyrale zu verwenden, die ebenfalls in wäßriger Phase hergestellt wurden. Hierbei ist es besonders zweckmäßig, an die Acetalisierung sofort ohne Unterbrechung die Nachbehandlung anzuschließen, so daß Acetalisierung und Nachbehandlung in einem einzigen Arbeitsgang ohne Abtrennung der Acetalisierungsflotte durchgeführt werden und anschließend das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abgetrennt wird. Selbstverständlich kann aber auch trockenes Polyvinylbutyralpulver der erfindungsgemäßen Nachbehandlung unterworfen werden.

Besonders vorteilhaft ist die Nachbehandlung eines in wäßriger Phase hergestellten Polyvinylbutyrals, bei dessen Herstellung die Reaktionstemperatur bis zum Ablauf der Acetalisierung unter 20°C gelegen hat. In diesem Fall wird das Polyvinylbutyral nämlich in einer Korngröße (Partikeldurchmesser) gewonnen, die zu über 90 % unter 1 Millimeter, größtenteils sogar unter 0,5 Millimeter liegt und die deshalb für die Nachbehandlung besonders

geeignet ist. Bei gröberen Polyvinylbutyralen empfiehlt sich das Mahlen auf die angegebene Korngröße vor der Nachbehandlung.

- 5 Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hängt nur wenig vom Molekulargewicht des eingesetzten Polyvinylbutyrals ab. Man kann daher Polyvinylbutyrale in einem so weiten Molekulargewichtsbereich, wie er für die Praxis interessant ist, der erfindungsgemäßen Nachbehandlung
- 10 unterziehen. In diesem Bereich liegen im allgemeinen Polyvinylbutyrale mit einer Viskosität von 10 bis 200 cp, vorzugsweise von 50 bis 100 cp (gemessen nach DIN 53015 an einer 5-gewichtsprozentigen Lösung in Äthanol bei 23°C).

15

- Von besonderer Bedeutung für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nun aber die chemische Zusammensetzung des Polyvinylbutyrals. Grundsätzlich lassen sich die mechanischen Eigenschaften leichter in Polyvinylbutyralen
- 20 mit einem hohen Gehalt an Vinylalkoholeinheiten verbessern als bei einem niedrigen Gehalt an Vinylalkoholeinheiten. Liegt der Anteil an Vinylalkoholeinheiten unter 17 Gewichtsprozent, so kann eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nicht mehr beobachtet werden.
- 25 Liegt jedoch der Anteil über 24 Gewichtsprozent, so erhält man durch die Nachbehandlung ein Polyvinylbutyral, welches sich nicht mehr ausreichend verarbeiten läßt. Deshalb wird ein Gehalt von 17 bis 24 Gewichtsprozent Vinylalkoholeinheiten, vorzugsweise ein Gehalt von 18 bis
- 30 23 Gewichtsprozent Vinylalkoholeinheiten, verwendet.

35

Die mechanischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes werden auch stark durch die bei der Nachbehandlung angewendete Temperatur beeinflusst. Temperaturen unter 50°C sind nicht zu empfehlen, weil die Reaktion dann zu lange dauert. Oberhalb 65°C, bei hochmolekularen Polyvinylbutyralen oberhalb 70°C, neigt das Polymere zur Vergrößerung der

Kornbeschaffenheit und zur Klumpenbildung. Deshalb wird im allgemeinen bei 50 bis 70°C, vorzugsweise bei 50 bis 65°C gearbeitet.

- 5 Die Dauer der Nachbehandlung beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 7 Stunden.

- Eine besonders wichtige Voraussetzung für die Eigenschafts-
10 verbesserung des Polyvinylbutyrals durch die erfindungs-
gemäße Nachbehandlung ist die Anwesenheit von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyvinylbutyral, einer emulgierend wirkenden organischen Sulfonsäure mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen.
15 Geeignet sind hierfür Alkyl- und Alkylarylsulfonsäuren, beispielsweise Dodecylbenzolsulfonsäure oder Hexadecan-sulfonsäure. Es ist auch möglich, Gemische dieser Säure zu verwenden. Der aliphatische Rest der Sulfonsäuren kann dabei verzweigt und der aromatische Rest kann auch durch
20 eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein.

- Die Nachbehandlung findet im übrigen in wässriger Phase unter üblichen Acetalisierungsbedingungen statt, wobei 1 bis 100 Gewichtsteile Wasser pro Gewichtsteil Poly-
25 meres und etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent einer anorga-nischen Säure, bezogen auf die wäßrige Phase, eingesetzt werden. Hierbei wird das Reaktionssystem durch Rühren in Bewegung gehalten. Als anorganische Säure verwendet man vorzugsweise Schwefelsäure oder Salzsäure. Außerdem emp-
30 fiehlt es sich, zur Aufrechterhaltung des bestehenden Acetalisierungsgrades im Polymeren eine der Gleichge-wichtskonzentration ungefähr entsprechende Menge an n-Butyraldehyd zuzusetzen, wofür je nach Reaktionsbedin-gungen 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Poly-
35 mere, ausreichen. Die Konzentration an n-Butyraldehyd ist dabei so zu wählen, daß der Anteil an Vinylalkoholeinheiten auch im nachbehandelten Polymeren zwischen 17 und 24, vorzugsweise zwischen 18 und 23 Gewichtsprozent liegt.

Durch den beschriebenen Zusatz eines Überschusses an anorganischer Säure ist es nicht unbedingt erforderlich, die emulgierend wirkende organische Sulfonsäure als freie Säure einzusetzen. Vielmehr können auch beliebige Salze dieser Sulfonsäuren verwendet werden, aus denen die freie Säure im Reaktionsgemisch entsteht.

Die erfindungsgemäße Nachbehandlung des Polyvinylbutyrals wird durch die Abtrennung des Endproduktes beendet. Dabei wird ebenso vorgegangen, wie es bei der Herstellung von Polyvinylbutyralen aus wässriger Phase bekannt ist. Die Aufarbeitung besteht dabei in der vollständigen Entfernung der Säure aus dem Polymeren, vorzugsweise durch eine intensive Wäsche mit Wasser. Nach bekannten Methoden empfiehlt es sich, vor der anschließenden Trocknung eine geringe Menge Alkali auf das Polymere aufzubringen, so daß beispielsweise zur Neutralisierung von 100 Gramm Polyvinylbutyral 5 bis 100 Milliliter 0,01 normale HCl-Lösung erforderlich sind.

Es ist ein besonderer Vorteil des Verfahrens, daß man durch Variation der verschiedenen Verfahrensmerkmale die Eigenschaften des Endproduktes graduell und reproduzierbar beeinflussen kann. Das ist besonders wichtig, weil die als Ausgangsprodukt eingesetzten Polyvinylbutyrale sich in Abhängigkeit von ihren Herstellungsbedingungen strukturell unterscheiden können. Polyvinylbutyrale, die z.B. bei tiefer Temperatur hergestellt wurden, sind in der Regel mehr statistisch aufgebaut als Polyvinylbutyrale, die bei höheren Temperaturen erhalten wurden. Aus ersteren kann so durch eine intensive Nachbehandlung ein Endprodukt gleicher Qualität erhalten werden wie aus letzteren, die durch die Bedingungen der Nachbehandlung nicht so stark verändert werden.

35

In welcher Weise durch Veränderung von Verfahrensparametern die Eigenschaften des Polyvinylbutyrals während der erfin-

5 dungsgemäßen Nachbehandlung beeinflußt werden, kann auf einfache Weise z.B. durch die Bestimmung der Viskosität einer 5-prozentigen äthanolischen Lösung bei 23°C nach DIN 53015 und die Verfolgung der Viskositätsänderung bei dieser Temperatur festgestellt werden.

10 Hierzu wird das Polyvinylbutyral bei 70°C gelöst. Anschließend wird die Lösung innerhalb von 5 Minuten auf die Meßtemperatur abgekühlt und sofort die Viskosität bestimmt. In bestimmten Zeitabständen, z.B. jeweils nach einer Stunde, nach einem Tag und/oder nach einer Woche; wird die Viskosität bei 23°C erneut ermittelt. Nicht nachbehandelte Polymere mit einem Anteil an Vinylalkoholeinheiten unter 23 Gewichtsprozent ändern ihre Viskosität bei dieser Behandlung praktisch nicht. Polyvinylbutyrale, die nur kurze Zeit nachbehandelt wurden, verdicken in Lösung nur wenig, während Polyvinylbutyrale nach mehrstündiger Nachbehandlung unter verschärften Bedingungen, z.B. bei Temperaturen oberhalb 65°C und in Gegenwart von 20 mehr als 0,2 Gewichtsprozent Alkansulfonsäure, schon innerhalb einer Stunde in Lösung gelieren können.

25 Die Eigenschaftsveränderungen des Polyvinylbutyrals können aber prinzipiell auch durch Messung aller anderen Eigenschaften verfolgt werden, die sich durch die Nachbehandlung ändern.

30 Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielten Eigenschaftsänderungen des Polyvinylbutyrals sind sehr auffällig. Insbesondere werden die Festigkeit und die Steifigkeit des Polymeren erheblich erhöht. Weich gemachte Folien, die aus dem erfindungsgemäß behandelten Polyvinylbutyral hergestellt werden, zeigen gegenüber bekannten Polyvinylbutyralfolien eine wesentlich erhöhte Steifigkeit, eine 35 erheblich erhöhte Festigkeit bei definierter Dehnung und eine erhöhte Reißfestigkeit bei nur wenig erniedrigter Reißdehnung. Bei Temperaturen unter 100°C neigen die aus



dem erfindungsgemäß hergestellten Polyvinylbutyral angefertigte Folien wesentlich weniger zum Fließen, was ihre Verwendung als Verbundfolien für Sicherheitsglas erleichtert. Außerdem wird durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung überraschenderweise auch die unerwünschte Klebrigkeit der Polyvinylbutyralfolien stark herabgesetzt. Bei Verwendung von Polyvinylbutyral mit einer hierfür geeigneten Molekulargewichtsverteilung wird gleichzeitig die Fließfähigkeit und die Verarbeitbarkeit gegenüber bekanntem Polyvinylbutyral in keiner Weise beeinträchtigt. Trotz der durch die Nachbehandlung hervorgerufenen geringeren Löslichkeit des Polyvinylbutyrals in einigen Lösungsmitteln ist es zusammen mit üblichen Weichmachern hervorragend verträglich und ergibt Folien mit hoher Klarheit.

Die Verarbeitung des durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung erhaltenen Polyvinylbutyrals zu Verbundfolien erfolgt in üblicher Weise. Da die Fließfähigkeit in der weichmacherhaltigen Schmelze durch die Nachbehandlung verringert wird, empfiehlt es sich, Polymere mit einem Molekulargewicht - ausgedrückt durch die Viskosität in 5-prozentiger äthanolischer Lösung bei 23°C nach DIN 53015 - einzusetzen, das im allgemeinen niedriger liegt als bei den üblicherweise zu diesem Zweck verwendeten Polyvinylbutyralen. Zur weiteren Verbesserung der Fließfähigkeit können auch Polyvinylbutyrale mit niedrigerem Molekulargewicht zugesetzt werden. Schließlich kann die Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäß hergestellten Polyvinylbutyrals auch durch Variation des zugesetzten Weichmachers beeinflusst werden.

Die Menge des zuzusetzenden Weichmachers beträgt im allgemeinen 20 bis 60 Gewichtsteile, insbesondere 30 bis 50 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Polyvinylbutyral. Als Weichmacher dienen die üblicherweise verwendeten Verbindungen, z.B. Ester von mehrwertigen Alkoholen oder von

mehrwertigen Säuren. Beispielsweise sind Ester des Tri-
äthylenglykols mit aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis
10 Kohlenstoffatomen wie insbesondere 2-Äthylbuttersäure,
Glycerinmonooleat, Dibutylsebacat, Di(ß-butoxymethyl)-
5 adipat, Dioctylphthalat und Tricresylphosphat geeignet.
Diese Weichmacher können einzeln oder in Gemischen ver-
wendet werden.

7 Ferner können Substanzen zugesetzt werden, die die Mischung
10 gegen Abbau stabilisieren, z.B. geringe Mengen an Alkali
oder an alkalisch reagierenden Salzen, ferner Oxidations-
stabilisatoren wie die in 2-, 4-, und/oder 6-Stellung
substituierten Phenole, Bisphenole oder Terpenphenole.

15 Schließlich können die Mischungen noch Zusätze enthalten,
die die Haftung der Folien aneinander oder an Glas be-
einflussen, z.B. Salze von Carbonsäuren, Fluoride, Lecithin
oder Alkylenharnstoffe.

20 Sowohl die genannten Stabilisatoren als auch die Zusätze
zum Beeinflussen der Haftung werden üblicherweise in
Mengen von 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf
die Gesamtmischung, zugesetzt. Polyvinylbutyral, Weich-
macher und gegebenenfalls Zusätze werden in bekannter
25 Weise durch Zusammenrühren bei Normaltemperatur und
gegebenenfalls Stehenlassen der Mischung oder durch Ver-
kneten oder Verwalzen bei erhöhter Temperatur oder auch
unmittelbar bei der Verarbeitung auf dem Kalandrier oder
im Extruder gemischt.

30

Die Herstellung von Glasverbunden aus Verbundfolien, die
erfindungsgemäß behandeltes Polyvinylbutyral enthalten,
kann nach den üblichen Methoden, beispielsweise durch
Verpressen zwischen 2 Glasscheiben bei 120 bis 160°C und
35 5 bis 20 bar erfolgen. Von Vorteil ist bei der Herstel-
lung der Verbunde aus erfindungsgemäß hergestelltem Poly-
vinylbutyral vor allem die geringe Klebrigkeit und die bei

Temperaturen unter 100°C verringerte Fließfähigkeit der Folien, was vor allem das Einlegen der Folien zwischen gewölbte Glasscheiben erleichtert und auch zur Verminderung von Lufteinschlüssen im Verbund beiträgt.

5

Darüberhinaus eignen sich die so hergestellten Polyvinylbutyrale auch für alle anderen Anwendungen des Polyvinylbutyrals, beispielsweise als Zusatz zu Lacken und Grundierungen.

Beispiel 1

270 g eines Polyvinylbutyrals, dessen Teilchengröße zu 94 % unter 0,5 mm lag und das einen Gehalt an Vinylalkoholeinheiten von 20,0 Gewichtsprozent sowie in 5-prozentiger äthanolischer Lösung bei 23°C eine Viskosität von 68 cp hatte, wurden in 2530 g Wasser, 1 g n-Butyraldehyd, 0,28 g Hexadecansulfonsäure und 170 ml konzentrierter Salzsäure fünf Stunden bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Polymere abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, mit 2 l Wasser und 7 g 10-prozentiger Natronlauge eine Stunde bei 60°C gerührt, abgesaugt und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Anschließend wurde das Polymere mit 29 Gewichtsprozent Triäthylenglycol-bis(2-äthylbuttersäureester) vermischt und bei 170°C extrudiert. Von dem Extrudat wurden 0,8 mm starke Folien gepresst. Die folgende Tabelle zeigt verschiedene Eigenschaften dieser Folien im Vergleich zu Folien aus dem unbehandelten Ausgangspolymeren.

20	Polymeres	Anteil an Vinylalkoholeinheiten (Gew.-%)	Schmelzindex		Reißfestigkeit*** (N/cm ²)	Reißdehnung***	Festigkeit bei 100 % Dehnung*** (N/cm ²)
			$i_{10} 150^{\circ}\text{C}^*/i_{20} 60^{\circ}\text{C}^{**}$				
			(g/10 min) / (mg/h)				
25	unbehandelt (Vergleich)	20,0	4,62	/ 134	2250	325	160
	behandelt	20,4	0,82	/ 0	2750	300	450

- * Bestimmung nach DIN 53735 bei 150°C unter 10 kg Last
- 30 ** Bestimmung des Ausstosses in mg/h bei 60°C unter 21,6 kg Last, Apparatur wie bei $i_{10} 150^{\circ}\text{C}$
- *** Bestimmung nach DIN 53455 nach Klimatisierung bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte, Zuggeschwindigkeit 20 cm/min, Einspannlänge 50 mm, Breite der Mess-
- 35 Streifen 15 mm.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein feinteiliges Polyvinylbutyral mit einem Anteil an Vinylalkoholeinheiten von 19,5 Gewichtsprozent und einer Viskosität der 5-prozentigen Lösung bei 23°C von 64 cp in der 10fachen Menge Wasser 3 Stunden bei 62°C gerührt. Hierbei enthielt die wässrige Phase 2 % Schwefelsäure und 0,1 % n-Butyraldehyd. Außerdem wurden dem Ansatz 0,2 % (bezogen auf das Polymere) eines Natriumsalzes von C₁₃-C₁₈-Alkansulfonsäuren zugesetzt. Nach dieser Behandlung wurde das Polymere wie in Beispiel 1 angegeben aufgearbeitet und zu einer weichmacherhaltigen Folie extrudiert. Die Eigenschaftsänderungen des Polymeren sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

15	Polymeres	Anteil an Vinylalkoholeinheiten (Gew.-%)	Schmelzindex i ₁₀ 150°C / i ₂₀ 60°C (g/10 min) / (mg/h)	Reißfestigkeit* (N/cm ²)	Blocken** (sec)
20	unbehandelt (Vergleich)	19,5	7,15 / 175	1900	7000
	behandelt	20,7	2,00 / 0	2800	1200

* s. Beispiel 1

25 ** Die Bestimmung der Folienklebrikeit, in der Tabelle als Blocken bezeichnet, wurde wie folgt vorgenommen:
Folienstreifen von 15 x 100 mm mit definiert aufgerauhter Oberfläche wurden nach Klimatisierung bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte auf 5 cm Länge aufeinander gelegt und 16 Stunden mit 1N/cm² belastet. Anschließend wurden die Streifen im Normklima aufgehängt und mit einem 200-g-Gewicht auseinander gezogen. Es wurde die Zeit in Sekunden ermittelt, bis sich die Folienstreifen voneinander gelöst hatten.

30

Von den aus dem nachbehandelten Polymeren hergestellten Folien konnten nach bekannten Methoden Glasverbunde mit hoher Schlagfestigkeit und hervorragender Transparenz hergestellt werden.

5

Beispiel 3

Jeweils 100 Teile eines Polyvinylbutyrals mit einem Anteil von Teilchen unter 1 mm Durchmesser von 93 % und mit einem
10 Gehalt an Vinylalkoholeinheiten von 21,5 Gew.-% wurden in 900 Teilen 2,5-prozentiger Salzsäure, 2 Teilen n-Butyraldehyd und 0,2 Teilen Dodecylbenzolsulfonsäure jeweils 6 Stunden lang bei den in der Tabelle angegebenen Temperaturen gerührt und anschließend wie in Beispiel 1
15 angegeben aufgearbeitet.

Von den Polymeren, deren Kornbeschaffenheit unverändert geblieben war, wurden jeweils 5-prozentige Lösungen in Äthanol bei 70°C hergestellt. Nach Abkühlen auf 23°C wurde die Viskosität der Lösungen nach DIN 53015 bestimmt.
20 Die Ergebnisse sind aus der Tabelle zu ersehen.

Behandlungstemperatur (°C)	Viskosität 5 % in Äthanol bei 23°C (cp)	
	nach 5 min	nach 24 Stunden
25 51	60	66
55	63	72
60	68	98
64	80	174

30 Demgegenüber hatte das unbehandelte Polymere 5 Minuten nach Abkühlen eine Viskosität von 55 cp und 24 Stunden nach Abkühlen von 56 cp.

Beispiel 4

35

Ein Polymeres mit den in folgender Tabelle angegebenen Eigenschaften wurde wie in Beispiel 3 angegeben behandelt,



mit dem Unterschied, daß 0,4 Gewichtsprozent Dodecylbenzolsulfonsäure anwesend waren (bezogen auf das Polymere).

Die Reaktionstemperatur lag bei 65°C. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben.

Polymeres	Anteil an Vinylalkoholeinheiten (Gew.-%)	Viskosität 5 % in Äthanol bei 23°C		Schmelzindex (ohne Weichmacher) $i_{10}^{190^\circ\text{C}}$ (g/10 min.)
		nach 5 min	nach 24 Std. (cp)	
unbehandelt (Vergleich)	22,5	24	24	oberhalb 50*
behandelt	22,7	215	oberhalb 15000	5,2

* nicht genauer messbar

Beispiel 5

20

In bekannter Weise wurden 1000 Teile einer 10-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad ca. 1200) in Gegenwart von 65 Teilen konzentrierter Salzsäure bei 15°C mit n-Butyraldehyd umgesetzt. Dabei wurden unter Rühren zunächst 15 Teile Butyraldehyd vorgelegt und anschließend in 10 Minuten weitere 42 Teile Butyraldehyd zugegeben. Das entstehende Polyvinylbutyral fiel dabei feinteilig aus. Nun wurde der Ansatz unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 15°C/Stunde auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur 4 Stunden gehalten. Anschließend wurde der Ansatz geteilt. Eine Hälfte wurde wie in Beispiel 1 angegeben aufgearbeitet (Vergleichsversuch).

30

Die andere Hälfte des Ansatzes wurde mit 0,15 Teilen einer C₁₃-C₁₈-Alkansulfonsäure in 5 Teilen Wasser versetzt und in 10 Minuten auf 62°C erhitzt. Nach jeweils 1,3 und 5 Stunden Reaktion bei 62°C wurden Proben abgenommen, nach

35

7 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Alle Proben und der Rest des Ansatzes wurden wie in Beispiel 1 angegeben aufgearbeitet.

5 Verschiedene Eigenschaften der Polymeren sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.



Reaktionsdauer bei 62°C (Stunden)	Anteil an vinyl- alkohol- einheiten (Gew.-%)	Viskosität 5 % in Äthanol, 23°C		Eigenschaften einer 0,76-mm- Folie (29 % Weichmacher- gehalt*)		
		nach 5 min (cp)	nach 24 Std. (cp)	Schmelz- index i ₁₀ 150°C (g/10 min)	Blocken** (sec)	Dehnung unter** 37N/cm² Last nach 100 min(%)
-(Vergleich)	21,6	54	55	7,21	5000	127
1	21,4	55	59	6,56	1600	41
3	21,2	59	68	2,74	1300	32
5	21,0	70	83	1,26	950	26
7	20,9	83	120	0,52	550	25

* Triäthylenglycol-bis-ester eines C₆ - C₉-Fettsäuregemischs

** s. Beispiel 2

*** Die Messung erfolgte an 15 x 100 mm Folienstreifen, an die ein entsprechendes Gewicht gehängt wurde. Sie demonstriert die Zunahme der Steifigkeit der Folie durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung.

Beispiel 6

Ein nach dem Stand der Technik wie in Beispiel 5 angegeben hergestelltes Polymeres mit einem Anteil an Vinylalkoholeinheiten von 19,7 Gewichtsprozent und einer Korngröße, die zu 96 % unter 0,5 mm lag sowie einer Viskosität der 5-prozentigen äthanolischen Lösung von 81 cp, wurde jeweils in Gegenwart der achtfachen Menge an 1,8-prozentiger Salzsäure und in Gegenwart von 2,5 %, bezogen auf das Polymere, n-Butyraldehyd 7 Stunden bei 55°C gerührt. Dabei wurde in verschiedenen Ansätzen jeweils die in der folgenden Tabelle angegebene Menge Dodecylbenzolsulfonsäure zugegeben. Die Änderung einiger Eigenschaften ist in der Tabelle im Vergleich zu dem unbehandelten Ausgangsprodukt angegeben.

15 Polymeres	Zusatz Dodecylbenzolsulfonsäure (%, bezogen auf Polymer)	Anteil an Vinylalkoholeinheiten (Gew.-%)	Eigenschaften einer 0,76 mm Folie (29 % Weichmachergehalt*)	
			Schmelzindex i ₂₀ 60°C (mg/Std)	Festigkeit bei 100 % Dehnung (Esp.1) (N/cm ²)
20 unbehandelt (Vergleich)	-	19,7	175	150
behandelt	0,05	19,5	10	280
25 behandelt	0,1	19,7	4	320
behandelt	0,3	19,3	0	350

30 * Triäthylenglycol-bis(2-äthylbuttersäureester)

Beispiel 7

In ähnlicher Weise, wie in Beispiel 5 beschrieben, wurden verschiedene Polyvinylbutyrale hergestellt und in einem Arbeitsgang durch das erfindungsgemäße Verfahren nachbehandelt.

Dabei wurden jeweils 1250 Teile einer 8-prozentigen Lösung von Polyvinylalkohol zusammen mit 85 Teilen konzentrierter Salzsäure und 15 Teilen n-Butyraldehyd auf 13°C abgekühlt. Außerdem enthielten die Ansätze 0,3 Teile Octadecansulfonsäure. Nun wurden bei 13°C bei drei verschiedenen Ansätzen 40 Teile, bzw. 44 Teile, bzw. 48 Teile n-Butyraldehyd in 30 Minuten zugetropft. Anschließend wurden die Ansätze in 2 Stunden mit gleichbleibender Geschwindigkeit auf 63°C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Schon beim Erreichen einer Temperatur von 55°C war der gewünschte Bereich des Acetalisierungsgrads erreicht. Bei einem der Ansätze wurde zu diesem Zeitpunkt eine Probe entnommen, die erwartungsgemäß die Eigenschaften eines Polymeren gemäß dem Stand der Technik hatte.

Bei den erfindungsgemäß länger behandelten Polymeren trat dagegen eine Verstärkung der zwischenmolekularen Kräfte ein, wie aus folgender Tabelle zu erkennen ist.

20	Polymeres	Anteil an Vinylalkoholeinheiten (Gew.-%)	Viskosität 5 % in Äthanol 23°C		Eigenschaften einer 0,76-mm-Folie (29 % Weichmachergehalt*)	
			nach 5 min (cp)	nach 24 Std. (cp)	Reißfestigkeit (N/cm ²)	Blocken (sec)
25	1 nachbehandelt	18,9	53	62	2500	1800
	2 nachbehandelt	20,2	61	91	2750	900
	2 Vergleich	19,2	52	52	2100	7500
	3 nachbehandelt	22,2	69	109	2800	420

* Triäthylenglycol-bis(2-äthylbuttersäureester)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral mit verbesserten Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyvinylbutyral mit einer Viskosität von 10 bis 200 cp (gemessen nach DIN 53015 an einer 5-gewichtsprozentigen Lösung in Äthanol bei 23°C) und einem Gehalt von 17 bis 24 Gewichtsprozent Vinylalkoholeinheiten in wäßriger Phase bei 50 bis 70°C in Gegenwart von 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyvinylbutyral, einer emulgierend wirkenden organischen Sulfonsäure mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen 0,5 bis 10 Stunden unter an sich bekannten Acetalisierungsbedingungen nachbehandelt und dann in üblicher Weise abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyvinylbutyral mit einer Viskosität von 50 bis 100 cp (gemessen nach DIN 53015 an einer 5-gewichtsprozentigen Lösung in Äthanol bei 23°C) eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyvinylbutyral mit einem Gehalt an 18 bis 23 Gewichtsprozent Vinylalkoholeinheiten eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylbutyral in wässriger Phase auf 50 bis 65°C erwärmt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylbutyral 1 bis 7 Stunden nachbehandelt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die emulgierend wirkende organische Sulfonsäure in einer Menge von 0,05 bis 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyvinylbutyral, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyvinylbutyral unmittelbar nach seiner
Herstellung ohne Abtrennung von der Acetalisierungs-
flotte im gleichen wässrigen Reaktionsmedium einer
5 Nachbehandlung unterworfen und das Polymere an-
schließend in üblicher Weise abgetrennt wird.
- 8.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0324

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>GB - A - 873 263</u> (SEKISUI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) * Anspruch 1; Seite 2, Zeile 124; Beispiel 1 * --- <u>DE - A - 1 545 141</u> (VEB) * Anspruch; Beispiel 1 * ----	1 1	C 08 F 8/28 C 08 F 116/38
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl. ³)
			C 08 F 8/00 C 08 F 8/28
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund. O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	25-10-1978	PEETERS J.C.J.J.	

