



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 264

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 08 F 8/28
C 08 F 16/38
C 08 L 29/14
C 08 K 5/10
C 08 J 5/18
B 32 B 17/10

(21) PV 5781-85
(22) Přihlášeno 08 08 85
(30) Právo přednosti od 10 08 84
DE (P 34 29 441.4)

(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 08 07 92

(72) Autor vynálezu HERMANN HANS DIETER dr., BAD SODEN/TS.
FOCK KURT dr., BAD SODEN/TS.
FABIAN KLAUS, KRIFTTEL (DE)

(73) Majitel patentu HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
FRANKFURT/M.(DE)

(54) Způsob výroby termoplastických polyvinyl-
butyralových tvárných hmot

(57) Popisuje se způsob výroby termoplastických polyvinylbutyralových tvárných hmot obsahujících změkčovadlo, vhodných pro výrobu fólií, zejména k výrobě sdruženého skla, acetalizací polyvinylalkoholu n-butyraldehydem ve vodné fázi v přítomnosti kyselého katalyzátoru, popřípadě emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny, jakož i dodatečnou úpravou polyvinylbutyralu za acetalizačních podmínek při zvýšené teplotě za přítomnosti emulgačně účinné sloučeniny, izolací, popřípadě čištěním polyvinylbutyralu a popřípadě přimícháním obvyklých přísad, jakož i smísením případně vysušeného produktu s až 40 % hmotnostními změkčovadly, vztaženo na směs polymeru a změkčovadla, a vytvarováním, který spočívá v tom, že se k acetalizaci používá asociace schopného polyvinylalkoholu, který obsahuje méně než 1 % hmotnostní vinylacetátových jednotek, v asociovaném stavu a acetalizace se provádí zpočátku při teplotě pod 20 °C a později při teplotách od 20 až nad 40 °C, následující dodatečná úprava polyvinylbutyralu se provádí v přítomnosti emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny s 8 až 30 atomy uhlíku nebo její soli při teplotě 50 až 70 °C po dobu 0,5 až 10 hodin a jako změkčovadla se používá esteru kyseliny ftalové s alkoholem se 6 až 10 atomy uhlíku nebo se směsí těchto alkoholů nebo/a esteru adipové kyseliny s C₆₋₁₀-alkoholem nebo se směsí těchto alkoholů, v celkovém množství 20 až 40 % hmotnostních.

Předložený vynález se týká způsobu výroby termoplastických polyvinylbutyralových tvářecích hmot obsahujících změkčovaadlo, zejména způsobu výroby velmi pevných fólií se zlepšenou pevností v tahu a se sníženou lepkavostí, jakož i použití těchto fólií jako spojovací mezivrstvy při výrobě sdruženého (bezpečnostního) skla.

Je známo používat polyvinylbutyral společně se změkčovadlem k výrobě mezivrstev sdruženého skla. I když polyvinylbutyralové fólie obsahující změkčovaadlo již dosáhly pozoruhodný stupeň upotřebitelnosti a umožňují výrobu sdruženého skla vysoké jakosti, existuje přesto i nadále značný zájem jejich technických zlepšení. Toho času převažujícími změkčovadly jsou především estery triethylenglykolu s alifatickými monokarboxylovými kyselinami. Tato změkčovadla jsou dobře snášitelná s polyvinylbutyralem s obsahem až 21 % hmotnostních jednotek vinylalkoholu a dokonce i s vyšším obsahem a skýtají fólie s dobrými mechanickými vlastnostmi. Přílnavost fólií na sklo je však příliš vysoká a musí se snižovat na prakticky upotřebitelnou hodnotu přísadou antiadhezních prostředků, což je spojeno s různými potížemi. Navíc nejsou uvedená změkčovadla jednoduše dostupná, jsou tudíž relativně drahá.

Již několik let se vyrábějí také fólie, které obsahují cenově příznivější změkčovadla. Tak je známa například fólie, která místo triglykolesteru obsahuje směs esterů ftalové kyseliny a fosforečné kyseliny. Také u této fólie není dosažení určité reprodukovatelné hodnoty přílnavosti na sklo vždy jednoduché. Další cestou je použití esterů adipové kyseliny, například dihexyladipátu, jako změkčovadla. Toto změkčovaadlo je dostatečně snášitelné s polyvinylbutyralem jen tehdy, jestliže se obsah jednotek vinylalkoholu v polymeru sníží na asi 18 až 19 % hmotnostních. Fólie, které obsahují obvyklou koncentraci změkčovadla zhruba 30 % hmotnostních, vztaženo na směs polymeru a změkčovadla, jsou však při použití dihexyladipátu málo pevné. Pokusy snížit obsah změkčovadla sice vedly k fóliím dobré jakosti, které však při výrobě relativně obtížně tekou, tzn. že vyžadují vysokou spotřebu energie.

Podobně je to tomu, jestliže se jako změkčovadla používá snadno dostupných esterů kyseliny ftalové. Také zde byly činěny pokusy s použitím polyvinylbutyralů s nízkým obsahem jednotek vinylalkoholu, což vedlo k technicky málo upotřebitelným fóliím se sníženou pevností a se zvýšenou lepkavostí.

Existuje tudíž potřeba fólií ze změkčeného polyvinylbutyralu, které by byly snadno zpracovatelné, velmi pevné a ne příliš lepkavé, které mohou jako změkčovaadlo obsahovat ester adipové kyseliny nebo/a ester ftalové kyseliny a u nichž by se jejich přílnavost na sklo nemusela upravovat nákladným způsobem nebo u nichž by tato přílnavost na sklo byla alespoň snadno nastavitelná.

Při překonávání těchto známých problémů a nevýhod byl překvapivě nalezen způsob výroby termoplastických polyvinylbutyralových tvářecích hmot obsahujících změkčovaadlo vhodných pro výrobu fólií, zejména pro výrobu sdruženého skla, acetalizací polyvinylalkoholu n-butyraldehydem ve vodné fázi za přítomnosti kyselého katalyzátoru, popřípadě emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny, jakož i dodatečnou úpravou polyvinylbutyralu za acetalizačních podmínek při zvýšené teplotě v přítomnosti emulgačně účinné sloučeniny, izolací, popřípadě čištěním polyvinylbutyralu a popřípadě přimísením obvyklých přísad, jakož i smísením případně vysušeného produktu s až do 40 % hmotnostních změkčovadla, vztaženo na směs polymeru a změkčovadla, a vytvarováním, který spočívá v tom, že se k acetalizaci používá asociace schopný polyvinylalkohol, který obsahuje méně než 1 % hmotnostní vinylacetátových jednotek, v asociovaném stavu, a acetalizace se provádí zpočátku při teplotě pod 20 °C a později při teplotách 20 až více než 40 °C, následující dostatečná úprava polyvinylbutyralu se provádí v přítomnosti emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny s 8 až 30 atomy uhlíku nebo její soli při teplotě 50 až 70 °C po dobu 0,5 až 10 hodin a jako změkčovaadlo se používá

- a) esteru ftalové kyseliny s lineárním nebo rozvětveným alkoholem se 6 až 10 atomy uhlíku nebo se směsí těchto alkoholů nebo/a
- b) esteru adipové kyseliny s lineárním nebo rozvětveným alkoholem se 6 až 10 atomy uhlíku

nebo se směsí těchto alkoholů,
v množství celkem 20 až 40 % hmotnostních.

Polyvinylalkohol, který se používá při acetalizaci, obsahuje podle vynálezu méně než 1 % hmotnostní, výhodně 0 až 0,5 % hmotnostního, jednotek vinylacetátu.

Zvláště výhodné provedení postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se vychází z polyvinylalkoholu, který obsahuje více než 1 % hmotnostní, výhodně 1 až 5 % hmotnostních, vinylacetátových jednotek, a na tento polyvinylalkohol se působí ve vodném roztoku při zvýšené teplotě, výhodně při teplotě 50 až 100 °C, stechiometrickým množstvím alkálie, až se dosáhne požadovaný obsah vinylacetátových jednotek, načež se takto zmydelněný polyvinylalkohol acetalizuje ve vodném roztoku v asociovaném stavu.

Jako výchozí složky se mohou používat libovolné polyvinylalkoholy, pokud mohou ve vodném roztoku tvořit asociáty.

Polyvinylalkohol schopný asociace lze před acetalizací převést do potřebného asociovaného stavu tím, že se jeho vodný roztok udržuje výhodně alespoň 10 minut na nižší teplotě, výhodně na teplotě pod 40 °C, zejména na teplotě 15 až 20 °C.

Skutečnost, zda je přítomen asociát používaný podle vynálezu, se dá snadno zjistit tím, že vodný roztok polyvinylalkoholu se zahřátí na teplotu 90 až 100 °C a ochlazení na teplotu místnosti vykazuje při následujícím stání zvýšení viskozity.

Další podmínka spočívá v tom, že vodné roztoky asociovaného polyvinylalkoholu jsou za acetalizačních podmínek ještě schopné tečení.

Z evropského patentového spisu č. 0000 699 je na druhé straně sice známo, že lze zesílit mezimolekulární síly v polyvinylbutyralu, jestliže se na polyvinylbutyral působí ve vodné fázi za acetalizačních podmínek v přítomnosti 0,01 až 0,5 % hmotnostního, vztaženo na polyvinylbutyral, emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny po dobu několika hodin při zvýšené teplotě. Tento postup se však ukázal jako nevhodný k řešení předloženého problému, neboť například ani zvýšení koncentrace emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny nevedlo při této dodatečné úpravě k úspěchu.

Cíle lze však s překvapením dosáhnout tím, že se jako výchozí látky používá polyvinylalkoholu schopného asociace, ten se před acetalizací převede na asociovaný stav a potom se uvede v reakci s n-butyraldehydem za takových podmínek, za kterých se asociáty neštěpí nebo se znovu štěpí nanejvýš částečně. Během acetalizační reakce polyvinylalkoholu v asociovaném stavu ve vodné fázi podle vynálezu zůstávají překvapivě vazby vodíkových můstků mezi asociovanými molekulami polyvinylalkoholu zřejmě zachovány, popřípadě až do teplot nejvýše 50 až 70 °C, a způsobují ve výsledném polyvinylbutyralu trvalé parciální zesílení.

Zvýšení počtu vazeb vodíkových můstků lze zjistit například na základě rozšíření pásu hydroxylové skupiny v infračerveném spektru.

Jak již bylo uvedeno, je možno potřebné asociace polyvinylalkoholu dosáhnout zcela jednoduše tím, že se vodný roztok polyvinylalkoholu, který obsahuje nejvýše 1 % hmotnostní, výhodně nejvýše 0,5 % hmotnostního, vinylacetátových jednotek stáhne při teplotách pod 50 °C až po dobu 24 hodin, výhodně po dobu až 2 hodin.

Zvláště výhodným provedením postupu podle vynálezu je takové provedení, při kterém se vychází z polyvinylalkoholu, který obsahuje více než 1 % hmotnostní, výhodně 1 až 5 % hmotnostních, vinylacetátových jednotek, a na který se působí ve vodném roztoku stechiometrickým množstvím alkálie, například hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného, výhodně při teplotách mezi 50 až 100 °C, tak dlouho, výhodně 5 až 60 minut, až se obsah vinylacetátových jednotek v polyvinylalkoholu sníží na požadovanou hodnotu, výhodně nejvýše na 0,8 % hmotnostního. Pokud je to potřebné, nechá se zmydelněný roztok polyvinylalkoholu stát, výhodně při teplotách mezi 0 a 40 °C, až 24 hodin nebo déle, a tím se dosáhne postačující asociace polymeru. Zvláště při úplném zmydelnění je však možno dobu skladování snížit až na 5 až 10 minut. Není potřebné zmydelňovat veškerý polyvinylalkohol, který se má uvádět v reakci s butyraldehydem. Mnohdy postačí, jestliže více než 20 % hmotnostních polyvinylalkoholu obsahuje výhodně méně než 0,5 % hmotnostního vinylacetátových jednotek. Avšak i

v těchto případech by měl průměrný obsah vinylacetátových jednotek ve veškerém polyvinylalkoholu, předpokládaném pro acetalizaci, pod 1 % hmotnostní, vztaženo na celkové množství polyvinylalkoholu. Po zmydelnění a popřípadě po skladování vodného roztoku polyvinylalkoholu se provádí acetalizace polyvinylalkoholu ve vodné fázi za obvyklých podmínek, přičemž polyvinylalkohol reaguje výhodně nejdříve při teplotě pod 20 °C, později nad 20 °C s n-butyraldehydem v přítomnosti 0,1 až 5 % hmotnostních minerální kyseliny (vztaženo na vodnou fázi), například chlorovodíkové kyseliny, sírové kyseliny nebo dusičné kyseliny.

Dodatečná úprava polyvinylbutyralu s emulgačně účinnou organickou kyselinou, která se provádí výhodně přímo po acetalizaci, se provádí podle metody, která je známa z evropského patentového spisu č. 0000 699. Za tímto účelem se polyvinylbutyral míchá v jemně dispergovaném stavu - velikost částic by měla být výhodně u 90 % pod 1 mm - ve vodné fázi za acetalizačních podmínek po dobu 0,5 až 10 hodin, výhodně po dobu 1 až 7 hodin, při teplotách 50 až 70 °C v přítomnosti emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny výhodně s 8 až 30 atomy uhlíku nebo soli takové sulfonové kyseliny. V souladu s obvyklými podmínkami acetalizace je dále přítomno asi 0,1 až 5 % hmotnostních (vztaženo na vodnou fázi) minerální kyseliny.

Jako při postupu, který se popisuje v evropském patentovém spisu č. 0000 699, může potřebná koncentrace emulgačně účinné sulfonové kyseliny činit až 1 % hmotnostní, výhodně 0,01 až 0,5 % hmotnostního, zejména 0,05 až 0,4 % hmotnostního (vztaženo na polyvinylbutyral). Upravený polymer by měl obsahovat 15 až 21 % hmotnostních, výhodně 16 až 20 % hmotnostních, vinylalkoholových jednotek, vzhledem k tomu, že v tomto rozsahu je výhodně zajištěna dostatečná snášlivost změkčovadla v polyvinylbutyralu. Podíl vinylacetátových jednotek v polyvinylbutyralu má činit 0 až 1 % hmotnostní, výhodně 0 až 0,5 % hmotnostního. Při dodatečné úpravě je - v souladu s obvyklými podmínkami acetalizace - přítomno tolik n-butyraldehydu, aby se uvedený obsah vinylalkoholových jednotek nepřekročil nebo aby obsah vinylalkoholových jednotek byl nižší, než je obsah uvedený. Po dodatečné úpravě se polyvinylbutyral oddělí z vodné fáze, promyje se obvyklým způsobem do neutrální reakce a výhodně se k němu přidá podle známých metod nepatrné množství alkálií a potom se vysuší. Viskozita tímto způsobem dodatečně upraveného polyvinylbutyralu se má pohybovat mezi 10 a 200 mPa.s, výhodně mezi 50 a 150 mPa.s, měřeno podle DIN 53015 za použití 5% (% hmotnostní) roztoku v ethanolu při teplotě 23 °C.

Používaná změkčovadla se přidávají v koncentraci výhodně 20 až 40 % hmotnostních, zejména 25 až 35 % hmotnostních, vztaženo na celou směs.

Jako změkčovadla jsou vhodné pro účely podle vynálezu zejména:

- a) Estery ftalové kyseliny s lineárními nebo rozvětvenými alifatickými alkoholy se 6 až 10 atomy uhlíku, jako například s hexanolem, oktanolem nebo isodekanolem, jakož i se směsmi takových alkoholů. V podřadném množství, výhodně pod 10 % hmotnostními (vztaženo na změkčovadlo), mohou být přítomny také estery ftalové kyseliny s vyššími nebo nižšími alkoholy.
- b) Estery adipové kyseliny s lineárními nebo rozvětvenými alifatickými alkoholy se 6 až 8 atomy uhlíku, jako například s hexanolem, oktanolem, jakož i se směsmi těchto alkoholů. V podřadném množství, výhodně pod 10 % hmotnostními (vztaženo na změkčovadlo), mohou být přítomny také estery adipové kyseliny s vyššími nebo nižšími alkoholy.

S rostoucí délkou řetězce alkoholické složky klesá snášlivost změkčovadla s polyvinylbutyralem. Na druhé straně snášlivost určitého změkčovadla s klesajícím obsahem vinylalkoholových jednotek v polyvinylbutyralu roste. Na základě znalosti těchto vlastností je snadno možné zjistit optimální složení směsi polymeru a změkčovadla. Přitom je žádoucí používat takové směsi polymeru a změkčovadla, u kterých mez snášlivosti leží pokud možno blízko, vystupování změkčovadla se však s jistotou zamezí.

Vzájemný poměr složek změkčovadla uvedených ad a) a b) není sám o sobě kritickou podmínkou. Výhodně činí hmotnostní poměr složek a) : b) = 100 až 90 : 0 až 10, nebo 0 až

10 : 100 až 90. Přidávat se mohou také známé estery tri- nebo tetraethylenglykolu s alifatickými karboxylovými kyselinami se 6 až 8 atomy uhlíku, estery sebakové kyseliny, estery fosforečné kyseliny a další v podřadném množství, výhodně v množství menším než 10 % hmotnostních, vztaženo na polymer obsahující změkčovaadlo.

Před nebo při zpracování polyvinylbutyralu změkčeného přidadou změkčovaadla na tvarová tělesa se mohou přidávat látky, které stabilizují směs proti odbourání, například nepatrná množství alkálií nebo alkalicky reagujících solí, dále stabilizátorů oxidace, jako například v 2-, 4- nebo 6- poloze substituované fenoly, bisfenoly nebo terpenfenoly.

Konečně mohou tyto směsi obsahovat ještě přísady, které ovlivňují přilnavost fólií navzájem nebo na sklo, jako například soli karboxylových kyselin, fluoridy, lecithiny nebo alkylenmočoviny.

Jak uvedené stabilizátory, tak i přísady k ovlivňování přilnavosti se přidávají obvykle v množství od 0,001 do 1 % hmotnostního, vztaženo na celou směs.

Polyvinylbutyral, změkčovaadlo a popřípadě přísady se zpracovávají známým způsobem společným smísením, popřípadě ponecháním směsi v klidu, nebo hnětením nebo válcováním při zvýšené teplotě nebo se mísí také bezprostředně při zpracovávání na kalandru nebo ve vytlačovacím stroji a zpracovávají se obvyklým způsobem, výhodně vytlačováním na termoplastické díly, výhodně na fólie o tloušťce 0,05 až 3 mm, zejména 0,3 až 2 mm.

Výroba sdruženého skla se spojovacími fóliemi vyrobenými postupem podle vynálezu se může provádět obvyklými metodami, například slisováním mezi dvě tabule skla při teplotách 120 až 160 °C a při tlaku 0,5 až 2,0 MPa.

Termoplastické polyvinylbutyralové tvářecí hmoty a fólie obsahující změkčovaadlo, zejména fólie s vysokou pevností se zlepšenou pevností v tahu a se sníženou lepkavostí, vyrobené postupem podle vynálezu, jsou nové a jako takové jsou rovněž předmětem vynálezu.

Dalšími předměty vynálezu je také použití termoplastických polyvinylbutyralových tvářecích hmot s obsahem změkčovaadla ve formě termoplastických fólií se zlepšenou pevností v tahu a se sníženou lepkavostí k výrobě sdruženého skla, jakož i sdružené sklo, které obsahuje posléze uvedené fólie jako spojovací vrstvu.

Vynález blíže objasňují následující příklady, které rozsah vynálezu v žádném směru neomezuji.

Příklad 1

a) podle vynálezu

1 000 dílů hmotnostních 10% (% hmotnostní) roztoku polyvinylalkoholu (= PVAL) (polymerační stupeň P_n asi 1 400, 1,8 % hmotnostního vinylacetátových jednotek) se míchá při teplotě 90 °C po dobu 30 minut v přítomnosti 9,3 dílu hmotnostního 10% (% hmotnostní) hydroxidu sodného. Touto úpravou se sníží obsah vinylacetátových jednotek v polyvinylalkoholu na 0,1 % hmotnostního. Roztok se ochladí na teplotu 16 °C a přidá se k němu 105 dílů hmotnostních koncentrované chlorovodíkové kyseliny, jakož i 0,6 dílu hmotnostního natriumdodecylbenzensulfonátu. Po uplynutí 30 minut doby chlazení se k tomuto roztoku při teplotě 16 °C během 30 minut kontinuálně přidává 65 dílů hmotnostních n-butyraldehydu. Reakční směs se míchá ještě 30 minut při teplotě 16 °C, potom se směs zahřeje během 2 hodin na teplotu 52 °C a při této teplotě se míchá ještě po dobu 3 hodin. Potom se reakční směs ochladí na teplotu místnosti, vyloučený polyvinylbutyral se odfiltruje a promyje se vodou do neutrální reakce. Potom se polymer míchá společně se 740 díly hmotnostními vody a 2,5 dílu hmotnostního 10% (% hmotnostní) hydroxidu sodného po dobu 1 hodiny při teplotě 60 °C, směs se zfiltruje a polymer se vysuší ve vakuu při teplotě 40 °C. Tento polymer se smísí s 30 % hmotnostními (vztaženo na směs) di-2-ethylhexylftalátu a ze směsi se vytlačují fólie o tloušťce 0,8 mm. V tabulce 1 jsou uvedeny některé vlastnosti polymeru, jakož i fólie, která byla z tohoto polymeru vyrobena.

b) (srovnávací příklad)

Opakuje se pokus popsaný v odstavci a). Na rozdíl od postupu podle odstavce a) se acetalizace provádí za nepřítomnosti dodecylbenzensulfonátu. Jinak se výroba polymeru a

zpracování na fólie neliší od údajů uvedených v odstavci a). Některé vlastnosti polymeru a fólie, která byla z polymeru vyrobena, jsou uvedeny v tabulce 1.

c) (srovnávací příklad)

Opakuje se pokus popsáný v odstavci a). Stejně jako při postupu popsáném v odstavci b) se acetalizace provádí v nepřítomnosti dodecylbenzensulfonátu. Kromě toho se polyvinylalkohol, který se používá k acetalizaci, předběžně neupravuje působením alkálie. Jinak se výroba polymeru a zpracování na fólie nijak neliší od údajů uvedených v odstavci a). Některé vlastnosti polymeru a fólie, která byla vyrobena z tohoto polymeru, jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

příklad	polymer			fólie				
1	jednotky vinylace- tátu ve výchozím polyvinylalkoholu (% hmotnostní)	nátriumdodecyl- benzensulfonát při acetalizaci (díly hmot.)	jednotky vinylalkoholu v polyvinyl- butyralu (% hmot.)	tavný index i_2 i_{20} 190 °C 80 °C 1) 2) (g/10 min) (mg/h)		pevnost v tahu 3) (N/mm ²)	pevnost při 100% protažení 3) (N/mm ²)	snášen- livost se změk- čovadlem
a) [podle vynálezu]	0,1	0,6	16,1	3,1	450	24	2,1	ano
b) [srovná- vací příklad]	0,1	0	17,0	2,0	620	24	1,5	ano
c) [srovnáva- cí příklad]	1,8	0	16,6	3,2	1560	19	1,3	ano

Legenda k tabulce 1:

- 1) stanovení podle DIN 53735 při 190 °C za zatížení 2,16 kg
- 2) stanovení podle DIN 53735 při 80 °C za zatížení 21,6 kg
- 3) stanovení podle DIN 53455 po klimatizaci při 23 °C a 50% relativní vlhkosti, rychlost posuvu 20 cm/min, upínací délka 50 mm, šířka zkušebního proužku 15 mm

Příklad 1 ukazuje, že polymer a) podle vynálezu poskytuje ve srovnání s produkty podle srovnávacích příkladů b) a c) fólie s vyšší pevností, které mají při teplotě 80 °C příznivější schopnost tečení.

Příklad 2

a) podle vynálezu

Polyvinylalkohol s polymeračním stupněm P_n asi 1 300 a s obsahem vinylacetátových jednotek 2,2 % hmotnostního se úplně zmýdelní v 10% (% hmotnostní) roztoku při teplotě 80 °C přidáním hydroxidu sodného. Potom se 1 000 dílů hmotnostních roztoku ochladí na teplotu

14 °C a přidá se 110 dílů hmotnostních 36% (% hmotnostní) chlorovodíkové kyseliny a 0,65 dílů hmotnostního sodné soli pentadecylsulfonové kyseliny. V průběhu 20 minut se k tomuto roztoku kontinuálně přidá 63,7 dílu hmotnostního n-butyraldehydu. Reakční směs se míchá ještě 1 hodinu při teplotě 14 °C, potom se reakční směs zahřeje během 2,5 hodiny na teplotu 60 °C a 3 hodiny se udržuje na této teplotě. Polymer se potom zpracuje způsobem popsaným v příkladu 1.

b) srovnávací příklad

Stejným způsobem jako v příkladu 2a) se vyrobí polyvinylbutyral z téhož výchozího polyvinylalkoholu. Na rozdíl od příkladu 2a) se tento polyvinylalkohol dodatečně nezmydňuje. Kromě toho se při acetalizaci použije 63,0 dílu hmotnostního n-butyraldehydu.

Polymery z příkladu 2a) a z příkladu 2b) se v obou případech společně s 30 % hmotnostními změkčovadly (vztaženo na směs) zpracují vytlačováním na fólii o tloušťce 0,8 mm. Změkčovadlo se přitom skládá ze směsi stejných dílů hmotnostních dihexyl-, dioktyl-, a didecylftalátu. Některé vlastnosti polymerů a fólií z nich vyrobených jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

příklad 2	polymer			fólie		pevnost při 100% protažení
	jednotky vinylace- tátu ve výchozím polyvinylalkoholu (% hmot.)	natrium- alkansul- fonát při acetalizaci (díly hm.)	jednotky vinyl- alkoholu v po- lyvinylbutyralu (% hmot.)	tavný index l ₁₀ 150 °C 2) (g/10 min)	i ₂₀ 80 °C 1) (mg/h)	
a) podle vynálezu	<0,1	0,6	17,2	4,2	170	3,0
b) srovnávací příklad	2,1	0,6	17,0	7,6	610	2,3

Legenda k tabulce 2:

1) stanoveno podle DIN 53 735 při 80 °C při zatížení 21,6 kg

2) stanoveno podle DIN 53 735 při 150 °C za zatížení pod 10 kg

Příklad 2 ukazuje, že navíc k zesílenému účinku alkansulfonátu dodatečným zmydlením polyvinylalkoholu se dosáhne zesílení mezimolekulárních sil v polyvinylbutyralu, což lze zjistit poklesem ve schopnosti tečení a zvýšením pevnosti fólií.

Příklad 3

Stejným způsobem, jako je popsán v příkladu 2, se vyrobí polyvinylbutyral prostý acetylových skupin a za acetalizačních podmínek se na něj působí 0,4 dílu hmotnostního natriumpentadecylsulfonátu na 100 dílů hmotnostních polyvinylbutyralu po dobu 5 hodin při teplotě 60 °C. Získá se polymer s obsahem 17,3 % hmotnostního vinylalkoholových jednotek. Potom se směs 70 dílů hmotnostních tohoto polyvinylbutyralu spolu s 30 díly hmotnostními dioktylfthalátu zpracuje lisováním na fólie o tloušťce 0,9 mm. Z těchto fólií se spolu s 3 mm tlustými tabulemi plochého skla vyrobí známým způsobem sdružené (bezpečnostní) sklo o rozměrech 30 x 30 cm. Vzorky čirého bezpečnostního skla skýtají při zkoušce za použití ocelové koule o hmotnosti 2,26 kg podle DIN 52 306 střední výšku lámavosti, tj. takovou výšku, při které se rozbije pádem ocelové koule polovina zkušební vzorku skla, hodnotu 9,1 m.

Příklad 4

Na polyvinylbutyral s polymeračním stupněm P_n asi 1 400 a s obsahem vinylacetátových jednotek pod 0,1 % hmotnostního se dodatečně působí za acetalizačních podmínek po dobu 3 hodin při teplotě 55 °C za přítomnosti 0,2 % hmotnostního natriumdodecylbenzensulfonátu (vztaženo na polymer). Výsledný polymer obsahuje 17,1 % hmotnostního vinylalkoholových jednotek. Fólie o tloušťce 0,8 mm vyrobené z tohoto polymeru, který obsahuje 30 % hmotnostních dihexylfthalátu jako změkčovadla, mají pevnost v tahu 21 N/mm² (měřeno způsobem uvedeným v příkladu 1). Změkčí-li se týž polymer za účelem srovnání pomocí 29 % hmotnostních triethylanglykolesteru bis-heptanové kyseliny, pak má fólie o tloušťce 0,8 mm, která byla vyrobena z tohoto materiálu, pevnost v tahu pouze 15 N/mm².

Příklad 5

Stejným způsobem, jako je popsán v příkladu 1, se vyrobí dva polyvinylbutyraly s polymeračním stupněm P_n asi 1 400. Složení polymerů, jakož i koncentrace natriumdodecylbenzensulfonátu při dodatečné úpravě, je uvedeno v tabulce 3. Oba polymery se zpracují na fólie o tloušťce 0,8 mm, které obsahují jako změkčovadlo 29 % hmotnostních di-n-hexyladipátu. Různé vlastnosti těchto fólií jsou rovněž popsány v tabulce 3.

Tabulka 3

příklad	polymer			fólie			
	vinylacetátové jednotky ve výchozím polyvinylalkoholu (% hmotnostní)	natriumsulfonát při acetali- zaci (díly hmot.)	vinylalkoholové jednotky v polyvinylbutyralu (% hmot.)	tavný index i_2 190 °C 1)	index i_{20} 80 °C 2)	pevnost při 100% i) 4) protažení 3) (N/mm ²)	lepkavost f) 4) (s)
a) podle vynálezu	0,2	0,35	16,9	4,8	215	1,5	600
b) srovnávací příklad	1,9	0,35	17,0	4,8	1075	1,1	800

Legenda k tabulce 3:

- 1) stanoveno podle DIN 53 735 při 190 °C za zatížení 2,16 kg
- 2) stanoveno podle DIN 53 735 při 80 °C za zatížení 21,6 kg
- 3) stanoveno podle DIN 53 455 po klimatizaci při 23 °C a při 50% relativní vlhkosti vzduchu, rychlost tahu 20 cm/min, délka upnutí 50 mm, šířka zkušebního proužku 15 mm
- 4) stanoveno podle evropského patentového spisu 0000 699, str. 5

Z výsledků zjištěných na vzorcích vyrobených podle příkladu 5 je zřejmé, že polyvinylbutyral obsahující změkčovadlo a vyrobený podle vynálezu podle příkladu 5a) ve srovnání s polyvinylbutyralem podle příkladu 5b) má nejen příznivější změnu v tečení při 80 °C a zvýšenou pevnost, ale má také sníženou lepkavost.

Příklad 6

Dva vzorky polyvinylbutyralu s polymeračním stupněm P_n asi 1 350, které byly vyrobeny z téhož polyvinylalkoholu, který byl jedenkrát dodatečně zmýdelněn stejným postupem jako v příkladu 1 a jedenkrát nebyl dodatečně zmýdelňován, přičemž ostatní podmínky výroby byly stejné, se podrobují za acetalizačních podmínek po dobu 5 hodin při teplotě 60 °C dodatečné úpravě v přítomnosti 0,38 % hmotnostního (vztaženo na polyvinylbutyral) okta-decylsulfonové kyseliny. Po této úpravě obsahuje polymer 6a) podle vynálezu 18,1 % hmotnostního vinylalkoholových jednotek a méně než 0,1 % hmotnostního vinylacetátových jednotek.

U srovnávacího produktu 6b) leží odpovídající hodnoty při 17,9, popřípadě při 1,7 % hmotnostního. Z obou polymerů se vyrobí fólie o tloušťce 0,8 mm, přičemž obsah změkčovadla činil 26 % hmotnostních (vztaženo na fólii). Změkčovadlo se skládá z 8 dílů hmotnostních di-n-hexyladipátu a 2 dílů hmotnostních di-2-ethylhexyladipátu. Fólie vyrobená z polymeru připraveného postupem podle vynálezu popsaným v příkladu 6a) má lepkavost 400 s, zatímco srovnávací fólie vyrobená z polymeru připraveného podle příkladu 6b) lepí při lepkavosti 1 500 s podstatně intenzivněji.

Příklad 7

Připraví se stejné polyvinylbutyraly jako v příkladu 6a a 6b), jak je popsáno v příkladu 6, které se potom změkčují tam popsanou dodatečnou úpravou pomocí 30 % hmotnostních (vztaženo na směs) di-n-hexylftalátu a zpracují se v obou případech na fólie o tloušťce 0,8 mm. Fólie mají vlastnosti, které jsou shrnuty v následující tabulce 4.

Tabulka 4

příklad 7	fólie		
	tavný index ¹⁾	pevnost v tahu ³⁾	lepkavost fólií ⁴⁾
	i ₂ 190 °C (g/10 min)	(N/mm ²)	(s)
a) podle vynálezu	2,4	29,0	1900
b) srovnávací příklad	3,1	27,0	6000

Legenda k tabulce 4:

- 1) stanoveno podle DIN 53 735 při 190 °C za zatížení 2,16 kg
- 3) stanoveno podle DIN 53 455 po klimatizaci při teplotě 23 °C a 50% relativní vlhkosti vzduchu, rychlost tahu 20 cm/min, upínací délka 50 mm, šířka zkušebního proužku 15 mm
- 4) stanoveno podle evropského patentového spisu č. 0000 699, str. 5

Příklad 8

Metodou popsanou v příkladu 1 se vyrobí 3 různé polyvinylbutyraly z téhož polyvinylalkoholu, který má polymerační stupeň P_n asi 1 450 a obsahuje 1,6 % hmotnostního vinylacetátových jednotek.

Polymer 8a) podle vynálezu se získá tak, že se před začátkem acetalizace sníží obsah vinylacetátových jednotek na méně než 0,1 % hmotnostního přidáním hydroxidu sodného stejným způsobem, jako je popsán v příkladu 1.

Reakce se zahájí přidavkem n-butyraldehydu k roztoku polyvinylalkoholu v chlorovodíkové kyselině stejným způsobem, jako je popsán v příkladu 1. Průběh teplot při acetalizaci je následující: 1 hodina při 16 °C, zahřívání po dobu 2 hodin na 60 °C a 5 hodin míchání při této teplotě, přičemž je částečně přítomno 0,09 % hmotnostního pentadecylsulfonové kyseliny. Podrobnosti jsou zřejmé z tabulky 5. Jinak se acetalizace a zpracování provádí stejným způsobem jako v příkladu 1. Získané polyvinylbutyraly se změkčují vždy přísadou 29 % hmotnostních di-n-hexyladipátu a zpracují se na fólie o tloušťce 0,8 mm. Vlastnosti těchto fólií jsou popsány v tabulce 5.

Tabulka 5

příklad 8	polymér			
	obsah vinylacetátových jednotek ve výchozím polyvinylalkoholu (% hmotnostní)	použité množství n-butyraldehydu (g/100 g polyvinylalkoholu)	alkansulfonová kyselina s 15 atomy uhlíku při dodatečné úpravě (% hmotnostní, vztaženo na polyvinylbutyral)	obsah vinylalkoholových jednotek v polyvinylbutyralu (% hmotnostní)
a) podle vynálezu	0	60,5	0,09	19,1
b) srovnávací příklad	1,6	59,0	0,09	19,2
c) srovnávací příklad	1,6	60,0	0	18,7

Příklad 8

	fólie			
	tavný index ²⁾	pevnost v tahu ³⁾	pevnost při 100% protažení	lepkavost fólií ⁴⁾
	$i_{20} 80^{\circ}\text{C}$			
	(mg/h)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(s)
a) podle vynálezu	6	24,5	2,7	270
b) srovnávací příklad	260	22,5	2,1	1600
c) srovnávací příklad	1600	17,5	0,6	1600

Legenda k tabulce 5:

- 2) stanoveno podle DIN 53 735 při 80 °C za zatížení 21,6 kg
- 3) stanoveno podle DIN 53 455 po klimatizaci při teplotě 23 °C a při 50% relativní vlhkosti vzduchu, rychlost tahu 20 cm/min, upínací délka 50 mm, šířka zkušebního proužku 15 mm
- 4) stanoveno podle evropského patentového spisu 0000 699, str. 5

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby termoplastických polyvinylbutyralových tvářecích hmot obsahujících změkčovadlo, vhodných pro výrobu fólií, zejména k výrobě sdruženého skla, acetalizací polyvinylalkoholu n-butyraldehydem ve vodné fázi v přítomnosti kyselého katalyzátoru a popřípadě emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny, jakož i dodatečnou úpravou polyvinylbutyralu za acetalizačních podmínek při zvýšené teplotě za přítomnosti emulgačně účinné sloučeniny, izolací, popřípadě čištěním polyvinylbutyralu a popřípadě přímícháním obvyklých přísad, jakož i emisem případně vysušeného produktu s až 40 % hmotnostními změkčovadla, vztaženo na směs polymeru a změkčovadla, a vytvarováním, vyznačující se tím, že se k acetalizaci používá asociace schopného polyvinylalkoholu, který obsahuje méně než 1 % hmotnostní vinylacetátových jednotek, v asociovaném stavu a acetalizace se provádí zpočátku při teplotě pod 20 °C a později při teplotách od 20 až nad 40 °C, následující dodatečná úprava polyvinylbutyralu se provádí v přítomnosti emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny s 8 až 30 atomy uhlíku nebo její soli při teplotě 50 až 70 °C po dobu 0,5 až 10 hodin, a jako změkčovadla se používá

- a) esteru ftalové kyseliny s lineárním nebo rozvětveným alkoholem se 6 až 10 atomy uhlíku nebo se směsí těchto alkoholů nebo/a
- b) esteru adipové kyseliny s lineárním nebo rozvětveným alkoholem se 6 až 10 atomy uhlíku nebo se směsí těchto alkoholů,

v celkovém množství 20 až 40 % hmotnostních.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na polyvinylalkohol s více než 1 % hmotnostním vinylacetátových jednotek působí ve vodném roztoku při zvýšené teplotě mezi 50 a 100 °C stechiometrickým množstvím alkálie, až se dosáhne polyvinylalkoholu, který obsahuje méně než 1 % hmotnostní vinylacetátových jednotek, a zmydlený polyvinylalkohol se acetalizuje ve vodném roztoku v asociovaném stavu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se polyvinylalkohol schopný asociace převede před acetalizací do žádaného asociovaného stavu tím, že se jeho vodný roztok udržuje alespoň 10 minut na teplotě nižší než 40 °C.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se dodatečná úprava polyvinylbutyralu provádí v přítomnosti až 1 % hmotnostního emulgačně účinné organické sulfonové kyseliny, vztaženo na polyvinylbutyral.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr složek změkčovadla a) : b) = 100 až 90 : 0 až 10 nebo 0 až 10 : 100 až 90.