(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79305 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08F 8/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04259

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2001 (12.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 18 517.7 13. April 2000 (13.04.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PAPENFUHS, Bernd** [DE/DE]; Johann-Strauss-Strasse 4, 63179 Obertshausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: CN, CZ, JP, KR, MX, RU, US.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:
— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden BestimmungsstaatenCN, CZ, JP, KR, MX, RU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)*
— *erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HIGH-MOLECULAR, CROSS-LINKED POLYVINYL BUTYRALS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: HOCHMOLEKULARE, VERNETZTE POLYVINYLBUTYRALE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to high-molecular, cross-linked polyvinyl butyrals that can be obtained by cross-linking a polyvinyl butyral with at least one dicarboxylic acid and/or polycarboxylic acid or with the derivatives thereof serving as a cross-linking reagent. The invention also relates to a method for producing said polyvinyl butyrals and to their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Derivaten als Vernetzungsreagenz, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

WO 01/79305 A2

Beschreibung

Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Bekannt ist, Polyvinylbutyrale zusammen mit Weichmachern durch Extrusion zu Folien zu verarbeiten, die insbesondere in Sicherheitsverbundgläsern eingesetzt werden.

Zur Erhöhung des Molekulargewichtes solcher Polyvinylbutyrale wird in der EP-A-0 211 818 vorgeschlagen, Polyvinylbutyrale durch stabile intermolekulare Diacetalverknüpfungen, zu vernetzen. Die Vernetzung erfolgt dabei durch Aldehyde mit mindestens zwei Aldehydgruppen. Das Vernetzungsmittel wird dabei vor oder während der Acetalisierung der Polyvinylalkohole mit Butyraldehyd zugegeben.

Die Vernetzung von Polyvinylbutyralen mit Dialdehyden führt jedoch aufgrund der hohen Reaktivität der Aldehyde zu stark vernetzten, sehr hochmolekularen und daher teilweise unlöslichen Polyvinylbutyralen. Darüber hinaus ist die Vernetzungsreaktion aufgrund der geringen Selektivität nur schwer kontrollierbar, wodurch die Herstellung reproduzierbarer Produktqualitäten sehr schwierig ist.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Polyvinylbutyrale zur Verfügung zu stellen, die eine höhere mechanische Festigkeit aufweisen als nicht vernetzte Produkte und die sich darüber hinaus noch reproduzierbar herstellen lassen.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich hochmolekulare Polyvinylbutyrale durch Vernetzung mit Di- und/oder Polycarbonsäuren bzw. deren Estern reproduzierbar herstellen lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Derivaten, vorzugsweise deren Estern, als Vernetzungsreagenz.

Bevorzugte Vernetzungsreagenzien sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure sowie deren Ester.

Besonders bevorzugte Vernetzungsreagenzien sind aliphatische Diester der Formel (I)

$$ROOC - (CH_2)_n - COOR \quad (I)$$

in der die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden C_1-C_4-Alkyl und n = 0 bis 4, vorzugsweise n = 0, bedeuten.

Insbesondere eingesetzt werden Diethyl- und/oder Dimethyloxalat.

Die vernetzten Polyvinylbutyrale weisen somit die folgenden Struktureinheiten auf:

$$P - OOC - (CH_2)_n - COO - P$$

in denen n = 0 bis 4 und P die jeweiligen Polyvinylbutyral-Ketten darstellen.

Die erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrale zeichnen sich durch eine deutliche Erhöhung der mechanischen Festigkeit gegenüber herkömmlichen Produkten aus.

Als Ausgangsmaterialien können alle dem Fachmann bekannten Polyvinylbutyrale eingesetzt werden, d.h. die Ausgangs-Polyvinylbutyrale sind hinsichtlich des

Molekulargewichts in keinster Weise beschränkt. Bevorzugt werden jedoch Polyvinylbutyrale mit einem Molekulargewicht von mindestens 50 000 g/mol eingesetzt. Die Polyvinylalkoholgehalte der als Ausgangsmaterialien eingesetzten Polyvinylbutyrale liegen vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 16 und 23 Gew.-%. Die Polyvinylacetatgehalte der als Ausgangsmaterialien eingesetzten Polyvinylbutyrale liegen vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß hergestellten, hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyrale enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Weichmacher oder Weichmacher-Mischungen. Als Weichmacher können dabei alle dem Fachmann bekannten Weichmacher eingesetzt werden, insbesondere Ester von mehrwertigen Säuren, mehrwertigen Alkoholen oder Oligoetherglykolen. Bevorzugte Weichmacher sind z.B. Diester von aliphatischen Diolen sowie von aliphatischen Polyetherdiolen bzw. von Polyetherpolyolen, mit aliphatischen Carbonsäuren, vorzugsweise Diester von Polyalkylenoxiden, insbesondere Diester des Di-, Tri- und Tetraethylenglykols mit aliphatischen (C_6 bis C_{10})-Carbonsäuren, ferner Diester von aliphatischen oder aromatischen (C_2 bis C_{18})-Dicarbonsäuren mit aliphatischen (C_4 bis C_{12})-Alkoholen, vorzugsweise Dihexyladipat sowie Mischungen der genannten Ester. Der Weichmacher wird dabei in den dem Fachmann bekannten, üblichen Mengen eingesetzt, wobei der Weichmachergehalt vorzugsweise zwischen 25 und 60 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile PVB liegt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist folglich auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrale, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Vernetzungsreagenz sowie gegebenenfalls der Weichmacher zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden, die Mischung gegebenenfalls homogenisiert wird und bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 280°C thermisch vernetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Vernetzung durch Zugabe alkalischer oder saurer Additive katalysiert.

Als alkalische bzw. saure Additive können beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkali-hydroxide, -alkanoate, -carboxylate, -sulfate, -chloride, -nitrate, -phosphate bzw. freie organische und/oder anorganische Säuren sowie Amine eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyrale wird im Folgenden in einer bevorzugten Ausführungsform näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Das Vernetzungsreagenz kann zum Beispiel im Weichmacher gelöst zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden und anschließend kann die Mischung homogenisiert werden.

Die Konzentration des Vernetzungsreagenz liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf Polyvinylbutyral.

Die thermische Vernetzung kann in allen dem Fachmann bekannten beheizbaren Aggregaten, wie z.B. Knetern oder Autoklaven, durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Vernetzung jedoch im Extruder, und zwar vorzugsweise bei Massetemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C.

Begünstigt wird die Vernetzungsreaktion durch die Alkalinität des Polymeren, die üblicherweise zur Stabilisierung des Polyvinylbutyrals eingestellt wird.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch eine Formmasse enthaltend das erfindungsgemäße, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyral.

Durch den beschriebenen Extrusionsprozess lässt sich das erfindungsgemäße Polyvinylbutyral mit Hilfe einer Breitschlitzdüse auch direkt zu einer Folie verarbeiten. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral-Folien sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Folien aus den erfindungsgemäßen,

hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyralen können noch weitere übliche Zusätze, wie z.B. Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente sowie Antihaftmittel, enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit auch eine Folie enthaltend das erfindungsgemäße, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyral.

Die Folien zeichnen sich durch eine erhöhte Reißfestigkeit aus, die insbesondere für die Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern, dem Hauptanwendungsgebiet der Folien, von Vorteil ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Folien zur Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen ausführlich beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Meßmethoden:

Polyvinylalkohol-Gehalt des PVB
Dazu wird das PVB mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert. Nach der Umsetzung wird mit Wasser das überschüssige Essigsäureanhydrid hydrolysiert und die entstandene Natronlauge potentiometrisch titriert. Der PVOH-Gehalt wird anhand des Verbrauchs an Natronlauge errechnet.

Polyvinylacetat-Gehalt des PVB
Dazu wird das PVB in einem Benzylalkohol/Ethanol-Gemisch gelöst. Die Acetylgruppen werden mit einem Überschuss alkoholischer Kalilauge verseift. Die überschüssige Kalilauge wird mit Salzsäure zurücktitriert. Der Polyvinylacetatgehalt wird anhand des Verbrauchs an Salzsäure errechnet.

Mw, Mn

Die Bestimmung der Molekulargewichte der in den Formmassen enthaltenen Polyvinylbutyrale erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Eisessig unter Verwendung von RI-Detektoren. Die Kalibrierung der Detektoren erfolgt mittels PVB-Eichstandards, deren Absolutwerte mittels statischer Lichtstreuung ermittelt werden.

Alkalititer PVB

Dazu wird das PVB in Ethanol gelöst und mit 0,01 molarer Salzsäure bis zum Farbumschlag von grün nach violett titriert. Als Indikator wird ein Gemisch aus Methylenblau und Neutralrot verwendet. Der Alkalititer wird anhand des Verbrauchs an Salzsäure errechnet.

Reißfestigkeit

Vor Messung der Reißfestigkeit werden die Folien für 24 Stunden bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % klimatisiert. Die Messung der Reißfestigkeit erfolgt mit einer Zug- und Druckfestigkeitsprüfmaschine (Hersteller: Cadis GbR, Typ: BRP 201) gemäß DIN 53455.

Schmelzindex

Die Folien werden vor Messung des Schmelzindexes 24 Stunden bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % klimatisiert. Die Messung der Folien erfolgt mit einem Schmelzindex-Prüfgerät (Hersteller: Göttfert, Typ: MP-D) bei 190°C mit einer Belastung von 2,16 kg unter Verwendung einer 2 mm-Düse gemäß ISO 1133.

Feuchte PVB-Folie

Die Feuchte der PVB-Folie wird an Verbundsicherheitsglas mit einem Infrarot-Photometer (Hersteller: Pier-Electronic GmbH, Wallau) gemessen. Das Messgerät wird zuvor mit entsprechenden Eichstandards kalibriert.

Pummel

Die Prüfkörper für die Pummel-Prüfung werden wie folgt hergestellt: Die Folien werden bei einem Klima von 23°C/30 % relativer Luftfeuchte für 24 Stunden klimatisiert. Die Verlegung erfolgt auf 2 mm Floatglas in F/F- und Sn/Sn-Orientierung der Folie zur Glasoberfläche. Das Glas wird vor Belegung mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Die Herstellung der Verbundglasscheiben erfolgt durch Verpressen der Verbunde im Vorverbundofen mit Kalanderwalzen bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C gefolgt vom Verpressen der Verbunde in einem Autoklaven bei einem Druck von 12 bar und einer Temperatur von 140°C für 30 Minuten.

Aus den so hergestellten Verbundsicherheitsgläsern werden für die Durchführung der Pummel-Prüfung Prüfkörper mit einer Größe von 10 x 30 cm geschnitten. Die Prüfkörper werden 4 Stunden bei –18°C temperiert. Die Prüfkörper werden dann auf einen unter 45° geneigten Träger gelegt und mit einem automatischen Hammer geschlagen, bis das Glas pulverisiert war. Die Orientierung der Schläge erfolgt gemäß Abbildung 1. Die Bewertung erfolgt anhand einer Pummel-Standardskala von 0 bis 10 gemäß Abbildung 2.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

Mischung

Es werden 370 g Polyvinylbutyral (Polyvinylalkoholgehalt = 18,9 Gew.-%, Polyvinylacetatgehalt = 1,1 Gew.-%, Alkalititer = 16 ml 0,01 m HCl/100 g) mit 130 g Triethylenglykol-bis-2-heptanoat (3G7) gemischt. Die Mischung erfolgt in einem Labormischer (Hersteller: Brabender, Modell 826801). Im Weichmacher wird vor der Herstellung der Mischung 0,75 g Tinvin® P (UV-Stabilisator, Hersteller: Ciba Specialty Chemicals) gelöst. Aus den PVB/Weichmacher-Mischungen werden Flachfolien mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert.

Extrusion

Die Extrusion erfolgt auf einem Doppelschneckenextruder mit gegenlaufenden Schnecken (Hersteller: Haake), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer Massetemperatur von 190°C.

Beispiel 1

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 2,22 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Vergleichsbeispiel 2

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Anstelle des in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten PVB werden 370 g eines Polyvinylbutyrals mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 20,9 Gew.-%, einem Polyvinylacetatgehalt von 1,1 Gew.-% und einem Alkalititer von 16 ml 0,01 m HCl/100 g eingesetzt.

Beispiel 2

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Anstelle des in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten PVB werden 370 g des Polyvinylbutyrals des Vergleichsbeispiels 2 eingesetzt. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch, wie in Beispiel 1, zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 2,22 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Vergleichsbeispiel 3

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Es werden jedoch 374,5 g des Polyvinylbutyrals aus Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt. Anstelle des in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten Weichmachers (3G7) werden 125,5 g Dihexyladipat (DHA) eingesetzt.

Beispiel 3

Die Mischung erfolgt analog Vergleichsbeispiel 3 und die Extrusion analog Vergleichsbeispiel 1. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch, wie in Beispiel 1,

zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 2,22 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Vergleichsbeispiel 4

Mischung

Es werden 2247 g Polyvinylbutyral (Polyvinylalkoholgehalt = 20,6 Gew.-%, Polyvinylacetatgehalt = 1,1 Gew.-%, Alkalititer = 21 ml 0,01 m HCl/100 g) mit 753 g Dihexyladipat gemischt. Die Mischung erfolgt in einem Labormischer (Hersteller: Papenmeier, Typ TGHKV20/KGU63). Im Weichmacher wird vor der Herstellung der Mischung 4,5 g Tinvin® P (UV-Stabilisator, Hersteller: Ciba Specialty Chemicals) gelöst. Aus den PVB/Weichmacher-Mischungen werden Flachfolien mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert.

Extrusion

Die Extrusion erfolgt auf einem Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden Schnecken (Hersteller: Leistritz), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer Massetemperatur von 200°C.

Beispiel 4a

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 4. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 6,74 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Beispiel 4b

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 4. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 5,3 g Dimethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Beispiel 4c

Die Mischung erfolgt analog Beispiel 4b und die Extrusion analog Vergleichsbeispiel 4. Zusätzlich wird auf das PVB vor dem Vermischen mit dem Weichmacher mittels wässriger Kaliumhydroxid-Lösung ein Alkalititer von 77 ml 0,01 m HCl/100 g aufgebracht.

Beispiel 4d

Die Mischung erfolgt analog Beispiel 4c und die Extrusion analog Vergleichsbeispiel 4. Anstelle von 5,3 g werden jedoch 10,6 g Dimethyloxalat eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 5

Mischung

Es werden 2220 g Polyvinylbutyral (Polyvinylalkoholgehalt = 20,6 Gew.-%, Polyvinylacetatgehalt = 1,1 Gew.-%, Alkalititer = 21 ml 0,01 m HCl/100 g) mit 780 g Triethylenglykol-bis-2-heptanoat gemischt. Die Mischung erfolgt in einem Labormischer (Hersteller: Papenmeier, Typ TGHKV20/KGU63). Im Weichmacher wird vor der Herstellung der Mischung 4,5 g Tinvin® P (UV-Stabilisator, Hersteller: Ciba Specialty Chemicals) gelöst. Aus den PVB/Weichmacher-Mischungen werden Flachfolien mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert.

Extrusion

Die Extrusion erfolgt auf einem Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden Schnecken (Hersteller: Leistritz), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer Massetemperatur von 200°C.

Beispiel 5

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 5. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 5,24 g Dimethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Die Beispiele belegen, dass Polyvinylbutyral mit Derivaten von Dicarbonsäuren thermisch vernetzt werden kann. Die Erhöhung des Molekulargewichts durch die Einwirkung der Vernetzungsreagenzien ist erkennbar an der Zunahme der Molekulargewichte Mw und Mn sowie an der Abnahme der Schmelzindex-Werte. Die Vernetzungsreaktion wird begünstigt durch steigenden Alkalititer des eingesetzten Polyvinylbutyrals (vgl. Vergleichsbeispiel 4, Beispiel 4b und 4c) sowie durch steigende Konzentration des Vernetzers (vgl. Vergleichsbeispiel 4, Beispiel 4c und 4d). Die Vernetzungsreaktion bewirkt eine Verbesserung der

mechanischen Eigenschaften von aus den Formmassen hergestellten Folien, erkennbar an der Zunahme der Reißfestigkeiten. Die Glashaftung der Folien bleibt durch die Vernetzungsreaktion im wesentlichen unbeeinflusst, erkennbar an den Pummel-Werten, was eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz der Folien in Verbundsicherheitsglas ist.

Beispiel	Vergleichs-beispiel 1	Beispiel 1	Vergleichs-beispiel 2	Beispiel 2	Vergleichs beispiel 3	Beispiel 3
Polyvinylalkohol-Gehalt Ausgangs-PVB [%]	18,9	18,9	20,9	20,9	18,9	18,9
Polyvinylacetat-Gehalt Ausgangs-PVB [%]	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Alkalititer Ausgangs-PVB [ml 0,01 m HCl/100 g]	16	16	16	16	16	16
Weichmacher	3G7	3G7	3G7	3G7	DHA	DHA
Vernetzungsreagenz	ohne	Diethyloxalat	ohne	Diethyloxalat	ohne	Diethyloxalat
Reißfestigkeit [N/mm^2]	26,39	27,27	28,05	29,67	26,85	27,77
MFI 190 [g/10 min]	2,81	2,69	4,00	1,83	3,90	3,30
Folienfeuchte [%]	0,44	0,44	0,49	0,48	0,40	0,40
Pummel F	8	7-8	8	8	7	6-7
Pummel Sn	4	3-4	4	3	4	4

Beispiel	Vergleichs-beispiel 4	Beispiel 4a	Beispiel 4b	Beispiel 4c	Beispiel 4d	Vergleichs-beispiel 5	Beispiel 5
Polyvinylalkohol-Gehalt Ausgangs-PVB [%]	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20.6	20,6
Polyvinylacetat-Gehalt Ausgangs-PVB [%]	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Alkaliliter Ausgangs-PVB [ml 0,01 m HCl/100 g]	21	21	21	77	77	21	21
Weichmacher	DHA	DHA	DHA	DHA	DHA	3G7	3G7
Vernetzungsreagenz	ohne	Diethyloxalat	Dimethyloxalat	Dimethyloxalat	Dimethyloxalat	ohne	Dimethyloxalat
Reißfestigkeit [N/mm^2]	30,77	32,80	32,46	32,37	32,90	28,28	29,44
MFI 190 [g/10 min]	2,39	1,75	1,73	0,78	0,46	2,28	0,54
Mw PVB nach Extrusion [g/mol]	104050		113300	142400	154100		
Mn PVB nach Extrusion [g/mol]	54200		60100	61150	49600		
Mw/Mn	1,92		1,89	2,33	3,11		
Folienfeuchte [%]	0,45	0,45	0,44	0,44	0,44	0,49	0,46
Pummel F	7-8	8	8	8	9	6	6
Pummel Sn	5-6	5	5	5	4-5	4	4

Patentansprüche:

1. Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Derivaten als Vernetzungsreagenz.

2. Polyvinylbutyrale gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenz Di- und/oder Polycarbonsäureester eingesetzt werden.

3. Polyvinylbutyrale gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenzien aliphatische Diester der Formel (I)

$$ROOC - (CH_2)_n - COOR \quad (I)$$

eingesetzt werden,
wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden C_1-C_4-Alkyl und n = 0 bis 4, bedeuten.

4. Polyvinylbutyrale gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenzien Diethyl- und/oder Dimethyloxalat eingesetzt werden.

5. Polyvinylbutyrale gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie Weichmacher enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylbutyrals gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsreagenz sowie gegebenenfalls der Weichmacher zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden, die Mischung gegebenenfalls homogenisiert wird und bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 280°C thermisch vernetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung durch Zugabe alkalischer oder saurer Additive katalysiert wird.

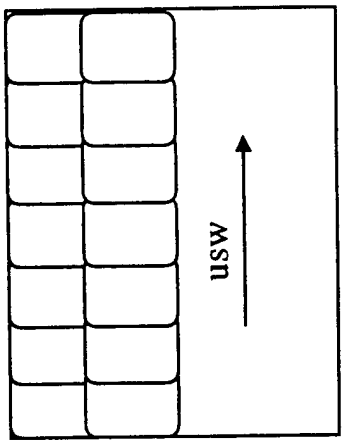
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Vernetzung in einem Extruder durchgeführt wird.

9. Formmasse enthaltend ein Polyvinylbutyral gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

10. Folie enthaltend ein Polyvinylbutyral gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

11. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern.

Abbildung 1



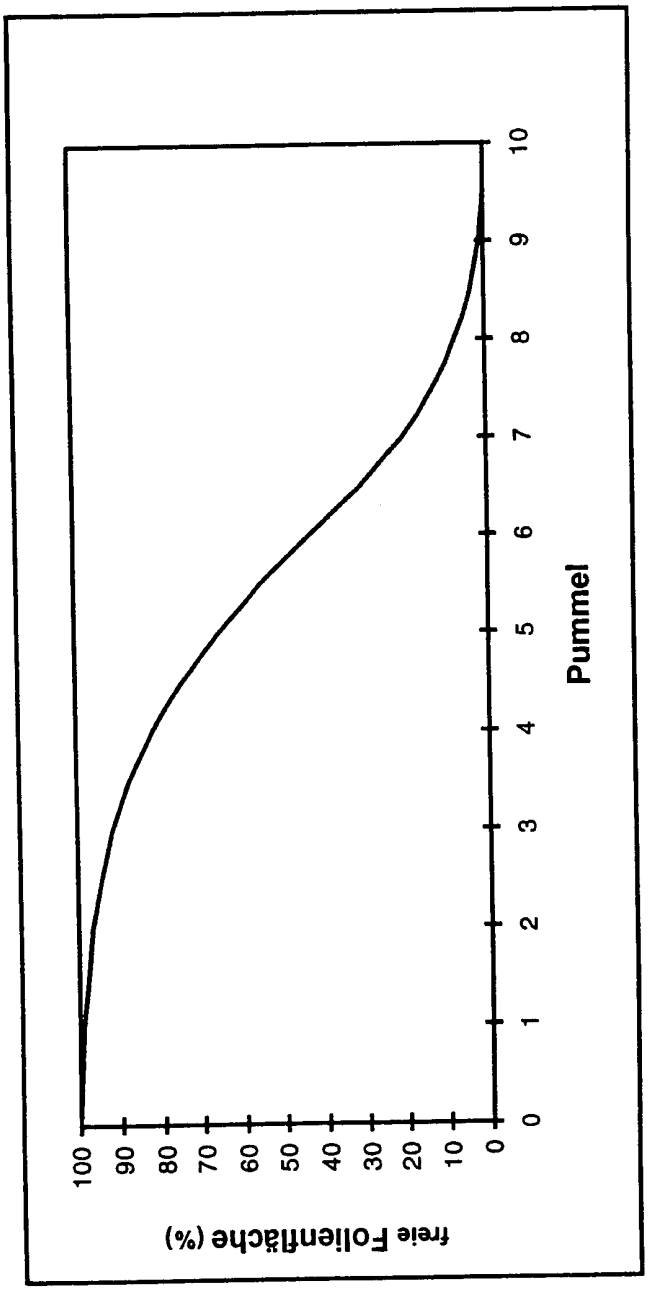

freie Follenfläche (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Pummel

Abbildung 2