



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 15 262 T2** 2008.04.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 483 319 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 15 262.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/07354**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 777 515.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/018378**

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

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **04.03.2004**

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

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.04.2008**

(30) Unionspriorität:

**363943 P 12.03.2002 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**RYMER, Donald L., Little Hocking, OH 45742, US;  
READ, Nolan K., Vienna, WV 26105, US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **PVB FOLIE MIT GERINGER VERFÄRBUNG UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

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****HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0001]** Eine aus weichgemachtem Polyvinylbutyral (PVB) bestehende Platte bzw. Folie wird bei der Herstellung von Laminatkonstruktionsteilen, wie beispielsweise: Windschutzscheiben für Fahrzeuge einschließlich Autos, Motorräder, Boote und Flugzeuge; im Heim und für Bauten; für Regale in Schranken und Vitrinen; und andere Gegenstände verwendet, wo die strukturelle Festigkeit in einer Glasplatte erwünscht ist. Bei vielen Anwendungen ist es wünschenswert, dass das Laminat transparent und farblos ist oder zumindest sehr wenig Farbe besitzt. Eine unerwünschte oder unbeabsichtigte Farbe kann in einem Glaslaminat aus Verunreinigungen aus verschiedenen Quellen herrühren. In manchen Fällen kann die Farbe in der PVB-Zwischenschicht auftreten. Die Farbe in einer PVB-Platte kann aus verschiedenen Quellen im PVB-Harz oder aus dem Herstellungsvorgang herrühren. Beispielsweise kann die Farbe aus der Unbeständigkeit des PVB-Harzes, Verunreinigungen oder anderen Zusätzen, die in der PVB-Zusammensetzung vorliegen, herrühren. Es kann sich in einer PVB-Platte Farbe während der Lagerung des PVBs entwickeln, oder durch Verfahrensbedingungen hervorgerufen werden, denen das Harz unterworfen wird.

**[0002]** Typischerweise umfasst eine herkömmliche PVB-Platte einen Weichmacher, um die Flexibilität und Verarbeitbarkeit der PVB-Platte zu erhöhen. Im Allgemeinen ist die Platte umso flexibler, je höher die Konzentration an Weichmacher ist. Herkömmlicherweise werden verschiedene Weichmacher bei der Herstellung von PVB verwendet und umfassen Weichmacher wie beispielsweise Diester von Polyethylenglykolen wie beispielsweise Triethylenglykoldi(2-ethylhexanoat) (3GO) und Tetraethylenglykoldiheptanoat (4G7). Diese Beispiele schließen nicht alle bekannten Weichmacher ein, die zum Herstellen von PVB-Platten nützlich sind. Typischerweise wird der Weichmacher in Mengen von mehr als 30 Teilen pro Hundert (pph), auf das Gesamtgewicht des Harzes bezogen, eingearbeitet. Je nach der Anwendung sowie anderen Faktoren können stark weichgemachte PVB typischerweise bis zu 60 pph Weichmacher aufweisen.

**[0003]** Bei einem herkömmlichen Verfahren zum Herstellen von PVB-Platten werden Zusatzmittel typischerweise zum Schützen des PVB gegen die Farbentwicklung, zum Verbessern des Herstellungsvorgangs und zum Verleihen erwünschter Eigenschaften oder charakteristischer Eigenschaften für die Platte eingearbeitet. Beispiele derartiger Zusatzmittel sind: Antioxidationsmittel wie beispielsweise Octylphenol; Lichtstabilisatoren; Tenside; und Haftungsregulierzusatzmittel.

**[0004]** Die Hersteller suchen ständig nach Möglichkeiten zum Verbessern des Verfahrens oder der Eigenschaften des Produkts. Beispielsweise können Kombinationen von Lichtstabilisatoren für eine optimale Leistung bei herkömmlichen PVB-Zusammensetzungen erforderlich sein. Herkömmliche PVB-Plattenzusammensetzungen können beispielsweise Tinuvin® P, Tinuvin® 123 zusätzlich zu Tinuvin® 326 enthalten, um eine zufriedenstellende Lichtbeständigkeit der Platte zu erzielen. Jedoch kann die Verwendung von Lichtstabilisator-kombinationen beim Herstellungsprozess zusätzliche Kosten verursachen und diesen komplizierter machen, was nicht wünschenswert ist.

**[0005]** Ein anderes Problem, dem sich PVB-Hersteller gegenübersehen, besteht darin, dass das Ändern einer Komponente oder eines Zusatzmittels in der Polymerrezeptur die Leistungsfähigkeit anderer Zusatzmittel beeinflussen oder die Qualität oder die Leistungsfähigkeit der endgültigen Platte ändern kann. Es können vollständig unerwartete Probleme oder Vorteile auftreten, die aus einer Änderung der Zusammensetzung einer Polymerrezeptur herrühren. Beispielsweise haben die Anmelder entdeckt, dass die Wirksamkeit eines spezifischen Antioxidationsmittels von dem verwendeten Weichmacher abhängen kann. Beispielsweise haben die Anmelder überraschenderweise entdeckt, dass Antioxidationsmittel, die in Kombination mit 4G7 als Weichmacher wirksam sind, nicht so wirksam sind, wenn 3GO-Weichmacher verwendet wird.

**[0006]** Es kann wünschenswert sein, ein Verfahren zum Herstellen einer weichgemachten PVB-Plattenzusammensetzung zur Hand zu haben, wobei die Farbe der PVB-Platte durch die richtige Wahl von Zusatzmitteln verbessert werden kann. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen von PVB zur Hand zu haben, bei dem ein Weichmacher und ein verträgliches Antioxidationsmittel-/Zusatzmittelsystem verwendet werden.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0007]** In einer Ausgestaltung besteht die vorliegende Erfindung aus einer weichgemachten PVB-Plattenzusammensetzung bestehend im Wesentlichen aus: Polyvinylbutyral mit einer Hydroxyl-(OH-)Zahl von etwa 15

bis etwa 25; einem Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylenglykoldi(2-ethylhexanoat), Tetraethylenglykoldiheptanoat und Dibutylsebacat und Mischungen derselben, die in einer Menge von etwa 30 pph bis etwa 50 pph, auf das Trockengewicht des Polyvinylbutyralharzes bezogen, vorliegen; einem Tensid; und wahlweise umfassend entweder (i) eine Polyvinylbutyralbleichverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Bisulfiten, anorganischen Bisulfiten und Sulfosuccinaten; oder (ii) einem Antioxidationsmittel und einem Ultraviolett(UV-)Lichtstabilisator oder (iii) sowohl (i) als auch (ii), wobei (i) nur zur Wahl steht, wenn das Tensid ebenfalls eine Bleichverbindung ist; und wobei die Platte eine Gelbindex-(GI-)Farbe von weniger als 12 aufweist.

**[0008]** In einer anderen Ausgestaltung besteht die vorliegende Erfindung aus einem Verfahren für die Herstellung einer PVB-Platte geringer Verfärbung, umfassend folgende Schritte:

- (I) Mischen von Polyvinylalkohol, Butyraldehyd, einer Säure oder Mischung von Säuren, Wasser und einem Tensid;
- (II) Stabilisieren der in Schritt (I) erhaltenen Mischung durch (a) Erhöhen des pH-Werts der Mischung auf mindestens pH 10, (b) Isolieren des Harzes durch Ablaufenlassen der Flüssigkeit, (c) Waschen des Harzes mit Wasser von neutralem pH-Wert;
- (III) Weichmachen der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung mit etwa 30 bis etwa 50 pph, auf das Trockengewicht des Polyvinylbutyralharzes bezogen, an Weichmacher ausgewählt am der Gruppe bestehend aus Triethylenglykoldi(2-ethylhexanoat), Tetraethylenglykoldiheptanoat, Dibutylsebacat und Mischungen derselben;
- (IV) wahlweise Mischen von (a) einer Polyvinylbutyralbleichverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Bisulfiten, anorganischen Bisulfiten und Sulfosuccinaten und/oder (b) einem Antioxidationsmittel und einem UV-Lichtstabilisator mit der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung, wobei (a) nur zur Wahl steht, wenn das Tensid ebenfalls eine Bleichverbindung ist; und
- (V) Extrudieren der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung bei einer Temperatur von etwa 175 °C bis etwa 225 °C, um eine Polyvinylbutyralfolie zu erhalten, die eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von mehr als etwa 32 °C und einen GI von weniger als 12 aufweist.

**[0009]** In noch einer Ausgestaltung besteht die vorliegende Erfindung aus einem Laminatartikel umfassend mindestens eine Schicht weichgemachte PVB-Platte, wobei die PVB-Platte dem beanspruchten erfindungsgemäßen Verfahren gemäß oder aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhalten wird.

#### GENAUE BESCHREIBUNG

**[0010]** In einer Ausführungsform besteht die vorliegende Erfindung aus einer weichgemachten PVB-Plattenzusammensetzung umfassend etwa 30 bis etwa 50 pph eines Weichmachers. PVB kann bekannten Verfahren gemäß hergestellt werden. Beispielsweise beschreibt die US-Patentschrift Nr. 3153009 ein Verfahren für die kommerzielle Herstellung von PVB. Die US-Patentschrift Nr. 4696971 beschreibt auch ein Verfahren für die Herstellung von PVB, wobei Natriumdioctylsulfosuccinat (DOSS) als Tensid verwendet wird.

**[0011]** Der Begriff Flocke, wie bei der vorliegenden Erfindung verwendet, beschreibt eine spezifische physikalische Form von PVB-Harzmateriel, das im Vergleich mit einer Folie oder einer Platte granulär oder teilchenförmig ist. Die physikalische Form des Harzes weist nicht unbedingt auf eine andere PVB-Zusammensetzung innerhalb der vorliegenden Anwendung hin, obwohl Platten und/oder Folien Zusatzmittel enthalten können, die in der Harzflocke nicht anzutreffen sind.

**[0012]** Ein erfindungsgemäßes PVB umfasst einen Weichmacher oder eine Mischung von Weichmachern, der bzw. die aus der Gruppe ausgewählt ist/sind bestehend aus: Triethylenglykoldi(2-ethylhexanoat) (3GO), Tetraethylenglykoldiheptanoat (4G7) und Dibutylsebacat (DBS).

**[0013]** Der Bequemlichkeit halber lässt sich, wenn die erfindungsgemäßen Plattenzusammensetzungen beschrieben werden, eine Mischung von Weichmachern als „Weichmacher“ bezeichnen. Das heißt, der Singular des Worts „Weichmacher“, wie hier verwendet, kann die Verwendung von entweder einem Weichmacher oder die Verwendung einer Mischung von zwei oder mehreren Weichmachern in einer vorgegebenen Plattenzusammensetzung bedeuten. Die beabsichtigte Verwendung wird einem mit dem Stand der Technik vertrauten Leser offensichtlich sein. Am bevorzugtesten ist der Weichmacher 3GO.

**[0014]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst wahlweise mindestens eine PVB-Bleichverbindung ausgewählt unter organischen Bisulfiten, anorganischen Bisulfiten und Sulfosuccinaten. Die Bleichverbindung ist zur Wahl nur dann, wenn das Tensid ebenfalls eine Bleichverbindung ist. Eine erfindungsge-

mäße PVB-Bleichverbindung (Bleichverbindung) ist eine Verbindung, die die Farbe in einer PVB-Platte im Vergleich mit der Farbe einer ansonsten identischen Zusammensetzung, die mit Hilfe eines identischen oder ähnlichen Verfahrens behandelt worden ist, mit der Ausnahme, dass eine Bleichverbindung nicht vorliegt, reduzieren oder eliminieren kann. Die Art und Weise der Bleichwirkung, die durch die Bleichverbindung aufgezeigt wird, ist bei der vorliegenden Erfindung nicht kritisch. Beispielsweise kann eine Bleichverbindung, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung nützlich ist, eine Verbindung, die direkt mit farbbildenden Verbindungen (Farbkörpern), die in einer PVB-Plattenzusammensetzung vorliegen, reagiert, oder eine Verbindung sein, die in der Lage ist, eine Verbindung zu ergeben, die direkt mit Farbkörpern reagiert. Eine Bleichverbindung kann eine Verbindung sein, die sich in situ unter Erzeugen von Zersetzungsprodukten zersetzen kann, die dazu fähig sind, mit Farbkörpern zu reagieren, die in einer PVB-Plattenzusammensetzung vorliegen. Eine Bleichverbindung bei der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung kann eine Verbindung sein, die die Bildung von Farbkörpern hemmt. Erfindungsgemäße Bleichverbindungen sind anorganische Bisulfite wie Natrium- oder Kaliumbisulfit; organische Bisulfite wie Tetramethylammoniumbisulfit; und Verbindungen einer ähnlichen Struktur oder Wirkungsweise. Bleichverbindungen umfassen auch Sulfosuccinate wie Dialkylsulfosuccinate. Beispielsweise kann die vorliegende Erfindung DOSS als Bleichverbindung umfassen.

**[0015]** Eine erfindungsgemäße Bleichverbindung kann in irgendeiner wirksamen begrenzten Menge eingearbeitet werden. Eine wirksame Menge für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist eine Menge, die die Farbe einer PVB-Platte im Vergleich mit der Farbe einer identischen oder im Wesentlichen ähnlichen PVB-Plattenzusammensetzung ohne die Bleichverbindung reduziert. Die Farbmessbestimmung kann irgendeiner herkömmlichen Standardpraxis gemäß erfolgen. Als Alternative ist eine wirksame Menge in Abwesenheit von Vergleichsdaten irgendeine Menge, die die Farbe einer PVB-Platte auf einen Gelindex (GI) von weniger als etwa 12 GI reduziert. Bevorzugt beträgt der GI weniger als etwa 10, noch bevorzugter weniger als etwa 8 und am bevorzugtesten weniger als etwa 6.

**[0016]** Eine Bleichverbindung kann in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,85 pph, auf das Gewicht des bei der Herstellung von PVB verwendeten Polyvinylalkohols (PVA) bezogen umfassen. Bevorzugt liegt die Bleichverbindung in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,80 pph, noch bevorzugter in einer Menge von etwa 0,10 bis etwa 0,75 pph und am bevorzugtesten in einer Menge von etwa 0,15 bis etwa 0,70 pph vor. Während die Farbreduktion in einer PVB-Platte ein wichtiger Gesichtspunkt ist, hängt die Menge an eingearbeiteter Bleichverbindung auch von den Herstellungskosten der und den anderen Eigenschaften ab, die durch das Einarbeiten des Zusatzmittels beeinflusst werden können.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung umfasst ein Tensid. Ein Tensid, das zur Verwendung hier geeignet ist, kann irgendeines sein, von dem bekannt ist, dass es in der Technik der Polyvinylbutyralherstellung nützlich ist. Beispielsweise umfassen Tenside, die zur Verwendung hier nützlich sind: Natriumlaurylsulfat; Ammoniumlaurylsulfat; Natriumdioctylsulfosuccinat; Ammoniumperfluorcarboxylate mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen; Natriumarylsulfonate, Addukte von chloriertem Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid; teilweise neutralisierte Polymethacrylsäure; Alkylarylsulfonate; Natrium-N-oleyln-methyltaurat; Natriumalkylarylpolylethersulfonate; Triethanolaminlaurylsulfat; Diethyldicyclohexylammoniumlaurylsulfat; sekundäre Natriumalkylsulfate; sulfatierte Fettsäureester; sulfatierte Arylalkohole und dergleichen. Bevorzugt umfassen Tenside Natriumlaurylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumcocomethyltaurid und Decyl(sulfophenoxy)benzolsulfonsäuredinatriumsalz.

**[0018]** Das Tensid kann in irgendeiner wirksamen Menge für den spezifischen Satz von angewendeten Prozessbedingungen eingearbeitet werden. Das Tensid kann in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,85 Gewichts-pph, auf das Gewicht von PVA, das zum Herstellen des PVB verwendet wird, bezogen, eingearbeitet werden. Bevorzugt wird das Tensid in einer Menge von etwa 0,10 bis etwa 0,80 pph eingearbeitet. Noch bevorzugter wird das Tensid in einer Menge von etwa 0,15 bis etwa 0,75 pph eingearbeitet. Am bevorzugtesten wird das Tensid in einer Menge von etwa 0,15 bis etwa 0,70 pph eingearbeitet.

**[0019]** Das Tensid und die Bleichverbindung können die gleiche Verbindung sein oder beide Funktionen erfüllen. Die Bleichverbindung steht nur in dem Fall zur Wahl, wo das Tensid auch die Funktion einer Bleichverbindung erfüllen kann. Sonst wird die Bleichverbindung als bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung unbedingt notwendig betrachtet. Beispielsweise kann DOSS bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung als Tensid verwendet werden. DOSS kann auch eine Bleichverbindung bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung sein. Bei einer spezifisch bevorzugten Ausführungsform kann DOSS sowohl als Tensid als auch als Bleichverbindung eingearbeitet werden. Bei dieser Ausführungsform steht die Verwendung einer Bleichverbindung, bei der es sich nicht um DOSS handelt, zur Wahl.

**[0020]** Wahlweise können Antioxidationsmittel in eine erfindungsgemäße PVB-Harzzusammensetzung wäh-

rend der Plattenherstellung zum Hemmen der Oxidation des PVB-Harzes und/oder von Komponenten eingearbeitet werden. Bevorzugte Antioxidationsmittel sind herkömmlicherweise bekannt und im Handel erhältlich. Am bevorzugtesten sind bisphenolische Antioxidationsmittel, die überraschenderweise für die Herstellung von PVB-Platten geringer Verfärbung geeigneter sind, insbesondere wenn 3GO als Weichmacher verwendet wird. Bisphenolische Antioxidationsmittel sind im Handel erhältlich und verfügbar. Geeignete bisphenolische Antioxidationsmittel umfassen beispielsweise 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert.-butylphenol); 4,4'-Butylidenbis(2-tert.-butyl-5-methylphenol); 2,2'-Isobutylidenbis(4,6-dimethylphenol); und 2,2'-Methylenbis(6-tert.-butyl-4-methylphenol). Bisphenolische Antioxidationsmittel sind im Handel beispielsweise unter der Handelsbezeichnung ANOX<sup>TM</sup> 29, LOWINOX<sup>®</sup> 22M46, LOWINOX<sup>®</sup> 44B25 und LOWINOX<sup>®</sup> 221846 erhältlich.

**[0021]** Ein Antioxidationsmittel kann in irgendeiner wirksamen beschränkten Menge eingearbeitet werden. Bevorzugt wird das Antioxidationsmittel in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,6 %, auf das Gesamtgewicht der Platte bezogen, eingearbeitet. Noch bevorzugter liegt das Antioxidationsmittel in einer Menge von etwa 0,03 bis etwa 0,3 %, am bevorzugtesten in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,25 %, vor.

**[0022]** Andere Zusatzmittel sind herkömmlicherweise dafür bekannt, dass sie nützlich sind und können in eine erfindungsgemäße Harzzusammensetzung eingearbeitet werden. Derartige Zusatzmittel umfassen: Lichtstabilisatoren, insbesondere UV-Lichtstabilisatoren wie Tinuvin<sup>®</sup> P; Tinuvin<sup>®</sup> 326 und Tinuvin<sup>®</sup> 123. UV-Lichtstabilisatoren kennen die PVB-Zusammensetzung durch Absorbieren von Ultraviolettlicht und Verhindern unerwünschter Auswirkungen durch das UV-Licht auf das PVB stabilisieren. Adhäsionsregulierungsmittel wie beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Carbonsäuren, Erdalkalimetallsalze von anorganischen Säuren oder eine Kombination derartiger Salze kennen hinzugegeben werden. Oberflächenspannungsregulierungsmittel, wie Trans<sup>®</sup> 290 oder Trans<sup>®</sup> 296, die von Trans-Chemco erhältlich sind; oder Q2-3183A<sup>®</sup>, das von Dow Chemical erhältlich ist, können bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendet werden. Die Verwendung von Trans<sup>®</sup> 290 oder Trans<sup>®</sup> 296 wird bevorzugt.

**[0023]** Ein erfindungsgemäßes PVB-Harz kann durch Verfahren erhalten werden, die im Stand der Technik der PVB-Herstellung bekannt sind. Bei der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung verwendete PVB-Harze können durch Mischen von PVA mit Butyraldehyd in einem wässrigen Medium in Gegenwart einer Säure oder Mischung von Säuren bei einer Temperatur von 5 °C bis 100 °C hergestellt werden.

**[0024]** Typischerweise kann das Verhältnis von PVA zu Butyraldehyd so gewählt werden, dass das PVB eine restliche Hydroxylfunktionalität, herkömmlicherweise als OH-Zahl angegeben, aufweist. Die restliche Hydroxylfunktionalität kann ja nachdem, welche Eigenschaften in dem PVB erwünscht sind, variieren. Die relativen Mengen an Butyraldehyd und PVA, die erforderlich sind, um die erwünschte OH-Zahl in dem PVB-Harz zu erhalten, wird den mit dem Stand der Technik der PVB-Herstellung vertrauten Fachleuten ohne Weiteres offensichtlich sein. Bei der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung kann das restliche Hydroxyl im Bereich von etwa 14 bis etwa 30 liegen. Bevorzugt beträgt die OH-Zahl etwa 15 bis etwa 25. Noch bevorzugter beträgt die OH-Zahl etwa 15 bis etwa 20 und am bevorzugtesten weist das PVB-Harz bei der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung eine OH-Zahl im Bereich von etwa 17 bis 19 auf. Die OH-Zahl kann Standardmethoden wie ASTM D1396-92 gemäß bestimmt werden.

**[0025]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform kann ein erfindungsgemäßes PVB-Harz geringer Verfärbung durch ein Verfahren erhalten werden, das die folgenden Schritte umfasst:

- (I) Mischen von Polyvinylalkohol, Butyraldehyd, einer Saure oder Mischung von Säuren, Wasser und einem Tensid;
- (II) Stabilisieren der in Schritt (I) erhaltenen Mischung durch (a) Erhöhen des pH-Werts der Mischung auf mindestens pH 10, (b) Isolieren des Harzes durch Ablaufenlassen der Flüssigkeit, (c) Waschen des Harzes mit Wasser von neutralem pH-Wert;
- (III) Weichmachen der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung mit etwa 30 bis etwa 50 pph, auf das Trockengewicht des Polyvinylbutyralharzes bezogen, an Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylenglykoldi(2-ethylhexanoat), Tetraethylenglykoldiheptanoat, Dibutylsebacat und Mischungen derselben;
- (IV) wahlweise Mischen von (a) einer Polyvinylbutyralbleichverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Bisulfiten, anorganischen Bisulfiten und Sulfosuccinaten und/oder (b) einem Antioxidationsmittel und einem UV-Lichtstabilisator mit der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung, wobei (a) nur zur Wahl steht, wenn das Tensid ebenfalls eine Bleichverbindung ist; und
- (V) Extrudieren der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung bei einer Temperatur von etwa 175 °C bis etwa 225 °C, um eine Polyvinylbutyralfolie zu erhalten, die eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von mehr als etwa 32 °C und einen GI von weniger als 12 aufweist.

**[0026]** Die Schritte des hier beschriebenen Verfahrens können in verschiedener Reihenfolge durchgeführt werden. Beispielsweise ist, während es eventuell notwendig ist, Schritt (I) vor Schritt (II) auszuführen, es zum Zwecke des Erhalten einer erfindungsgemäßen Platte geringer Verfärbung nicht unbedingt notwendig, dass der Schritt (III) oder (IV) in irgendeiner spezifischen Reihenfolge ausgeführt wird. Obwohl es eventuell vorzuziehen ist, diese Schritte kurz vor oder gleichzeitig mit Schritt (V) durchzuführen. Auch ist die Reihenfolge der Zugabe von Komponenten bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung nicht kritisch, obwohl ein geschulter Fachmann erkennen wird, dass das Durchführen des Verfahrens auf gleichbleibende und geordnete Weise eventuell andere Vorteile haben kann. Beispielsweise kann der Weichmacher mit dem PVB entweder bevor oder während der Extrusion der PVB-Zusammensetzung, wie in der US-Patentschrift Nr. 5886075 beschrieben, gemischt werden kann.

**[0027]** Der Weichmacher kann in irgendeiner Menge zugegeben werden, die wünschenswert ist, um eine weichgemachte PVB-Platte zu erhalten. Der Weichmacher kann in einer Menge von etwa 30 bis etwa 50 pph, auf das Gesamtrockengewicht des Harzes bezogen, zugesetzt werden. Das „Trockengewicht“, wie hier verwendet, bezieht sich auf das Gewicht des trockenen Harzes, das heißt, nachdem Wasser von dem Harz entfernt worden ist. Bevorzugt liegt der Weichmacher in einer Menge von etwa 30 bis etwa 45 pph, am bevorzugtesten in einer Menge von etwa 32 bis etwa 45 pph vor.

**[0028]** Das Weichmachen kann entweder durch ein „Nass“-Verfahren oder ein „Trocken“-Verfahren durchgeführt werden. Das Nassverfahren, wie der Begriff hier verwendet wird, ist ein Verfahren, bei dem der Weichmacher mit einer wässrigen PVB-Harzaufschlämmung zusammen mit anderen Zusatzmitteln vor oder während die Mischung in einen Extruder eingeführt wird, gemischt wird. Eine Aufenthaltszeit von 2 bis 24 Stunden fit die Weichmacher/PVB-Mischung ist eventuell vorzuziehen, bevor die Mischung einem Extruder zugeführt wird. Ein Nassverfahren, das zur Verwendung hier geeignet ist, ist beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 3153009 beschrieben. Ein Trockenverfahren, wie der Begriff hier verwendet wird, ist ein Verfahren, bei dem der Weichmacher mit der trockenen PVB-Harzlocke gemischt wird, bevor oder während die Mischung in einen Extruder eingeführt wird. Ein Trockenverfahren, das zur Verwendung hier geeignet ist, ist beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 5886075 beschrieben.

**[0029]** Die  $T_g$  einer erfindungsgemäßen PVB-Platte, wie durch dynamisch-mechanische Analyse (DMA) gemessen, hängt von der Konzentration von in der Zusammensetzung verwendetem Weichmacher ab. Bei der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung weist eine Platte eine  $T_g$  von etwa 32 °C bis etwa 50 °C auf. Bevorzugt beträgt die  $T_g$  etwa 33 °C bis etwa 47 °C und noch bevorzugter etwa 35 °C bis etwa 45 °C.

**[0030]** Eine PVB-Harzplatte geringer Verfärbung, die für die Zwecke hier geeignet ist, kann durch ein Verfahren erhalten werden, das folgende Schritte umfasst: (1) Isolieren der PVB-Flocke von einer PVA-Butyraldehyd-Reaktionsmischung, die oben beschrieben worden ist; (2) wahlweises Vermischen eines Antioxiationsmittels und eines UV-Lichtstabilisators mit dem Weichmacher, um eine Mischung von Weichmacher/Zusatzmittel (weichgemachte Mischung) zu erhalten; und (3) Coextrudieren der Flocke, des Weichmachers, des Antioxiationsmittels und UV-Lichtstabilisators oder alternativ Coextrudieren der Flocke und der Weichmachermischung mit einem Speiseverhältnis der Weichmachermischung zur trockenen Flocke von etwa 30:100 (Gew.:Gew.) bis etwa 50:100 (Gew.:Gew.) bei einer Temperatur von etwa 175 °C bis etwa 225 °C, um ein PVB-Harz geringer Verfärbung zu erhalten, das einen GI von weniger als etwa 12 besitzt. Es ist vorzuziehen, das Antioxiationsmittel/den UV-Lichtstabilisator mit dem Weichmacher vor der Extrusion des Harzes zu mischen.

## BEISPIELE

**[0031]** Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele werden zum weiteren Veranschaulichen der vorliegenden Erfindung aufgeführt. Die Beispiele sollen den Umfang der Erfindung auf keinerlei Weise beschränken, noch sollen sie zum Definieren der Ansprüche oder der Beschreibung auf irgendeine Weise verwendet werden, die nicht mit der Erfindung, wie beansprucht und/oder hier beschrieben, im nicht Einklang steht.

**[0032]** Die folgenden Tests wurden in den unten angegebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet.

## HYDROXYLZAHL: ASTM D1396-92

**[0033]** Plattengelindex (GI): Ein Chip wird mit 21,0 Gramm Platte hergestellt und zu einer 10,0 mm dicken Scheibe eines Durchmessers von 50,8 mm unter Hitze gepresst. Die Chipherstellung involviert das Vorerhitzen

eines Stapels von 50,8 mm großen Scheiben, die aus der Platte geschnitten worden sind, in einer Form für eine Minute bei einer Kraft von 2200 N und 185 °C, gefolgt vom Erhöhen des Pressdrucks auf 32.000 N bei 185 °C für zwei Minuten und Kühlen unter der gleichen Kraft für 7,5 Minuten. Es ist kein verbleibendes Oberflächenmuster, das auf der extrudierten Platte vorhanden war, in dem Chip sichtbar. Der Gelindex wurde ASTM D1925-70 auf dem 10,0 mm dicken Chip bestimmt.

#### FLOCKENGELINDEX (GI)

**[0034]** Eine „Chip“-Probe wird aus 21,0 Gramm getrocknetem PVB-Harz (d.h. Flocke) hergestellt. Die Flockenfeuchte sollte vor der Chipherstellung weniger als 0,2 % betragen. Die getrocknete Flocke wird zu einem 1 cm großen, runden Chip eines Durchmessers von 5,08 cm unter Anwendung von Hitze gepresst. Die Chipherstellung involviert das Heißpressen der 21,0 Gramm getrockneten PVB-Harzes wie folgt:

Presszyklus	Zeit (min)	Temp. °C	Kraft (N)
a. Vorerhitzen	1,5	180	2220
b. Aushärten	2,0	180	86700
c. Kühlen	8,0		86700

**[0035]** Die Dicke des Chip wird gemessen und aufgezeichnet und der Gelindex (GI) wird dann ASTM D1925 gemäß bestimmt.

**[0036]** Die Glasübergangstemperatur –  $T_g$  wird durch DMA unter Anwendung des Verfahrens von ASTM D4065 mit Hilfe der Tangente Delta bei 1 Hz bestimmt.

#### BEISPIEL 1

**[0037]** Eine Poly(vinylbutyral)-Platte wurde wie folgt hergestellt: bei 90 °C wurde eine Mischung umfassend 32 Gewichtsteile Poly(vinylalkohol) eines durchschnittlichen Polymerisationsgrads von 618, der 99,5 % hydrolysiert war, und 68 Gewichtsteile PVA eines durchschnittlichen Polymerisationsgrads von 1005, das 99,5 % hydrolysiert war, in 615 Gewichtsteilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Dieser Lösung wurde 1 Gewichtsteil 88 %-ige Paratoluolsulfonsäure und ausreichend Schwefelsäure hinzugegeben, um die gelöste PVA-Lösung auf einen pH-Wert von 2 zu bringen. Mit Hilfe des in der US-Patentschrift 3153009 beschriebenen Verfahrens wurden 62 Gewichtsteile n-Butyraldehyd und 0,47 Gewichtsteile 70 %iges DOSS und die PVA-Lösung in ein bei 90 °C gehaltenes Gefäß hineingegeben. Nach einer Haltezeit von einer Stunde wurde eine Aufschlammung erhalten und die Aufschlammung wurde mit Natriumhydroxidlösung zum Erhöhen des pH-Werts auf 11 stabilisiert. Gleichzeitig mit der Stabilisierung wurden 0,07 Gewichtsteile Trans® 290-Oberflächenstabilisierungsmittel hinzugegeben. Die Aufschlammung wurde dann mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und gekühlt. Es wurde ein granuläres weißes PVB-Harz mit einer restlichen Hydroxylzahl von 18,6 und einem Flocken-GI von 8,8 erhalten. Die Flocke wurde mit 3GO-Weichmacher, der 4 Gramm pro Liter Tinuvin® P und 8 Gramm pro Liter Lowinox® 44B25-Antioxidationsmittel enthielt, gemischt und so extrudiert, dass die Aufenthaltszeit im Extrusionssystem etwa 15 bis 25 Minuten betrug. Das Speiserateverhältnis von Weichmacher zur trockenen Flocke betrug 35:100 (Gew.:Gew.). Kaliumformiatlösung wurde injiziert, um eine Kaliumkonzentration von 10 Teilen pro Million (ppm) in der Platte zu erreichen. Die Schmelztemperatur, die an der Schlitzdüse gemessen wurde, lag zwischen 210 und 215 °C. Der Platten-GI betrug 5,85.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL C1

**[0038]** PVB-Flocke wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0,4 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat anstatt des DOSS als Tensid verwendet wurden und kein anderes Oberflächenspannungsmodifizierungsmittel zugegeben wurde. Es wurde ein granuläres, weißes PVB-Harz mit einer restlichen Hydroxylzahl von 18,6 erhalten. Mit Hilfe der mit Natriumlaurylsulfat, wie hier beschrieben, erhaltenen Flocke wurde eine Platte wie in Beispiel 1 hergestellt. Die an der Schlitzdüse gemessene Schmelztemperatur lag zwischen 210 und 213 °C. Der Plattengelindex lag bei 25,05.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL C2

**[0039]** Die Flocke und die Platte wurden wie in Beispiel C1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 4 Gramm pro Liter Octylphenol anstatt Lowinox® 44B25 als Antioxidationsmittel in dem Weichmacher verwendet wurden und das Kaliumniveau 300 Teile pro Million (ppm) betrug. Der Plattengelindex betrug 13,57.

## Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung einer Polyvinylbutyralfolie geringer Verfärbung umfassend folgende Schritte:

(I) Mischen von Polyvinylalkohol, Butyraldehyd, einer Säure oder Mischung von Säuren, Wasser und einem Tensid;

(II) Stabilisieren der in Schritt (I) erhaltenen Mischung durch (a) Erhöhen des pH-Werts der Mischung auf mindestens pH 10, (b) Isolieren des Harzes durch Ablaufenlassen der Flüssigkeit, (c) Waschen des Harzes mit Wasser von neutralem pH-Wert;

(III) Weichmachen der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung mit etwa 30 bis etwa 50 pph, auf das Trockengewicht des Polyvinylbutyralharzes bezogen, an Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylenglykoldi(2-ethylhexanoat), Tetraethylenglykoldiheptanoat, Dibutylsebacat und Mischungen derselben;

(N) wahlweise Mischen von (a) einer Polyvinylbutyralbleichverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Bisulfiten, anorganischen Bisulfiten und Sulfosuccinaten und/oder (b) einem Antioxidationsmittel und einem UV-Lichtstabilisator mit der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung, wobei (a) nur zur Wahl steht, wenn das Tensid ebenfalls eine Bleichverbindung ist; und

(V) Extrudieren der Polyvinylbutyralharzzusammensetzung bei einer Temperatur von etwa 175 °C bis etwa 225 °C, um eine Polyvinylbutyralfolie zu erhalten, die eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von mehr als etwa 32 °C und einen GI von weniger als 12 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei (a) die Harzzusammensetzung mit etwa 30 bis etwa 50 pph Weichmacher weichgemacht wird; und (b) die Harzzusammensetzung ein Antioxidationsmittel und einen UV-Lichtstabilisator umfasst.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei die Harzzusammensetzung bei einer Temperatur von etwa 205 °C bis etwa 220 °C, bevorzugt etwa 210 °C bis etwa 220 °C extrudiert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Tensid ein Dialkylsulfosuccinat ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Tensid Natriumdioctylsulfococinat ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Harzzusammensetzung die Polyvinylbutyralbleichverbindung umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Bleichverbindung aus den Sulfosuccinaten ausgewählt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Bleichverbindung unter der organischen Bisulfiten und anorganischen Bisulfiten ausgewählt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Bleichverbindung ein Dialkylsulfosuccinat ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Bleichverbindung Natriumdioctylsulfosuccinat ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10, wobei das Polyvinylbutyral mit Hilfe eines Nassverfahrens weichgemacht wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10, wobei das Polyvinylbutyral mit Hilfe eines Trockenverfahrens weichgemacht wird.

13. Polyvinylbutyralfolie, durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1-12 erhalten.

14. Weichgemachte Polyvinylbutyralfolienzusammensetzung bestehend im Wesentlichen aus:

Polyvinylbutyral mit einer Hydroxyl-(OH-)Zahl von etwa 15 bis etwa 25; einem Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylenglykoldi(2-ethylhexanoat), Tetraethylenglykoldiheptanoat und Dibutylsebacat und Mischungen derselben, die in einer Menge von etwa 30 pph bis etwa 50 pph, auf das Trockengewicht des Polyvinylbutyralharzes bezogen, vorliegen; einem Tensid; und wahlweise umfassend entweder (i) eine Polyvinylbutyralbleichverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Bisulfiten, anorganischen Bisulfiten und Sulfosuccinaten; oder (ii) einem Antioxidationsmittel und einem Ultraviolett-(UV-)Lichtstabilisator oder (iii) sowohl (i) als auch (ii), wobei (i) nur zur Wahl steht, wenn das Tensid ebenfalls eine Bleichverbindung ist; und wobei die Folie eine Gelindex-(GI-)Farbe von weniger als 12 aufweist.



15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, wobei das Tensid ein Dialkylsulfosuccinate, bevorzugt Natrium-dioctylsulfosuccinat ist.

16. Polyvinylbutyralfolie umfassend die Polyvinylbutyralzusammensetzung nach den Ansprüchen 14 oder 15 umfasst.

17. Laminatartikel umfassend mindestens eine Polyvinylbutyralfolie nach einem der Ansprüche 13 oder 16.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen