



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 13 747 T2** 2008.01.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 483 318 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 13 747.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/07352**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 719 369.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/078521**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.03.2003**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **25.09.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **09.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.01.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/10** (2006.01)

**C08L 29/14** (2006.01)

**B32B 17/10** (2006.01)

**C08F 8/28** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**363936 P 12.03.2002 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(72) Erfinder:

**WONG, Bert C., Hockessin, DE 19707, US; RYMER,  
Donald L., Little Hocking, OH 45742, US; READ,  
Nolan K., Vienna, WV 26105, US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **STEIFE PVB-LAMINATE MIT REDUZIERTER VERFÄRBUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Diese Anmeldung beansprucht die am 11.3.2002 eingereichte provisorische US-Patentanmeldung 60/363 936.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Plastifizierte Polyvinylbutyral (PVB)-Folien werden bei der Herstellung von geschichteten Strukturen wie z.B. Windschutzscheiben für Kraftfahrzeuge umfassend Automobile, Motorräder, Boote und Flugzeuge; Eigenheime und Gebäude; Schalungen von Schränken und Vitrinen; und anderen Artikeln benutzt, bei denen eine strukturelle Stärke bei Glasfolien wünschenswert ist. Bei vielen Anwendungen ist wünschenswert, dass das Laminat transparent und farblos ist oder zumindest sehr wenig gefärbt ist. Eine unerwünschte oder unbeabsichtigte Farbe in einem Glaslaminat kann das Ergebnis von Verunreinigungen verschiedenster Herkunft sein. In einigen Fällen kann die Farbe in der PVB-Zwischenschicht auftreten. Die Farbe in einer PVB Folie kann aus verschiedenen Quellen im PVB-Harz oder dem Herstellungsverfahren herrühren. Die Farbe kann z.B. von der Unstabilität des PVB-Harzes, Verunreinigungen oder anderen in den PVB-Zusammensetzungen anwesenden Additiven herrühren. Die Farbe in einer PVB-Folie kann sich während der Lagerung des PVBs entwickeln oder von den Verarbeitungsbedingungen denen der Harz unterworfen wird hervorgerufen werden.

**[0003]** In einem konventionellen PVB-Folien-Herstellungsverfahren können Additive hinzugefügt werden, um das PVB davor zu schützen, dass sich eine Verfärbung entwickelt. Beispiele für solche Additive sind Antioxydanten wie Octyphenol und Ultraviolett-Stabilisatoren. Für einige kommerzielle Anwendungen ist gefunden worden, dass Kombinationen von Additiven für zufrieden stellende Ergebnisse erforderlich sind. Konventionelle PVB-Zusammensetzungen können z.B. Tinuvin® P und Tinuvin® 123 zusätzlich zu Tinuvin® 326 enthalten, um eine zufriedenstellende Lichtstabilität in der Folie zu bekommen. Die Verwendung von Kombinationen von Additiven kann zusätzliche Ausgaben und Komplexität beim Herstellungsverfahren mit sich bringen. Insbesondere wenn die Additive geändert werden müssen. Die bei einem chemischen oder Polymerherstellungsverfahren benutzte Änderung der Zusammensetzung kann bisweilen unerwartete Ergebnisse nach sich ziehen. Die unerwarteten Ergebnisse können manchmal unerwünscht sein.

**[0004]** Herkömmliche PVB-Folien umfassen typischerweise einen Weichmacher, um die Flexibilität und Verarbeitbarkeit der PVB-Folien zu verbessern. Je höher die Konzentration des Weichmachers ist, desto größer ist im Allgemeinen die Flexibilität. Es

gibt verschiedene Weichmacher bei der PVB-Herstellung: wie z.B.: Polyethylenglycoldiester wie z.B. Triethylenglycol-di (ethylhexanoat) (3GO) und Tetraethylenglycoldiheptanoat (4G7). Die Plastifizierer kommen typischerweise in Mengen von mehr als 30 pph bezogen auf das Gesamtrockengewicht des Harzes vor. In Abhängigkeit von der Anwendung und anderer Faktoren können stark plastifizierte PVB einen Plastifiziergehalt bis zu 60 ppm aufweisen.

**[0005]** In einigen speziellen Anwendungen kann es jedoch wünschenswert sein, kleine Weichmachermengen hinzuzufügen, um eine steife PVB-Folie zu erhalten. Ein Problem bei der Benutzung von niedrigen Weichmacherkonzentrationen besteht darin, dass die PVB-Zusammensetzung höhere Temperaturen erfordern kann, um den Harz zu extrudieren und/oder die extrudierte Folie zur Benutzung in der Anwendung für die sie bestimmt ist, auszuformen. Wenn jedoch ein herkömmlicher PVB-Harz solchen hohen Temperaturen ausgesetzt wird, kann sich eine Verfärbung in der Folie entwickeln, wodurch sie bei Anwendungen, bei denen Klarheit und hohe Laminattransparenz entscheidend sind, nicht benutzt werden können.

**[0006]** US 5187217 informiert über die Herstellung einer plastifizierten PVB-Zusammensetzung mit einem niedrigen Weichmacheranteil bei dem das Tensid vollständig aus der PVB-Zusammensetzung entfernt worden ist.

**[0007]** Bei der Herstellungstechnik von PVB-Laminat-Artikeln kann es wünschenswert sein, eine steife PVB-Folie durch ein Verfahren herzustellen, wobei die Folie eine niedrige Weichmacherkonzentration und die PVB-Zusammensetzung nach Hochtemperaturbehandlung während der Extrusion oder der Laminierung kein hohes Verfärbungsniveau aufweist.

**[0008]** Es kann ebenfalls wünschenswert sein, die PVB-Folie durch ein Verfahren zu erhalten, bei dem die Verfärbung der Folie durch eine geeignete Auswahl der beim Verfahren benutzten Additive vermindert werden kann.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** In einem Aspekt ist die Erfindung eine plastifizierte PVB-Zusammensetzung bestehend im wesentlichen aus: Polyvinylbutyral (PVB) mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 25; ein in einer begrenzten, auf dem Trockengewicht der Harzzusammensetzung basierenden Menge von weniger als 30 pph Weichmacher oder einer Mischung von Weichmachern; ein Tensid; und wahlweise umfassend entweder (i) eine PVB-Bleichverbindung; oder (ii) ein Antioxydationsmittel und einen UV-Licht-Stabilisator; oder (iii) beides (i) und (ii), worin (i) nur optional ist, wenn das Tensid auch eine Bleichverbindung ist.

**[0010]** In einem anderen Aspekt ist die Erfindung ein Artikel umfassend: eine plastizierte PVB-Folienzwischen-schicht, bei der die PVB-Folie im wesentlichen besteht aus: Polyvinylbutyral mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 25; eine in einer begrenzten, auf dem Trockengewicht der Harzzusammensetzung basierenden Menge von weniger als 30 pph Weichmacher oder einer Mischung von Weichmachern; ein Tensid; und optional umfassend entweder (i) eine PVB-Bleichverbindung, oder (ii) ein Antioxi-dationsmittel und einen UV-Licht-Stabilisator; oder (iii) beides (i) und (ii), wobei die Zwischenschicht nach der Extrusion bei einer Temperatur im Bereich zwischen 225°C und 245°C erhalten worden ist, und wobei die Zwischenschicht einen Gelindex (YID) von weniger als ungefähr 12 hat, wobei (i) nur optional ist, wenn das Tensid auch eine Bleichverbindung ist.

**[0011]** In noch einem anderen Aspekt ist die vorliegende Erfindung ein Laminatartikel, der nützlich ist als: architektonisches Glas; Automobilglas; Zug-glas oder Bootglas, umfassend: eine plastizierte PVB-Folie, die im wesentlichen besteht aus weniger als 30 pph entweder aus 3GO oder Dibutylsebacat als Weichmacher, wobei die PVB-Folie eine Glasüber-gangstemperatur ( $T_g$ ) von mindestens 35°C bis 60°C und einen YID von weniger als 12 aufweist.

**[0012]** In noch einem anderen Aspekt ist die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines PVB-Blattes mit reduzierter Verfärbung, umfassend die folgenden Schritte: (I) Beimischung von Polyvinyl-alkohol, Butyraldehyd, einer Säure oder einer Mi-schung von Säuren, Wasser und einem Tensid (II) Stabilisierung der in Schritt (I) erhaltenen Mischung durch (a) Erhöhung des pH-Werts der Mischung bis mindestens zum pH-Wert 10 (b) Isolierung des Har-zes durch Drainage der Flüssigkeit, (c) Waschen des Harzes mit Wasser mit neutralem pH-Wert; (III) Plas-tifizierung der PVB-Harz-Zusammensetzung mit ei-nem Weichmacher in einer begrenzten Menge von weniger als 30 pph basierend auf dem Trockenge-wicht des PVB-Harzes; (IV) wahlweises Mischen (a) einer PVB-Bleichverbindung und/oder (b) eines Anto-oxidationsmittels und eines UV-Licht-Stabilisators mit der PVB-Harz-Zusammensetzung; und (V) Extrusion der PVB-Zusammensetzung bei einer Temperatur von 225°C bis 245°C, um ein PVB-Blatt zu erhalten, das eine  $T_g$  im Bereich von 35°C bis 60°C und ein YID von weniger als ungefähr 12 hat, worin (a) die PVB-Bleichverbindung optional ist, wenn der Weich-macher auch eine Bleichverbindung ist.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0013]** In einer Ausführungsform ist die vorliegende Erfindung eine plastizierte PVB-Folienzusammenset-zung, die Polyvinylbutyral mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 25, einen Weichmacher in einer Menge von weniger als 30 pph basierend auf dem Trockenge-

wicht des PVB-Harzes und eine PVB-Bleichverbin-dung umfasst.

**[0014]** PVB kann nach bekannten Verfahren herge-stellt werden. Das US-Patent Nr. 3153009 beschreibt z.B. ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von PVB. Das US-Patent Nr. 4696971 beschreibt auch ein Verfahren zur Herstellung von PVB, wobei Natrium-Dioctylsulfosuccinat (DOSS) als Tensid be-nutzt wird. Mit einigen Ausnahmen, die dem Fach-mann geläufig sind, werden die Lehren dieser obigen Referenzen hiermit durch Bezugnahme inkorporiert.

**[0015]** Die PVB-Zusammensetzung der vorliegen-den Erfindung umfasst den Weichmacher in einer be-grenzten Menge, aber mit einer Konzentration von weniger als 30 pph, basierend auf dem Trockenge-wicht des PVB-Harzes. Die vorliegende Erfindung umfasst bevorzugt Weichmacher in einer Menge von 5 bis 30 ppm und bevorzugter in einer Menge zwis-chen 15 und 30 ppm. Noch bevorzugter beläuft sch der Weichmacheranteil auf 18 bis 28 ppm und noch bevorzugter auf 18 bis 22 ppm.

**[0016]** Der Ausdruck Flocke wie er in der vorliegen-den Erfindung benutzt wird, beschreibt eine beson-dere physische Form von PVB-Harzmaterial, das heißt körnig oder teilchenförmig in Bezug auf ei-nen Film oder eine Folie. Die physische Form des Harzes gibt nicht notwendigerweise eine verschiede-ne PVB-Zusammensetzung in der vorliegenden An-meldung an, auch wenn Folien und/oder Filme Addi-tive die als Harzflocken auftreten eingeschlossen sein können.

**[0017]** Weichmacher der vorliegenden Erfindung können aus jeder Zusammensetzung, die herkömm-licherweise bei der Herstellung von plastizierten PVB-Folienzusammensetzungen benutzt wird, aus-gewählt werden. Ein hierbei geeigneter Weichma-cher oder Mischung von Weichmachern kann z.B. aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: Diestern, die aus einer chemischen Reaktion von ali-phatischen Diolen mit Carbonsäuren umfassend Diester von Polyetherdiolen oder Polyetherdiolen er-halten werden; und Ester, die von mehrwertigen Car-bonsäuren und aliphatischen Alkoholen erhalten wer-den. Aus Einfachheitsgründen kann eine Mischung aus Weichmachern hier als „Weichmacher“ bezeich-net werden, wenn die Folienzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung beschrieben werden. Das bedeutet, dass die Singularform des Wortes „Weichmacher“ wie sie hier benutzt wird, die Benut-zung eines Weichmachers oder die Benutzung einer Mischung von zwei oder mehr Weichmachern in ei-ner gegebenen Zusammensetzung umfasst. Die be-absichtigte Benutzung ist einem Fachmann auf dem Gebiet der Erfindung geläufig. Bevorzugte hier zu be-nutzende Weichmacher sind Diester, die aus der Re-aktion von Triethylenglycol oder Tetraethylenglycol

mit aliphatischen Carbonsäuren mit von einem bis 10 Kohlenstoffatomen erhalten werden, und Diester, die aus der Reaktion von Sebacinsäure mit aliphatischen Alkoholen mit von einem bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten werden. Bevorzugter ist der Weichmacher entweder 4G7, 3GO oder Dibutylsebacat (DBS). Noch bevorzugter ist der Weichmacher 3GO.

**[0018]** Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst optional mindestens eine PVB-Bleichzusammensetzung. Die PVB-Zusammensetzung ist nur optional, wenn das Tensid auch eine Bleichzusammensetzung ist. Eine PVB-Bleichverbindung (Bleichverbindung) der vorliegenden Erfindung ist jede beliebige Verbindung, die die Verfärbung einer PVB-Folie in Bezug auf die Verfärbung einer sonst identischen Zusammensetzung die unter Benutzung eines identischen oder ähnlichen Verfahrens mit der Ausnahme behandelt worden ist, dass keine Bleichverbindung vorliegt, reduzieren oder beseitigen kann. Die von der Bleichverbindung gezeigte Bleichaktion ist nicht entscheidend für die vorliegende Erfindung. Eine in der Praxis der vorliegenden Erfindung nützliche Bleichverbindung kann beispielsweise eine Verbindung sein, die die direkt mit den in der PVB-Folienzusammensetzung vorliegenden die Verfärbung ändernden Verbindungen (Farbkörper) reagiert, oder eine Verbindung, die in der Lage ist, eine Verbindung die direkt mit den Farbkörpern reagiert, zu erzeugen. Eine Bleichverbindung kann eine Verbindung sein, die vor Ort eine Zersetzung vornehmen kann, um Zersetzungsprodukte zu erzeugen, die in der Lage sind, mit in einer PVB-Folienzusammensetzung vorhandenen Farbkörpern zu reagieren. Eine Bleichverbindung kann in der Praxis der vorliegenden Erfindung eine Verbindung sein, die die Bildung von Farbkörpern verhindert. Bleichverbindungen der vorliegenden Erfindung umfassen z.B. anorganische Bisulfite wie Natrium- oder Kalium-Bisulfite; anorganische Bisulfite wie Tetramethylammoniumbisulfite; und Verbindungen die in Struktur und Funktion ähnlich sind. Bleichverbindungen umfassen auch Sulfosuccinate wie Dialkylsulfosuccinate. Die vorliegende Erfindung kann z.B. auch DOSS als Bleichverbindung umfassen.

**[0019]** Eine Bleichverbindung der vorliegenden Erfindung kann jede beliebige wirksame begrenzte Menge aufweisen. Eine wirksame Menge im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede beliebige Menge, die die Verfärbung einer PVB-Folie in Bezug auf die Verfärbung einer identischen oder im wesentlichen ähnlichen PVB-Folienzusammensetzung ohne Bleichverbindung reduziert. Eine Verfärbungsmessung kann nach jedem beliebigen herkömmlichen Standardverfahren ausgeführt werden. Alternativ ist eine wirksame Menge bei Abwesenheit von Vergleichsdaten jede beliebige Menge, die die Verfärbung einer PVB-Folie in einen Gelindex (YID) unter 12 oder weniger als 12 YID reduziert. Bevorzugt liegt

der YID unter 10, noch bevorzugter unter 8 und am bevorzugtesten unter 6.

**[0020]** Eine Bleichverbindung kann in einer Menge von 0,01 bis 0,85 pph basierend auf dem Gewicht von bei der Herstellung von PVB benutztem Polyvinylalkohol (PVA) eingeschlossen sein. Bevorzugt liegt die Bleichverbindung in einer Menge zwischen 0,05 und 0,80 pph, bevorzugter in einer Menge zwischen 0,10 und 0,75 pph und am bevorzugtesten in einer Menge zwischen 0,15 und 0,70 pph vor. Während die Verfärbungsreduzierung in einer PVB-Folie eine wichtige Angelegenheit ist, so hängt auch die Menge der eingeschlossenen Bleichverbindung von den Herstellungskosten und den anderen Eigenschaften ab, die durch das Einschließen von Additiven beeinflusst werden kann, ab.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung umfasst ein Tensid. Ein für die Benutzung in dieser Erfindung geeignetes Tensid kann jedes beliebige Tensid sein, das als bekannt bei der Herstellung von Polyvinylbutyral gilt. Für die hierige Benutzung geeignete Tenside umfassen z.B.: Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Ammoniumperfluorocarboxylat mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen; Natriumarylsulfonat; Addukte von chloriniertem Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid, eine teilweise neutralisierte Polymethacrylsäure, Alkylarylsulfonate; Natrium-N-Oleyl-N-Methyl-Taurat; Natriumalkylaryl-polyethersulfonate; Triethanolaminlaurylsulfat; Diethyldicyclohexylammoniumlaurylsulfat; sekundäre Natriumalkylsulfate, sulfatierte Fettsäureester; sulfatierte Arylalkohole. Bevorzugte Tenside umfassen Natriumlaurylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumcocomethyltaurid und Decyl (sulphophenoxy) Benzensulfonsäure-Dinatriumsalz.

**[0022]** Das Tensid kann in jeder beliebigen wirksamen Menge für die besondere Gruppe von ausgeführten Verarbeitungsbedingungen eingeschlossen werden. Das Tensid kann in einer Menge zwischen 0,01 und 0,85 Gewichts-pph, basierend auf dem Gewicht von zur Herstellung von PVB benutztem PVA eingeschlossen sein. Bevorzugt ist das Tensid in einer Menge zwischen 0,10 und 0,80 eingeschlossen. Noch bevorzugter ist das Tensid in einer Menge zwischen 0,15 und 0,75 pph eingeschlossen. Am bevorzugtesten ist das Tensid in einer Menge zwischen 0,15 und 0,70 eingeschlossen.

**[0023]** Das Tensid und die Bleichverbindung können dieselbe Verbindung sein oder können beide Funktionen ausführen. Die Bleichverbindung ist nur optional, wenn das Tensid auch die Funktion einer Bleichverbindung übernehmen kann. Ansonsten wird die Bleichverbindung als wesentlich für die Ausführung der vorliegenden Erfindung angesehen. DOSS kann z.B. für die Ausführung der vorliegenden Erfindung als Tensid benutzt werden. DOSS kann auch

eine Bleichverbindung in der Ausführung der vorliegenden Erfindung sein. Ein einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann DOSS als Tensid und als Bleichverbindung inkorporiert sein. In dieser Ausführungsform ist die Benutzung einer von DOSS verschiedenen Bleichverbindung optional sein.

**[0024]** Antioxidationsmittel können optional in einer PVB-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung während der Folienherstellung inkorporiert werden, um die Oxidation der PVB-Folie und/oder der Komponenten zu verhindern. Bevorzugte Antioxidationsmittel sind üblicherweise bekannt und stehen kommerziell zur Verfügung. Am bevorzugtesten sind bisphenolische Antioxidationsmittel, die überraschenderweise geeigneter zur Herstellung gering verfärbter PVB-Folien sind, insbesondere wenn 3GO als Weichmacher benutzt wird. Bisphenolische Antioxidationsmittel stehen kommerziell zur Verfügung und können kommerziell erhalten werden. Geeignete bisphenolische Antioxidationsmittel umfassen z.B. 2,2'-Ethylidenebis (4,6-di-t-butylphenol); 4,4'-Butylidenebis (2-t-butyl-4-methylphenol); 2,2'-Isobutylidenebis (4,6-dimethylphenol); und 2,2'-Methylidenebis (6-t-butyl-4-methylphenol). Bisphenolische Antioxidationsmittel stehen z.B. kommerziell unter der Marke ANOX<sup>TM</sup> 29, LOWINOX<sup>®</sup> 22M46, LOWINOX<sup>®</sup> 44B25 und LOWINOX<sup>®</sup> 221B46 zur Verfügung.

**[0025]** Ein Antioxidationsmittel kann in jede wirksame begrenzte Menge eingeschlossen werden. Bevorzugt ist das Antioxidationsmittel in einer Menge zwischen 0,01 und 0,6 % basierend auf dem Gesamtgewicht der Folie eingeschlossen sein. Bevorzugter ist das Antioxidationsmittel in einer Menge zwischen 0,03 und 0,3% und am bevorzugtesten in einer Menge zwischen 0,05 und 0,25 % eingeschlossen. Andere Additive sind herkömmlicher Weise als nützlich bekannt und können in eine Folienzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingeschlossen sein. Solche Additive umfassen: Lichtstabilisatoren, insbesondere UV-Lichtstabilisatoren, wie Tinuvin<sup>®</sup> P, Tinuvin<sup>®</sup> 326 und Tinuvin<sup>®</sup> 123. UV-Lichtstabilisatoren können die PVB-Zusammensetzung durch Absorbierung des ultravioletten Lichts und die Verhinderung unerwünschter Effekte durch das UV-Licht auf das PVB stabilisieren. Man kann Haftsteuerwerkstoffe wie Alkali- und Alkalinerdmetallsalze von anorganischen Säuren oder eine Kombination von solchen Salzen hinzufügen. Die Oberflächenspannung steuernde Wirkstoffe wie Trans 290 oder Trans 296, die bei Trans-Chemo zur Verfügung stehen; oder Q2-3183A das bei Dow Chemical zur Verfügung steht, können zur Ausführung der vorliegenden Erfindung benutzt werden. Die Benutzung von Trans<sup>®</sup> 290 und Trans<sup>®</sup> 296 wird bevorzugt.

**[0026]** Ein PVB-Harz der vorliegenden Erfindung kann aus dem Stand der Technik der PVB-Herstellung bekannte Verfahren erhalten werden. Bei der

Ausführung der vorliegenden Erfindung benutzte PVB-Harze können durch Mischen von PVA mit Butyraldehyd in einem wässrigen Medium in Gegenwart von einer Säure oder einer Mischung von Säuren bei einer Temperatur zwischen 5°CX und 100°C hergestellt werden.

**[0027]** Typischerweise kann das Verhältnis von PVA zu Butyraldehyd so gewählt werden, dass PVB eine Resthydroxylfunktionalität, die herkömmlicherweise OH-Zahl genannt wird, aufweist. Die Resthydroxylfunktionalität kann entsprechend den gewünschten Eigenschaften der PVB variieren. Die zur Erlangung der erwünschten OH-Zahl erforderlichen relativen Mengen von Butyraldehyd und PVA sind dem Fachmann aus dem Gebiet der PVB-Herstellung leicht offenbar. Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung kann sich das Resthydroxyl auf zwischen 14 bis 30 belaufen. Bevorzugt liegt die OH-Zahl zwischen 15 und 25. Bevorzugter liegt die OH-Zahl zwischen 15 und 20 und am bevorzugtesten hat der PVB-Harz bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung eine OH-Zahl zwischen 17 und 19. Die OH-Zahl kann nach den Standardverfahren wie ASTM D1396-92 bestimmt werden.

**[0028]** In einer bevorzugten Ausführungsform kann eine wenig verfärbte PVB-Folie durch ein Verfahren erhalten werden, das die folgenden Schritte umfasst: (I) Beimischung von Polyvinylalkohol, Butyraldehyd, einer Säure oder einer Mischung von Säuren, Wasser und einem Tensid (II) Stabilisierung der in Schritt (I) erhaltenen Mischung durch (a) Erhöhung des pH-Werts der Mischung bis mindestens zum pH-Wert 10 (b) Isolierung des Harzes durch Drainage der Flüssigkeit, (c) Waschen des Harzes mit Wasser mit neutralem pH-Wert; (III) Plastifizierung der PVB-Harz-Zusammensetzung mit einem Weichmacher in einer begrenzten Menge von weniger als 30 pph basierend auf dem Trockengewicht des PVB-Harzes; (IV) wahlweises Mischen (a) einer PVB-Bleichverbindung und/oder (b) eines Antioxidationsmittels und eines UV-Licht-Stabilisators mit der PVB-Harz-Zusammensetzung; und (V) Extrusion der PVB-Zusammensetzung bei einer Temperatur von 225°C bis 245°C, um ein PVB-Blatt zu erhalten, das eine T<sub>g</sub> im Bereich von 35°C bis 60°C und ein YID von weniger als ungefähr 12 hat, worin (a) die PVB-Bleichverbindung optional ist, wenn der Weichmacher auch eine Bleichverbindung ist.

**[0029]** Die hier beschriebenen Verfahrensschritte können mit verschiedener Reihenfolge ausgeführt werden. Wenn es z.B. erforderlich ist, den Schritt (I) vor dem Schritt (II) auszuführen, so ist es zur Erreichung einer wenig verfärbten Folie der vorliegenden Erfindung nicht wichtig, dass der Schritt (III) oder der Schritt (IV) in einer bestimmten Reihenfolge ausgeführt werden. Es kann jedoch bevorzugt werden, diese Schritte gerade vor oder gleichzeitig mit dem

Schritt (V) auszuführen. Die Reihenfolge der Addition der Komponenten ist bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung auch nicht entscheidend, obgleich ein Fachmann erkennt, dass es andere Vorteile gibt, das Verfahren in einer konsistenten und geordneten Weise auszuführen. Der Weichmacher kann z.B. entweder vor oder während der Extrusion der PVB-Zusammensetzung, wie es in US 5866075 beschrieben ist, mit dem PVB gemischt werden.

**[0030]** Der Weichmacher kann in jeder beliebigen gewünschten Menge hinzugefügt werden, um eine plastizierte PVB-Zusammensetzung zu erhalten. Um eine steife PVB-Folie in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zu erhalten, wird der Weichmacher in einer Menge von weniger als 30 pph basierend auf dem Gesamttrockengewicht des Harzes hinzugefügt. Das „Trockengewicht“ wie es hier benutzt wird, bezeichnet das Gewicht des Harzes nachdem das Wasser daraus entfernt worden ist.

**[0031]** Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) einer PVB-Folie hängt teilweise von der Konzentration des in der Zusammensetzung enthaltenen Weichmachers ab. Eine zur Ausführung der vorliegenden Erfindung nützliche PVB-Folie hat eine mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse ASTM D4065 (DMA) gemessenen  $T_g$  zwischen 35°C und 60°C wobei der Tangen Delta (Phasenverschiebung bei 1Hz-Daten als Indikator benutzt werden. Bevorzugt liegt die  $T_g$  zwischen 40°C und 57°C, bevorzugter zwischen 45°C und 57°C und am bevorzugtesten zwischen 50°C und 55°C.

**[0032]** In einer der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann eine steife PVB-Folie erhalten werden, bei der eine niedrige Verfärbung und eine geringe Konzentration des Weichmachers zu finden ist. Für Folien die geringe Weichmacherkonzentration aufweisen, kann es erforderlich sein, die Folie bei einer höheren Konzentration zu extrudieren, wenn höhere Mengen von Weichmacher benutzt werden. Der mit von 5 bis 30 pph Weichmacher plastizierte PVB-Harz kann z.B. bei einer Temperatur zwischen 225°C und 245°C extrudiert werden. Bevorzugt kann der Harz bei einer Temperatur zwischen 227°C und 245°C extrudiert werden. Bevorzugter kann der Harz bei einer Temperatur zwischen 228°C und 242°C, und am bevorzugtesten zwischen 230°C und 240°C extrudiert werden.

**[0033]** Eine für die Ziele dieser Erfindung geeignete PVB-Folie niedriger Verfärbung kann durch ein Verfahren erhalten werden, das folgende Schritte umfasst: (1) isolierende PVB-Flocken aus einer oben in diesem Text beschriebenen Reaktionsmischung PVA/Butyraldehyd; (2) optionales Beimischen eines Antioxidationsmittels und eines UV-Licht-Stabilisators zum Weichmacher, um eine Weichmacher/Additiv-Mischung (Weichmacher-Mischung) zu erhalten;

und (3) Koextrudierung von Flocken, Weichmacher, Antioxidationsmittel und UV-Lichtstabilisatoren, oder alternative Koextrudierung der Flocken- und Weichmachermischung mit einem Speiseverhältnis der Weichmachermischung zu Flockentrockenmasse von 5:100 (Gewicht : Gewicht) bis 30:100 (Gewicht : Gewicht) bei einer Temperatur zwischen 225°C bis 245°C, um eine schwach verfärbte PVB-Folie mit einem YID von weniger als ungefähr 12 zu erhalten. Es ist vorzuziehen, vor der Extrusion der Folie Antioxidationsmittel/UV-Lichtstabilisator mit dem Weichmacher zu mischen.

**[0034]** In noch einer anderen Ausführungsform kann ein laminierter Artikel aus einer PVB-Folie der vorliegenden Erfindung erhalten werden. Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur Herstellung von Glas/PVB-Laminaten gut bekannt und ein Fachmann ist in der Lage, ein Laminat aus der vorliegenden beanspruchten PVB-Folie zu konstruieren. Man kann einen, Glas/PVB-Laminat-Artikel, wie er in der vorliegenden Erfindung beansprucht wird, z.B. dadurch erhalten, indem die Oberflächchen von PVB und Glass in Kontakt gebracht werden, wobei die Flächen bei Raumtemperatur gegeneinander gepresst werden und dann die Luft aus der Laminatstruktur in einem Autoklaven entfernt wird. Die Oberfläche der PVB-Folie kann aufgeraut werden, um das Entfernen der Luft aus dem Laminat zu vereinfachen. Es sind andere Prozeduren, bekannt und werden auf geläufige Weise benutzt. Während PVB-/Glaslamine hierin beschrieben werden, kann PVB als Zwischenschicht zur Laminierung mit anderen Materialien wie z.B. Polyester oder ionomerische Folien benutzt werden.

**[0035]** Lamine der vorliegenden Erfindung können nützlicher Weise in verschiedenen Anwendungen zum Schutz in architektonischen Anwendungen, und/oder in Kraftfahrzeugen wie Automobilen, Booten und Zügen nützlich sein. Architektonische Anwendungen für die steifen PVB-Lamine umfassen, sind aber nicht begrenzt auf: Externe Anwendungen wie Außenfenster von Gebäuden, Außentüren, Trennwände; interne Anwendungen wie Bürofenster, Bürotüren, Glastrennwände, Tischplatten, Einbauplatten, Schranktüren, Schutzabdeckungen für Tische, Raumteiler, Bilderrahmenglas, Vitrinen, Schaukästen, und ähnliches. In Kraftfahrzeugen umfasst die Benutzung von Laminaten der vorliegenden Erfindung, ist aber nicht begrenzt auf Windschutzscheiben, Scheinwerferabdeckungen, Glasteile wie Transparentdach, Schiebedach und/oder Seitenfenster; Innentüren; Trennwände; Schranktüren; und ähnliches. Transparenz und Klarheit sind wichtige Gesichtspunkte bei Anwendungen wie diesen. Durchsichtigkeit und Klarheit sind wichtige Berücksichtigungen in solchen Anwendungen. Ebenso wichtig ist der durch die Zwischenschicht ermöglichte Schutz gegen Splittern und abgestoßene Glassteilchen für den Fall un-

beabsichtigter und beabsichtigter Stöße gegen das Glaslaminat.

Hydroxylzahl: ASTM D 1396-92.

Foliengelindex (YID):

**[0036]** Lamine der vorliegenden Erfindung können ein Additiv umfassen, um die Übertragung von UV-Licht durch das Laminat zu blockieren. Das Additiv ist bevorzugt dasselbe Additiv wie der UV-Licht-Stabilisator. UV-Licht wird bevorzugt vom Laminat absorbiert, so dass weniger als 10% UV-Licht durch das Laminat übertragen werden. Bevorzugt werden weniger als 8 % UV-Licht durch das Laminat übertragen, bevorzugter werden weniger als 6 % UV-Licht durch das Laminat übertragen und am bevorzugtesten werden weniger als 3 % UV-Licht durch das Laminat übertragen.

**[0037]** PVB-Zwischenschichten der vorliegenden Erfindung haben eine Dicke von mehr als 0,254 mm. Bevorzugt haben die PVB-Zwischenschichten der vorliegenden Erfindung eine Dicke im Bereich zwischen 0,254 mm und 1,6 mm. Mehrfach-PVB-Schichten können zusammen laminiert werden oder in abwechselnden Schichten eines Laminats angeordnet werden. Solche Mehrfachschicht-Lamine können PVB-Zwischenschichten aufweisen die eine Gesamtdicke von mehr als 1 mm haben. Wo es erwünscht ist, ein Laminat zu erhalten, das die Gesamtzwischenschichtdicke wenigstens 1 mm aufweist, sollte der YID der Zwischenschicht nicht größer als 12 sein, da die Transparenz des Laminats im wesentlichen reduziert sein kann.

**[0038]** In der vorliegenden Erfindung kann der Ausdruck Flocke benutzt werden, um eine besondere physische Form des PVB-Harzmaterials zu beschreiben, das heißt körnig oder teilchenförmig gegenüber einem Film oder einer Folie. Die physische Form des Harzes gibt nicht notwendigerweise eine verschiedene PVB-Zusammensetzung in der vorliegenden Anmeldung an, sogar wenn Folien und/oder Filme Additive enthalten können, die nicht in den Harzflocken gefunden werden.

#### BEISPIELE

**[0039]** Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele werden präsentiert, um die vorliegende Erfindung weiter zu illustrieren. Die Beispiele dienen weder dazu, in irgendeiner Weise den Rahmen der Erfindung zu begrenzen, noch sollten sie dazu benutzt werden, die Ansprüche oder die Beschreibung auf mit der hier beanspruchten und beschriebenen Erfindung unvereinbare Weise zu definieren.

**[0040]** Analytische Tests der Hydroxylzahl und des YID wurden für jedes der Beispiele und Vergleichsbeispiele nach den unteren Verfahren durchgeführt.

**[0041]** Es wurde ein PVB-Schnitzel mit 21,0 Gramm Folie hergestellt und in einer 10,0 mm dicken Scheibe von 50,8 mm Durchmesser hitzegepresst. Die Schnitzelherstellung erfordert ein Vorheizen eines Stapels von 50,8 mm aus einer Folie ausgeschnittenen Scheiben in einer Form während einer Minute mit einer Kraft von 2200 N bei 185°C, darauf folgende Erhöhung der Druckkraft auf 32000 N bei 185°C während 2 Minuten, und Abkühlen bei derselben Kraft während 7,5 Minuten. Auf dem Schnitzel der extrudierten Folie ist kein zusätzliches Oberflächensmuster sichtbar. Der YID wurde durch ASTM D1925-70 auf einer 10,0 mm dicken Scheibe durchgeführt.

**[0042]** Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird durch DM bestimmt indem die Prozedur von ASTM D4065 unter Anwendung eines Tangen Delta von 1 Hz benutzt wird.

#### BEISPIEL 1

**[0043]** Eine Polyvinylbutyralfolie wurde wie folgt hergestellt: Bei 90°C wurde eine Mischung, die 32 Gewichtsanteile Polyvinylalkohol mit einem mittlerem Polymerisierungsgrad von 618 und 99,5 % Hydrolyse und 68 Gewichtsanteile von PVA mit einem mittleren Polymerisierungsgrad 1005 und 99,5 % Hydrolyse in 615 Gewichtsanteilen demineralisiertem Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde 1 Gewichtsanteil 88 % iger Paratoluen-Sulfonäure und ausreichend Schwefelsäure hinzugefügt, um die aufgelöste PVA-Lösung auf einen pH-Wert von 2 zu bringen. Unter Benutzung der im US-Patent 3, 153,009 beschriebenen Prozedur wurden 62 Gewichtsanteile n-Butyraldehyd und 0,47 Gewichtsanteile 70 %-igen DOSS und die PVA-Lösung wurden in einen auf 90°C gehaltenen Behälter eingefüllt. Nach einer Stunde Haltezeit wurde ein Schlamm erhalten und dieser Schlamm wurde mit einer Natriumhydroxydlösung stabilisiert, um den pH-Wert auf 11 zu erhöhen. Gleichzeitig mit der Stabilisierung wurden 0,07 Gewichtsanteile Oberflächenspannungsstabilisierungsmittel Tran® 290 hinzugefügt. Dann wurde der Schlamm gewaschen und mit demineralisiertem Wasser abgekühlt. Es wurde ein körniger weiser PVB-Harz mit einer Resthydroxylzahl von 18,6 erhalten. Die Flocken wurden mit einem 3GO-Weichmacher gemischt, der 4 Gramm pro Liter Tinuvin® P und 8 Gramm pro Liter Antioxidationsmittel Lowinox® 44B25 enthält, und wurde extrudiert, so dass die Verbleibzeit im Extrusionssystem ca. 15 bis 25 Minuten betrug. Das Speisetratenverhältnis der Weichmacher in Bezug auf die trockene Flocke war 35:100 (Gewicht : Gewicht). Die Natriumformatlösung wurde injiziert, um eine Natriumkonzentration, um 10 Anteile

pro Million (ppm) in der Folie zu erhalten. Die an der Schlitzdüse gemessene Schmelztemperatur lag zwischen 210 und 215°C. Der Folien-YID betrug 5,85.

#### BEISPIEL 2

**[0044]** Die PVB-Folie wurde auf die Weise des Beispiels 1 ausgeführt, außer dass das Speiseverhältnis des Weichmachers zur trockenen PVB-Flocke war 20:100, und die Schmelzeverbleibzeit belief sich auf 25 bis 40 Minuten. Die Schmelzetemperatur an der Düse betrug 233°C. Der Gelbindex der Folie belief sich auf 5,05.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL C1

**[0045]** Die PVB-Flocke wurde wie im Beispiel 1 hergestellt außer dass 0,4 Gewichtsanteile Natriumlaurylsulfat anstelle von DOSS als Tensid benutzt wurde, und es wurden keine anderen Oberflächenspannungsmodifikatoren hinzugefügt. Es wurde ein körniges weißes PVB-Harz mit einer Resthydroxylzahl von 18,6 erhalten. Es wurde unter Benutzung der aus Natriumlaurylsulfat hergestellten Flocke, wie es hier beschrieben ist, eine Folie wie in Beispiel 1 hergestellt. Die am Düsenschlitz gemessene Schmelzetemperatur lag zwischen 210 und 213°C. Der Gelbindex der Folie belief sich auf 25,05.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL C2

**[0046]** Die im Beispiel C1 beschriebene Flocke wurde benutzt, um die Folie wie in Beispiel 1 herzustellen, außer dass das Speiseratenverhältnis vom Weichmacher 3GO zum trockenen Harz bei 24:100 lag, und das Kaliumniveau in der Folie 50 ppm war und die Schmelzeverbleibzeit im System 25 bis 40 Minuten war. Die Schmelzetemperatur an der Düse war zwischen 228 und 233°C. Der Gelbindex der Folie belief sich auf 53,82.

#### Patentansprüche

1. Plastifizierte PVB-Zusammensetzung bestehend im wesentlichen aus: Polyvinylbutyral (PVB) mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 25; ein in einer begrenzten, auf dem Trockengewicht der Harzzusammensetzung basierenden Menge von weniger als 30 pph Weichmacher oder einer Mischung von Weichmachern; ein Tensid; und wahlweise umfassend entweder (i) eine PVB-Bleichverbindung; oder (ii) ein Antioxidationsmittel und einen UV-Licht-Stabilisator; oder (iii) beides (i) und (ii), worin (i) nur optional ist, wenn das Tensid auch eine Bleichverbindung ist.

2. Zusammensetzung nach Patentanspruch 1, worin der Weichmacher Triethylenglycol-di(2-ethylhexanoat) ist.

3. Zusammensetzung nach Patentanspruch 2,

worin der Weichmacher Dibutylsebacat ist.

4. Zusammensetzung nach Patentanspruch 3, worin die Zusammensetzung eine Bleichverbindung, ein Antioxidationsmittel und einen UV-Lichtstabilisator umfasst.

5. Zusammensetzung nach Patentanspruch 1, worin das Tensid auch die Funktion der Bleichverbindung übernimmt.

6. Zusammensetzung nach Patentanspruch 5, worin das Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat ist.

7. Zusammensetzung nach Patentanspruch 6, worin das Antioxidationsmittel 2,2'-Methylenbis(6-t-butyl-4-Methylphenol) ist.

8. Zusammensetzung nach Patentanspruch 7, worin der Weichmacher in einer Menge von 5 bis 30 pph vorliegt.

9. Zusammensetzung nach Patentanspruch 8, worin der Weichmacher in einer Menge von 15 bis 30 pph vorliegt.

10. Zusammensetzung nach Patentanspruch 9, worin der Weichmacher in einer Menge von 18 bis 28 pph vorliegt.

11. Zusammensetzung nach Patentanspruch 10, worin der Weichmacher in einer Menge von 18 bis 22 pph vorliegt.

12. Artikel umfassend mindestens eine Schicht der PVB-Zusammensetzung nach irgendeinem der Patentansprüche 1 bis 11.

13. Artikel nach Patentanspruch 12, worin der Artikel ein Laminat ist, das mindestens eine Zwischenschicht der PVB-Zusammensetzung nach irgendeinem der Patentansprüche 1 bis 11 ist, worin die Zwischenschicht einen Gelbindex (YID) von weniger als ungefähr 12 hat und worin die Zwischenschicht durch ein Verfahren erhalten wurde, das folgenden Schritt umfasst: Extrusion eines PVB-Blatts bei einer Temperatur im Bereich von 225°C bis 245°C.

14. Artikel nach Patentanspruch 13, worin der Artikel ein Laminat ist, das mindestens eine PVB-Schicht und mindestens eine Glasschicht ist, worin die PVB-Schicht eine Dicke im Bereich von 0,254 mm bis 1,6 mm hat.

15. Artikel nach Patentanspruch 14, worin das Laminat mehr als eine PVB-Zwischenschicht umfasst, und worin die kombinierte Dicke der PVB-Zwischenschichten im Bereich von 0,75 bis 1,6 mm ist.

16. Artikel nach Patentanspruch 14, worin das



Laminat nützlich ist als: architektonisches Glas; Automobilglas; Zugglas; oder Schiffsglas.

23. Verfahren nach Patentanspruch 22, worin das Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat ist.

17. Artikel nach Patentanspruch 16, worin das Laminat nützlich ist in einem Automobil, Zug, oder Schiff als: Windschutzscheibe, Scheinwerferabdeckung, Glasteile wie Transparentdach, Schiebedach, oder Heck- und/oder Seitenfenster; Innentür; Schrank; Schranktür; Raumteiler.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

18. Artikel nach Patentanspruch 17, worin der Artikel eine Windschutzscheibe, Scheinwerferabdeckung, Transparentdach, Schiebedach, oder Rück- und/oder Seitenfenster eines Automobils ist.

19. Artikel nach Patentanspruch 12, worin das Laminat von Nutzen ist für: Aussenfenster von Gebäuden; Außentüren; Trennwände; Bürofenster; Bürotüren; Glastrennwände; Tischplatten; Einbauplatten; Schranktüren; Schutzabdeckungen für Tische; Raumteiler; Bilderrahmenglas; Vitrinen; Schaukästen.

20. Artikel nach Patentanspruch 12, worin das Laminat, worin das Laminat durch ein Verfahren erhalten wird, das folgende Schritte umfasst: (i) In Kontaktbringen einer PVB-Polymerzwischenschicht und einer Glasplatte; (ii) Entfernen der Luft zwischen dem Glas und der Zwischenschicht; und (iii) Einsatz von Hitze und externem Druck, um die Glasplatte auf der Zwischenschicht adhäsiv zu kleben.

21. Verfahren zur Herstellung eines PVB-Blattes mit reduzierter Verfärbung, umfassend die folgenden Schritte: (I) Beimischung von Polyvinylalkohol, Butyraldehyd, einer Säure oder einer Mischung von Säuren, Wasser und einem Tensid (II) Stabilisierung der in Schritt (I) erhaltenen Mischung durch (a) Erhöhung des pH-Werts der Mischung bis mindestens zum pH-Wert 10 (b) Isolierung des Harzes durch Drainage der Flüssigkeit, (c) Waschen des Harzes mit Wasser mit neutralem pH-Wert; (III) Plastifizierung der PVB-Harz-Zusammensetzung mit einem Weichmacher in einer begrenzten Menge von weniger als 30 pph basierend auf dem Trockengewicht des PVB-Harzes; (IV) wahlweises Mischen (a) einer PVB-Bleichverbindung und/oder (b) eines Antioxidationsmittels und eines UV-Licht-Stabilisators mit der PVB-Harz-Zusammensetzung; und (V) Extrusion der PVB-Zusammensetzung bei einer Temperatur von 225°C bis 245°C, um ein PVB-Blatt zu erhalten, das eine  $T_g$  im Bereich von 35°C bis 60°C und ein YID von weniger als ungefähr 12 hat, worin (a) die PVB-Bleichverbindung optional ist, wenn der Weichmacher auch eine Bleichverbindung ist.

22. Das Verfahren nach Patentanspruch 21, worin das Tensid auch die Funktion einer Bleichverbindung ausführt.