



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 29 213 B4** 2007.04.12

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 29 213.2**  
 (22) Anmeldetag: **28.06.2002**  
 (43) Offenlegungstag: **05.02.2004**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **12.04.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 8/10** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Kuraray Specialities Europe GmbH, 65929 Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:  
**Fuss, Robert, Dr., 65835 Liederbach, DE;**  
**Schindler, Hermann, Dr., 65817 Eppstein, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

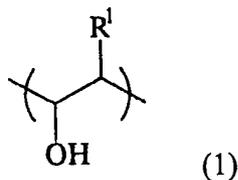
**DD 2 54 737 A1**  
**DD 2 54 735 A1**  
**EP 090 31 124 A**  
**EP 04 82 517 A2**  
**EP 04 57 190 A1**  
**E3 38 35 840 A1**  
**JP 60-2 25 732 A**  
**JP 58-1 91 702 A**  
**JP 58-1 91 701 A**  
**JP 04-3 25 503 A**  
**JP 01-0 86 465 A**  
**JP 2000-1 91 348 A**

(54) Bezeichnung: **Polyvinylacetale, deren Herstellung und Verwendung**

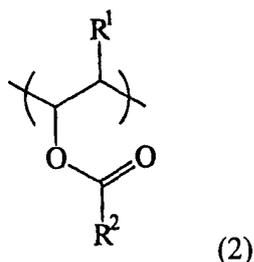
(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus

A.) 50,0 bis 99,9 Gewichtsteilen mindestens eines Polymers (A), welches

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)

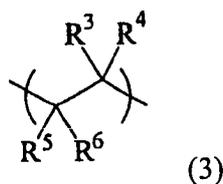


wobei R1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,  
 b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



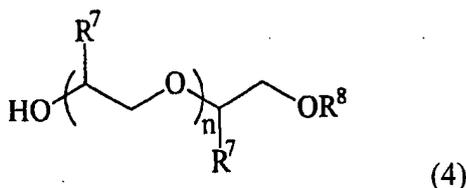
wobei R2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3)



wobei R3, R4, R5 und R6, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (A) enthält, und

B.) 0,01 bis 50,0 Gewichtsteilen mindestens einer Hydroxyverbindung (B) der Formel



wobei R7 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R8 Wasserstoff darstellt und n eine Zahl größer gleich 2 ist,

C.) mit mindestens einer Verbindung (0) der Formel (5)...

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft Polyvinylacetale, Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung.

**[0002]** Die Modifikation von Polyvinylalkohol mittels Acetalisierung ist eine seit langem bekannte und genutzte Reaktion. Gewöhnlich wird diese Kondensationsreaktion mit vollverseiften Polyvinylalkoholen durchgeführt, wobei die Umsetzungen soweit erfolgen, dass wasserunlösliche Produkte erhalten werden. In neuerer Zeit wurden auch teilverseifte Polyvinylalkohole als Edukt eingesetzt, welches Polyvinylbutyrale mit besonderen Eigenschaften ergab (DE 198 16722 A1).

**[0003]** Auch die teilweise Umsetzung der Polyvinylalkohole mit Aldehyden ist bekannt. Bei diesen Verfahren erhält man Produkte, die noch in Wasser löslich sind. Derartige Verfahren und Produkte sind u. a. beschrieben in DD-A 216028.

**[0004]** Durch eine gezielte Einstellung des Umsetzungsgrads sind weiterhin spezielle Produkte zugänglich, die weder in reinem Wasser noch in reinem Lösungsmittel, z. B. Ethanol, löslich sind. Derartige Produkte sind nur noch in ganz bestimmten Mischungsverhältnissen von Wasser und Lösungsmittel löslich.

**[0005]** Bei vielen Anwendung von reinen Polyvinylalkoholen, der (oben beschriebenen) modifizierten Produkte und der hochacetalisierten Polyvinylacetale ist der Zusatz von Weichmachern jedweder Art vonnöten, um die gewünschten Eigenschaften in diversen Anwendungen zu erreichen. Dies seien beispielsweise Folien von Polyvinylacetalen, besonders Polyvinylbutyralen, zum Einsatz als Zwischenschichten von Automobilscheiben (Front- und Seitenscheiben) und architektonischen (Fenster-)Scheiben (Bauglasscheiben). Ferner wären zu nennen: die Herstellung von Gieß- oder Extrusionsfolien aus (modifizierten) Polyvinylalkoholen, wo entsprechende Mengen an Weichmachern zugesetzt werden müssen, um entweder die gewünschte Art der Verarbeitung überhaupt erst zu ermöglichen (Extrusion) oder die erhaltenen Produkte (Folien, Beutel, Pouches usw.) in ihren Eigenschaften vorteilhaft zu beeinflussen (Flexibilität, Löslichkeiten, Schalldämmung).

**Stand der Technik**

**[0006]** Bekannte Weichmacher für Polyvinylacetale sind Ester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen bzw. Oligoalkylenglykolethern sowie verschiedene Phthalate, wie sie beispielsweise in der US 5,137,954 A beschrieben werden. Bevorzugt eingesetzt werden jedoch die Diester von Di-, Tri- und Tetraethylenglykolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren sowie Adipinsäure-Dialkylester. Dabei wird in der Technik häufig Triethylenglykol-di-e-ethylhexanoat (s. DE-A-24 53 780 und WO 97/24230) verwendet, weil es – allerdings nur bei niedrigen Polyvinylalkoholgehalten – mit dem Polyvinylacetal, insbesondere mit Polyvinylbutyral gut verträglich und darüber hinaus auch kostengünstig erhältlich ist.

**[0007]** Weiterhin ist all diesen Zusätzen gemein, dass es sich dabei um Mischungen von ein oder mehreren Verbindungen (Weichmacher, Additive usw. plus Polymeres) handelt, die mehr oder weniger gut miteinander verträglich sind. Dies hat zur Folge; dass sich derartige Mischungen oder Blends durch Migration entmischen bzw. separieren (Ausschwitzen des Weichmachers). Die Konsequenz ist, dass die (mechanischen) Eigenschaften der Produkte sich (nachteilig) verändern. So feuchten beispielsweise Folien auf, indem sich der Weichmacher an der Oberfläche ansammelt und somit die Folie ihre Elastizität verliert.

**[0008]** Mischungen von Polyvinylacetalen mit Weichmachern sind z.B. aus JP 2000-191348 A oder JP 09-031124 A bekannt. Bei Mischungen dieser Art können sich Polyvinylacetal und Weichmacher zumindest teilweise voneinander separieren.

**[0009]** Es wäre daher wünschenswert, ein Verfahren, sowie danach hergestellte plastifizierte Acetalpolymere, zu haben, die als Weichmacher fungierende Substanzen enthalten, die vorteilhafterweise aber nicht deren Separation vom restlichen Polymer aufweisen.

**[0010]** Aus dem Stand der Technik ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen bekannt, bei welchem man die Umsetzung des Polyvinylalkohols mit dem Aldehyd oder Keton nicht – wie ansonsten üblich – in Wasser sondern in Ethanol durchführt (s. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom Wiley-VCH, 1997, Keyword: Poly(Vinyl Acetals)). In der Praxis hat sich dieses Verfahren aufgrund der erhöhten Menge an Nebenprodukten allerdings nicht durchsetzen können. Darüber hinaus führt eine derartige Vorgehensweise zu nicht-plastifizierten Polyvinylacetalen.

**[0011]** Weiterhin ist bekannt, die Acetalisierung von Polyvinylalkohol in Gegenwart von nicht-ionischen Tensiden wie Polyethylenglykollaurylethern durchzuführen (s. JP 58191701 A oder JP 58-8191702 A). Nicht-ionische Tenside sind relativ unpolar, so dass auch hier die Gefahr einer späteren Separation aus der Mischung mit Polyvinylacetal besteht. Aus einem anderen technischen Gebiet, der Polymerisation von Acrylsäure oder Metacrylsäure gemäß JP 61086465 A ist die Acetalisierung von Polyvinylalkohol in Gegenwart dieser Polymere bekannt. Die so erhaltene Polymermischung weist keine Weichmacher auf.

#### Aufgabenstellung

**[0012]** In Anbetracht des Standes der Technik war es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polyvinylacetale zugänglich zu machen, die vergleichbare Eigenschaften wie die „weichgemachten“ Polyvinylacetale aufweisen und diese für einen längeren Zeitraum bewahren. Insbesondere sollte eine Veränderung des Eigenschaftsprofils der erfindungsgemäßen Polymere durch Migration und/oder Ausschwitzen von Komponenten nach Möglichkeit vermieden werden.

**[0013]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere anzugeben, welches auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig durchführbar ist.

**[0014]** Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung sollten auch besonders vorteilhafte Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Polymere aufgezeigt werden.

**[0015]** Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Polyvinylacetale, welche durch ein Herstellungsverfahren mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1 erhältlich sind. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polyvinylacetale werden durch die Produktansprüche beansprucht und die Ansprüche der Verwendungskategorie beschreiben besonders vorteilhafte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale.

**[0016]** Dadurch, dass man ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen bereitstellt, welches sich dadurch auszeichnet, dass man eine Mischung aus

- A.) 50,0 bis 99,99 Gewichtsteilen mindestens eines Polymers (A), welches  
a.) 1,0 bis 99,99 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



- wobei R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet,  
b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



- wobei R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,  
c.) 0 bis 70 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3)



- wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von

1 bis 500 g/mol sind, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (A) enthält, und B.) 0,01 bis 50,0 Gewichtsteilen mindestens einer Hydroxyverbindung (B) der Formel (4)



wobei  $\text{R}^7$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $\text{R}^8$  Wasserstoff darstellt und  $n$  eine Zahl größer gleich 2 ist, C.) mit mindestens einer Verbindung (C) der Formel (5) umgesetzt,



wobei  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{COOH}$ , eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind,

wobei man pro mol Hydroxylgruppen, die das Polymer (A) und die Hydroxyverbindung (B) in Summe enthalten, 0,0005 bis 0,5 mal der Verbindung (C) einsetzt, gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, Polyvinylacetale mit verbesserten Eigenschaften zugänglich zu machen, die vergleichbare Eigenschaften wie die konventionellen „weichgemachten“ Polyvinylacetale aufweisen, diese jedoch für einen längeren Zeitraum bewahren. Insbesondere ist bei den erfindungsgemäßen Polyvinylacetalen eine Veränderung des Eigenschaftsprofils durch Separation, Aufkonzentrieren, Migration und/oder Ausschwitzen von Komponenten auch nach längerer Zeit, wie beispielsweise einem Jahr, nicht zu beobachten.

**[0017]** Zugleich lassen durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Reihe weiterer Vorteile erzielen:

- ⇒ Eine „Weichmachung“ der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polyvinylacetale, beispielsweise durch Zugabe von konventionellen Weichmachern, ist nicht mehr erforderlich.
- ⇒ Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig.
- ⇒ Die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale können in vielfältiger Weise eingesetzt werden. Dabei ist ihre Anwendung nicht auf die bekannten Einsatzgebiete der herkömmlichen Polyvinylacetale beschränkt, sondern aufgrund ihrer deutlich verbesserten Langzeitstabilität ihrer Eigenschaften eignen sie sich auch für neue Anwendungsgebiete, die für die herkömmlichen Polyvinylacetale verschlossen sind.

**[0018]** Die erfindungsgemäßen Polymere sind durch ein Verfahren erhältlich, bei dem man eine Mischung aus

- A.) 50,0 bis 99,99 Gewichtsteilen mindestens eines Polymers (A) und
- B.) 0,01 bis 50,0 Gewichtsteilen mindestens einer Hydroxyverbindung (B)
- C.) mit mindestens einer Verbindung (C) der Formel (5) umgesetzt.

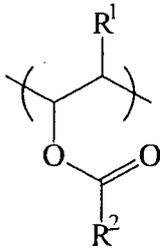
**[0019]** Dabei ergibt die Summe der Gewichtsteile aus A.) und B.) vorzugsweise 100 Gewichtsteile.

**[0020]** Das Polymer (A) enthält jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht

- a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)

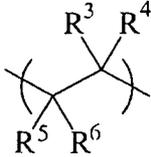


- b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



(2)

c.) 0 bis 70,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 70,0 Gew.-%, Struktureinheiten der Formel (3)



(3)

**[0021]** Dabei sind die jeweiligen Struktureinheiten natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Struktureinheit der Formel (3) nicht die Struktureinheiten der Formel (1) oder (2).

**[0022]** Der Rest  $R^1$  stellt jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff dar.

**[0023]** Der Rest  $R^2$  kennzeichnet Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder einen-Hexylgruppe, vorteilhafterweise eine Methyl- oder eine Ethylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

**[0024]** Die Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  sind jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol, zweckmäßigerweise Wasserstoff, ein gegebenenfalls verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid- und/oder Sulfonsäuregruppen enthalten kann.

**[0025]** Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (3) leiten sich von geradkettigen oder verzweigten Olefinen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, (Meth)acrylamiden und/oder Ethylensulfonsäure ab. Dabei haben sich Olefine, insbesondere solche mit einer endständigen C-C-Doppelbindung, die vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Ethylen, als ganz besonders günstig erwiesen. Weiterhin führen auch Struktureinheiten (3), die sich von Acrylamidopropenylsulfonsäure (AMPS) ableiten, erfindungsgemäß zu ganz besonders vorteilhaften Ergebnissen.

**[0026]** Die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (2) ist vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 mol %, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 25,0 mol%, insbesondere im Bereich von 1,0 bis 15,0 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2). Dabei wird gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Polymer (A) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 1,0 bis 2,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 3,0 bis 7,0 mol% Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 10,0 bis 15,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält.

**[0027]** Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymer (A), jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, > 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 60,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 70,0 Gew.-%, insbesondere > 80,0 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2). Besonders vorteilhafte Ergebnisse können dabei mit Polymeren (A) erzielt werden, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, > 85,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 90,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 95,0 Gew.-%, insbesondere > 99,0 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2) enthalten.

**[0028]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das Polymer (A) einen syndiotaktischen, isotaktischen und/oder ataktischen Kettenaufbau besitzen. Weiterhin kann es sowohl als random- als auch als Blockcopolymer vorliegen.

**[0029]** Die Viskosität des Polymers (A) ist erfindungsgemäß von untergeordneter Bedeutung, prinzipiell können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare Polymere (A) eingesetzt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, dass das Polymer (A) eine Viskosität im Bereich von 1 bis 70 mPas, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40 mPas, insbesondere im Bereich von 3 bis 30 mPas, aufweist (gemessen als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung nach Höppler bei 20°C, DIN 53015).

**[0030]** Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere (A) kann auf an sich bekannte Weise in einem zweistufigem Verfahren erfolgen. In einem ersten Schritt wird der entsprechende Vinylester in einem geeigneten Lösungsmittel, in der Regel Wasser oder ein Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol, unter Verwendung eines geeigneten Radikalstarters, radikalisch polymerisiert. Wird die Polymerisation in der Gegenwart radikalisch copolymerisierbarer Monomere durchgeführt, so erhält man die entsprechenden Vinylester-Copolymere.

**[0031]** Das Vinylester(co)polymer wird dann in einem zweiten Schritt, üblicherweise durch Umesterung mit Methanol, verseift, wobei man den Verseifungsgrad auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch Variation der Katalysatorkonzentration, der Reaktionstemperatur und/oder der Reaktionszeit, gezielt einstellen kann. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom Wiley-VCH, 1997, Keyword: Poly(Vinyl Acetals) und die dort angegebenen Literaturstellen verwiesen.

**[0032]** Die Hydroxyverbindung (B) genügt erfindungsgemäß der Formel (4)



**[0033]** Der Rest  $\text{R}^7$  bezeichnet Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht der Rest  $\text{R}^7$  für Wasserstoff.

**[0034]** Dabei können die Reste  $\text{R}^7$  jeweils unabhängig voneinander gewählt werden, d. h. jede Wiederholungseinheit- $\text{CHR}^7\text{-CH}_2\text{O-}$  kann einen anderen Rest  $\text{R}^7$  aufweisen. Folglich umfasst die vorstehende Definition der Hydroxyverbindung (B) sowohl Polyethylenglykol(monoether) und Polypropylenglykol(monoether) als auch Polyethylenglykol-co-propylenglykol(monoether). Letztere können sowohl einen statistischen als auch einen blockartigen Aufbau besitzen.

**[0035]** Der Rest  $\text{R}^8$  kennzeichnet Wasserstoff.

**[0036]**  $n$  ist eine Zahl größer gleich 2, vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 2 bis 1000, zweckmäßigerweise im Bereich von 3 bis 300 vorteilhafterweise im Bereich von 3 und 25, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 10, insbesondere im Bereich von 4 bis 6. Weiterhin können besonders günstige Ergebnisse erzielt werden, wenn  $n$  eine Zahl im Bereich von 10 bis 20, insbesondere im Bereich von 12 bis 15 ist.

**[0037]** Die Verbindung (C) besitzt erfindungsgemäß die Formel (5)



**[0038]** Die Reste  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  sind jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, COOH, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dabei können diese Alkyl- und Arylreste mit einer oder mehreren Carboxyl-, Hydroxyl-, Sulfonsäuregruppen und/oder Halogenatomen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, substituiert sein. Zu den bevorzugten Verbindungen (C) gehören Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, 2-Ethoxybutyraldehyd, Paraldehyd,

1,3,5-Trioxan, Capronaldehyd, 2-Ethylhexanal, Pelargonaldehyd, 3,5,5-Trimethylhexanal, 2-Formyl-benzoesulfonsäure, Aceton, Ethylmethylketon, Butylethylketon und/oder Ethylhexylketon. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Glyoxylsäure HCO-COOH als Verbindung (C) verwendet.

**[0039]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich der Einsatz von Aldehyden, d. h. von Verbindungen der Formel (5) mit  $R^9$  = Wasserstoff und  $R^{10}$  = Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder eine iso-Propylgruppe, vorzugsweise von Formaldehyd und/oder n-Butyraldehyd, insbesondere von n-Butyraldehyd, ganz besonders bewährt.

**[0040]** Die Anteile der Ausgangsverbindungen (A), (B) und (C) werden erfindungsgemäß derart gewählt, dass man pro mol Hydroxylgruppen, die das Polymer (A) und die Hydroxyverbindung (B) in Summe enthalten, 0,0005 bis 0,5 mol der Verbindung (C) einsetzt.

**[0041]** Darüber hinaus werden die Verbindungen (B) und (C) vorzugsweise in einem Verhältnis Verbindung (C)/Verbindung (B) von größer gleich eins eingesetzt.

**[0042]** Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen (A), (B) und (C) erfolgt vorzugsweise in mindestens einem inerten Lösungsmittel, wobei der Begriff „inertes Lösungsmittel“ für solche Lösungsmittel steht, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht mit den im Reaktionssystem vorliegenden Verbindungen reagieren. Ein in diesem Zusammenhang besonders zweckmäßiges Lösungsmittel ist Wasser.

**[0043]** Weiterhin führt man die Reaktion günstigerweise in Gegenwart saurer Katalysatoren durch. Geeignete Säuren umfassen sowohl organische Säuren, wie beispielsweise Essigsäure als auch mineralische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, wobei sich der Einsatz von Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure in der Technik besonders bewährt hat. Die Durchführung der Reaktion erfolgt vorzugsweise derart, dass man eine Mischung aus den Komponenten (A) und (B) in wässriger Lösung vorlegt, die Verbindung (C) in diese Lösung einträgt und anschließend den sauren Katalysator zutropft. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat es sich auch als günstig erwiesen, eine Mischung aus den Komponenten (A) und (B) in wässriger Lösung vorzulegen, den sauren Katalysator in diese Lösung einzurühren und anschließend die Umsetzung durch Zugabe der Verbindung (C) zu starten.

**[0044]** Die Reaktionstemperatur kann man über einen weiten Bereich variieren, aber häufig liegt die Temperatur im Bereich von  $-20,0^{\circ}\text{C}$  bis  $100,0^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise im Bereich von  $0,0^{\circ}\text{C}$  bis  $80,0^{\circ}\text{C}$ . Ähnliches gilt für den Druck bei der die Umsetzung vollzogen wird. So kann die Reaktion sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Obwohl die Reaktion auch unter Luft stattfinden kann, hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als günstig erwiesen, die Umsetzung unter Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise Stickstoff und/oder Argon, durchzuführen, wobei vorzugsweise ein geringer Sauerstoffanteil vorhanden ist.

**[0045]** Das Löslichkeitsverhalten der erfindungsgemäßen Polymere lässt sich über den Acetalisierungsgrad einstellen. Dieser nimmt im Laufe der Reaktion zu, wodurch die Löslichkeit des entstehenden Produkts im wässrigen Medium abnimmt. Durch das Verschieben der hydrophilen-lipophilen Balance (HLB) zunehmend in Richtung hydrophob separiert sich das Produkt von der wässrigen Phase, zunächst sichtbar durch Eintrüben der Lösung und schließlich durch gänzlich Ausfallen aus derselben. Das „vollacetalisierte“ Endprodukt ist nicht mehr im Wasser löslich. Es wird als Feststoff separiert und nach entsprechender Aufarbeitung als reines Produkt gewonnen.

**[0046]** Reduziert man nun die Menge an Verbindung (C), läuft die Reaktion bis zum gesamten Verbrauch derselben. Je nach der eingesetzten Menge ist das Produkt vollkommen wasserlöslich oder zeigt mit zunehmender Acetalisierung einen temperaturabhängigen Trübungspunkt, d. h. die Löslichkeit des Polymers in Wasser ist – bei gegebener Temperatur – von der Höhe der Umsetzung abhängig. Derart gelingt es auch, Produkte herzustellen, die zwar bei der Synthese aus der wässrigen Phase ausölen, durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln, z. B. Alkoholen, wie Ethanol, jedoch wieder vollständig gelöst werden können. Diese Produkte sind dann nur in diesem speziellen, dem HLB-Wert des Polymeren angepassten, Gemisch löslich. Daraus hergestellte Filme sind dann weder in reinem Wasser noch im organischen Lösungsmittel löslich.

**[0047]** Alternative Herstellungsweisen der erfindungsgemäßen Polymere sind dem Fachmann offensichtlich. So ist es beispielsweise möglich, anstelle der Verbindung (C) Verbindungen einsetzen, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen Verbindungen (C) freisetzen. Hierzu gehören u. a. cyclische Trimere von Aldehyden sowie Acetale von Aldehyden oder Ketonen. Weiterhin ist es selbstverständlich auch möglich, das Polymer

(A) zunächst durch Umsetzung mit einer entsprechenden Menge an Verbindung (C) teilweise zu acetalisieren, dann die Hydroxyverbindung (B) zuzumischen und die resultierende Mischung mit einer weiteren Menge an Verbindung (C) umsetzen.

**[0048]** Die Struktur der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale ist zum derzeitigen Zeitpunkt noch nicht vollständig geklärt. Dennoch deuten die derzeitigen Ergebnisse darauf hin, dass die Hydroxyverbindung (B) kovalent an das Polymer gebunden ist, da es sich – im Gegensatz zu herkömmlichen Weichmachern – nicht mehr aus dem Polymer, beispielsweise mittels einer Extraktion (z. B. durch Soxhlet-Extraktion), isolieren lässt. Es versteht sich jedoch von selbst, dass die Lehre der vorliegenden Erfindung nicht auf diese Interpretation beschränkt ist.

**[0049]** Das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale unterscheidet sich deutlich sowohl von herkömmlichen Polyvinylacetalen, die keinen Weichmacher enthalten, als auch von solchen Polyvinylacetalen, die bei gleichem Umsetzungsgrad (Acetalisierungsgrad) durch Zugabe von Weichmacher plastifiziert wurden. Verglichen mit herkömmlichen Polyvinylacetalen, die keinen Weichmacher enthalten, weisen die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale bei gleichem Acetalisierungsgrad beispielsweise eine niedrigere Glasübergangstemperatur, ein erhöhtes Formveränderungsvermögen, eine geringere Entropieelastizität, erhöhte elastische Eigenschaften, eine geringere Härte und meist ein gesteigertes Haftvermögen auf.

**[0050]** Gegenüber den Polyvinylacetalen, die bei gleichem Umsetzungsgrad (Acetalisierungsgrad) durch Zugabe von Weichmacher plastifiziert wurden, zeichnen sie sich insbesondere durch eine verbesserte Langzeitbeständigkeit ihrer Eigenschaften aus, vor allem ist bei den erfindungsgemäßen Polyvinylacetalen eine Veränderung des Eigenschaftsprofils durch Separation, Aufkonzentrieren, Migration und/oder Ausschwitzen von Komponenten durch atmosphärische Einflüsse auch nach längerer Zeit, wie beispielsweise einem Jahr, nicht zu beobachten. Dabei werden in diesem Zusammenhang unter atmosphärischen Einflüssen alle die Faktoren verstanden, die bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetalen, insbesondere im Freien, auftreten können, wie beispielsweise Sonneneinstrahlung, Sauerstoff, Ozon, weitere gasförmige Bestandteile der Luft, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Niederschläge, Staubablagerungen usw..

**[0051]** Diese verbesserten Langzeiteigenschaften können insbesondere beim Vergleich der Glasübergangstemperatur (vorzugsweise gemessen mittels DSC, Mettler Toledo Star System, Heizrate 10K/min, 2. Heizen), dem Entropieelastizitätsmodul (vorzugsweise gemessen gemäß DIN 7724 (Februar 1972)), der Reißfestigkeit (vorzugsweise gemessen gemäß DIN 53455), der Reißdehnung (vorzugsweise gemessen gemäß DIN 53455), der Wasseraufnahme und/oder der Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale mit herkömmlich extern-plastifizierten Polyvinylacetalen beobachtet werden.

**[0052]** Die erfindungsgemäßen Produkte lassen sich in herkömmlicher Art verarbeiten und zeigen bei vielen Anwendungen neuartige und spezielle Eigenschaften. So ist beispielsweise die Löslichkeit in reinem Wasser über den HLB-Wert nach Wunsch einstellbar. Daraus hergestellte Gegenstände und Formkörper können in ihrer Löslichkeit den speziellen Bedingungen der mit ihr in Wechselwirkung tretenden Medien angepasst werden. So ist beispielsweise die Löslichkeit auf bestimmte pH-Wert-Bereiche optimierbar, ohne dass die Gegenstände ihre Eigenschaften, wie Flexibilität und Belastbarkeit, verlieren. Beim Verpacken von Haushaltschemikalien oder Agrochemikalien ist dies besonders vorteilhaft. Folien aus den erfindungsgemäßen Produkten können gezielt auf eine gute Löslichkeit bei beispielsweise pH 2 optimiert werden, was bisher mit kommerziellen Produkten nicht möglich war. Auch ist die Löslichkeit im Alkalischen oft nicht gegeben. Auch hier stellen die erfindungsgemäßen Produkte eine Lösung dar.

**[0053]** Mögliche Einsatzgebiete für den erfindungsgemäßen hochtransparenten Kunststoff sind dem Fachmann offensichtlich. Er eignet sich insbesondere für alle Anwendungen, die für Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylformale und/oder Polyvinylbutyrale vorgezeichnet sind. Bevorzugte Anwendungsgebiete umfassen ihre Verwendung als Verbundglasfolien und für Klebstoffe sowie wieder abziehbare Beschichtungen. Auch sind sie als Fasern besonders vorteilhaft einsetzbar.

**[0054]** In vielen Fällen werden auch neue, erweiterte Einsatzbereiche zugänglich; beispielsweise im Bereich der Additive für Bauchemikalien (Fliesenkleber, Mörtel, zementäre Massen und dergleichen), im Bereich Emulsions- und Suspensionspolymerisation.

**[0055]** Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sind Flächengebilde, insbesondere Folien, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 0,5  $\mu\text{m}$  bis 1 mm. Diese können – je nach gewünschter Glasübergangstemperatur  $T_g$  – geringe

Mengen, vorzugsweise kleiner 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Polyvinylacetal, üblicher Weichmacher, wie Phthalate, Trimellitate, acyclische, aliphatische Dicarbonsäureester, Phosphate, Fettsäureester, insbesondere Triethylenglykol-bis-(2-ethylbutyrat), und/oder Hydroxycarbonsäureester, enthalten. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, dass die Polyvinylacetale keine weiteren Zusätze enthalten.

**[0056]** Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Polyvinylacetal-Folien als Folienverbund eingesetzt, welcher mindestens eine Schicht aus dem erfindungsgemäßen Polyvinylacetal aufweist. Vorzugsweise werden sie zu mehrlagigen Sandwich-Folien für Sicherheits-Interlayer kaschier, die im Bereich der Schalldämmung eingesetzt werden können. Die Schalldämmung bei solchen Glasverbunden wird z. Zt. dadurch erreicht, dass z. B. die verwendete Zwischenfolie mit sehr großen Mengen geeigneter Weichmacher versetzt werden, um die notwendige niedrige Glasübergangstemperatur von z. B. 10-20°C zu erreichen. Auf die Migration, insbesondere bei Sonneneinstrahlung und den dadurch erwirkten schädlichen Effekten wurde oben bereits hingewiesen. Eine weitere Methode besteht darin, solche „Schalldämmfolien“ mit Folien herkömmlicher, wesentlich weniger Weichmacher enthaltenden Polyvinylacetal-Folien beidseitig zu kaschieren, um den Schalldämmeffekt zu optimieren. Speziell hier ist, physikalisch begründet, eine verstärkte Weichmacherwanderung zu beobachten, wodurch sich die Eigenschaften des Verbundes verschlechtern.

**[0057]** Im Gegensatz dazu besitzt eine Folie aus dem erfindungsgemäßen Polyvinylacetal bei gleicher externer Plastifizierung wie herkömmliche Polyvinylacetal-Typen eine wesentlich geringere Glasübergangstemperatur. Kaschier, man diese beiden Typen mit z. B. gleichem Weichmachergehalt, ergibt sich somit eine migrationsfreie Verbundfolie mit eingestellter Schalldämmung und zeitlich konstanten Gesamteigenschaften. Noch bessere Ergebnisse können mit einer Verbundfolie erzielt werden, die durch Kaschierung verschiedener, erfindungsgemäßer Polyvinylacetal-Typen erhältlich ist, die sich vorzugsweise in der Glasübergangstemperatur unterscheiden und vorzugsweise weichmacherfrei sind.

**[0058]** Die nachfolgenden Beispiele und das Vergleichsbeispiel dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Dabei werden die eingesetzten Polyvinylalkohole nach der von der Firma Kuraray Specialities Europe GmbH (KSE) genutzten Nomenklatur beschrieben. Die in der Typenbezeichnung an der ersten Stelle genannte Zahl kennzeichnet die Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung bei 20°C als relatives Maß für den Polymerisationsgrad des Polyvinylalkohols; die zweite Zahl gibt den Hydrolysegrad (Verseifungsgrad) des dem Typ zugrunde liegenden Polyvinylacetats an (teilhydrolysierte und vollhydrolysierte Polyvinylalkoholtypen). Es gelten die von der Fa. Kuraray Specialities Europe GmbH angegebenen üblichen Schwankungen bezüglich der Kenndaten, d. h., die Viskosität kann eine Schwankung von  $\pm 0,5$  mPa s, der Hydrolysegrad eine Schwankung von  $\pm 1$  Mol-% aufweisen.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1:

**[0059]** 504 g Polyvinylalkohol Mowiol® 10-98 werden in 6696 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 50,4 g Polyethylenglykol PEG 200 werden 320 g n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 5°C gestartet. Die Gesamtdosierzeit für insgesamt 1008 ml Salzsäure beträgt 180 Minuten. Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 30°C erwärmt und weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und hinreichend mit Wasser gewaschen und mit 10 Gew.-%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Überschüssige Lauge wird durch kurzes Waschen mit Wasser entfernt. Anschließend wird das Produkt getrocknet. Das erhaltene Produkt weist einen Restacetatgehalt von 1,59 Mol-% bezogen auf die Gesamtzahl aller OH-Gruppen im ursprünglich eingesetztem Mowiol und einen Rest-Polyvinylalkoholgehalt von 20,14 Mol-% bezogen auf die Gesamtzahl aller OH-Gruppen im ursprünglich eingesetztem Mowiol auf. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 10 Gew.-%igen Lösung in Ethanol 440 mPas und bei einer 5 Gew.-%igen Lösung in Butanol 113 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 70°C.

##### Beispiel 2:

**[0060]** 504 g Polyvinylalkohol Mowiol® 28-99 werden in 6696 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 50,4 g Polyethylenglykol PEG 200 werden 325 g n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 5°C gestartet. Die Gesamtdosierzeit für insgesamt 1008 ml Salzsäure beträgt 180 Minuten. Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum

von 2 Stunden auf 30°C erwärmt und weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und hinreichend mit Wasser gewaschen und mit 10 Gew.-%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Überschüssige Lauge wird durch kurzes Waschen mit Wasser entfernt. Anschließend wird das Produkt getrocknet. Das erhaltene Produkt weist einen Restacetatgehalt von 1,09 Mol-% bezogen auf die Gesamtzahl aller OH-Gruppen im ursprünglich eingesetztem Mowiol und einen Rest-Polyvinylalkoholgehalt von 20,34 Mol-% bezogen auf die Gesamtzahl aller OH-Gruppen im ursprünglich eingesetztem Mowiol auf. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 5 Gew.-%igen Lösung in Ethanol 173 mPa s und bei einer 5 Gew.-%igen Lösung in Butanol 570 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 72°C.

Beispiel 3:

**[0061]** 504 g Polyvinylalkohol Mowiol® 18-88 werden in 6696 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 61,7 g Triethylenglycol werden 314 g n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 1°C gestartet. Nach Eindosieren von 16 % der Gesamtmenge an HCl über einen Zeitraum von 40 Minuten, wird die Zudosierung für 60 Minuten gestoppt. Die Gesamtdosierzeit für insgesamt 1008 ml Salzsäure beträgt 180 Minuten. Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 30°C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und hinreichend mit Wasser gewaschen und mit 10 Gew.-%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Überschüssige Lauge wird durch kurzes Waschen mit Wasser entfernt. Anschließend wird das Produkt getrocknet. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 10 Gew.-%igen Lösung in Ethanol 854 mPa s und bei einer 10 Gew.-%igen Lösung in Butanol 2805 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 66 °C.

Beispiel 4:

**[0062]** 504 g Polyvinylalkohol Mowiol® 4-98 werden in 6696 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 50,4 g Genapol PF 10 werden 321 g n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 5°C gestartet. Die Gesamtdosierzeit für insgesamt 1008 ml Salzsäure beträgt 120 Minuten. Dann wird 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 30°C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und hinreichend mit Wasser gewaschen und mit 10 Gew.-%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Überschüssige Lauge wird durch kurzes Waschen mit Wasser entfernt. Anschließend wird das Produkt getrocknet. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 10 Gew.-%igen Lösung in Ethanol 31,55 mPa s und bei einer 10 Gew.-%igen Lösung in Butanol 115 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 62 °C.

Beispiel 5:

**[0063]** 504 g Polyvinylalkohol Mowiol® 8-88 werden in 6696 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 50,4 g Genapol PF 20 werden 258 g n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 5°C gestartet. Die Gesamtdosierzeit für insgesamt 1008 ml Salzsäure beträgt 120 Minuten. Dann wird 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 30°C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und hinreichend mit Wasser gewaschen und mit 10 Gew.-%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Überschüssige Lauge wird durch kurzes Waschen mit Wasser entfernt.

**[0064]** Anschließend wird das Produkt getrocknet. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 10 Gew.-%igen Lösung in Ethanol 325 mPa s und bei einer 10 Gew.-%igen Lösung in Butanol 945 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 69 °C.

Beispiel 6:

**[0065]** 504 g Polyvinylalkohol Mowiol® 28-99 werden in 6696 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 50,4 g Genapol PF 20 werden 325 g n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 5°C gestartet. Die Gesamtdosierzeit für insgesamt 1008 ml Salzsäure beträgt 120 Minuten. Dann wird 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 30°C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und hinreichend mit Wasser gewaschen und mit 10 Gew.-%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Überschüssige Lauge wird durch kurzes Waschen mit Wasser entfernt. Anschließend wird das Produkt getrocknet. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 5 Gew.-%igen Lösung in Ethanol

136 mPa s und bei einer 5 Gew.-%igen Lösung in Butanol 453 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 71 °C.

#### Beispiel 7:

**[0066]** Polyvinylalkohol Mowiol® 26-88 (1080 g) wird in E-Wasser (6120 g) entsprechend der bekannten Weise gelöst. Nach Abkühlen der Lösung werden bei 40°C unter Rühren 43,2 g Polyethylenglykol PEG 200 (das entspricht 4 Mol-% bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol) und n-Butyraldehyd (27,6 g; 4 Mol-% bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol) zugegeben. Bei Raumtemperatur wird über einen Zeitraum von 120 Minuten eine Menge von 200 ml 20 Gew.-%ige Salzsäure zudosiert und anschließend 120 Minuten nachgerührt. Mit 10 Gew.-%iger Natronlauge wird anschließend auf pH 7 bis 8 eingestellt. Der pH-Wert wird über einen Zeitraum von 2-3 Stunden kontrolliert und ggf. nachgeregelt. Das erhaltene Produkt hat eine Viskosität von 19,63 mPa s (4 Gew.-% Wasser, Höppler, DIN 53015) bzw. 229 mPa s (8 Gew.-% in Wasser, Höppler, DIN 53015). Der Trübungspunkt bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung beträgt 56 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung 50 °C. Die Fällungspunkte bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung betragen 67 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung 66 °C. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 70 °C.

#### Vergleichsbeispiel 1:

**[0067]** Beispiel 7 wurde, jedoch ohne Zugabe von Polyethylenglykol PEG 200, wiederholt. Die Analysendaten lauten wie folgt: Viskosität 21,7 mPa s (4 Gew.-% in Wasser, Höppler, DIN 53015) bzw. 270 mPa s (8 Gew.-% in Wasser, Höppler, DIN 53015). Der Trübungspunkt bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung beträgt 61 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung 72 °C. Die Fällungspunkte bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung betragen 69 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung 75 °C. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 75 °C.

#### Beispiel 8:

**[0068]** 900 g eines carboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohols mit einer Ausgangsviskosität von 14 mPa s (4 Gew.-% wässrige Lösung, Höppler, DIN 53015) und einem Hydrolysegrad von 95 mol-% wurden in 6300 ml Wasser gelöst, wodurch eine 12,5 Gew.-%ige Polyvinylalkohollösung erhalten wurde. Nach Abkühlen auf ca. 40°C wurden 90g Polyethylenglykol PEG 200 (10 Gew.-% bezogen auf eingesetzten Polyvinylalkohol) und 66 g n-Butyraldehyd in diese Lösung eingetragen und 5 Minuten gerührt. Bei Umgebungstemperatur wurden 422 ml einer 20 Gew.-%igen Salzsäure zudosiert, um einen pH von 1 zu erzielen. Die Reaktion wurde durch die Säurezugabe automatisch gestartet und bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Dosierende wurde 120 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Mit Natronlauge (10 Gew.-%ig) wurde anschließend ein neutraler bis schwach alkalischer pH-Wert eingestellt (Verbrauch: ca. 940 ml). Die derart erhaltene Produktlösung hatte einen Feststoffgehalt von 13,4 Gew.-%. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 betrug bei einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung 8,5 mPa s und bei einer 8 Gew.-%igen wässrigen Lösung 55 mPa s. Die Produktlösung wies weder einen Trübungspunkt bei 43°C (4 Gew.-%ige wässrige Lösung) und einen Fällungspunkt bei 55°C (4 Gew.-%ige wässrige Lösung) auf.

**[0069]** Aus der wässrigen Lösung wurde mittels Gießtechnologie ein Film hergestellt und dessen Eigenschaften ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

	Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 8	Beispiel 9
Max. Reißfestigkeit des Films (23°C, 50% rel. F.)	46,9 N/mm <sup>2</sup>	23,4 N/mm <sup>2</sup>	25,4 N/mm <sup>2</sup>
Reißdehnung des Films bis Bruch (23°C, 50% rel. F.)	230 %	168 %	256 %
Wasseraufnahme des Films (23°C, 50% rel. F.)	3,6 %	2,9 %	4,4 %
Oberflächenspannung des Films	38 mN/m	38 mN/m	32 mN/m
T <sub>g</sub>	89 °C	71 °C	65 °C
Wasserlöslichkeit des Films (22°C)	4 min	Zerfall: 2 min Gelöst: 25 min	Zerfall: 4 min Gelöst: 25 min
pH2-Löslichkeit des Films (RT; in H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	6 Min	Zerfall: 1 min > 95 % gelöst: 45 min	Zerfall: 4 min Gelöst: 23 min
Alkalilöslichkeit des Films (60°C)	8 Min	Gelöst: 10 min	Gelöst: 17 min
Cloroxtest des Films (21°C)	16 Min.	Zerfall: 10 min > 99 % gelöst: 15 min	Zerfall: 6 min Gelöst: 11 min

## Beispiel 9:

**[0070]** Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 9, jedoch unter Verwendung von 15 Gew.-% Polyethylenglykol PEG 200, bezogen auf den eingesetzten Polyvinylalkohol. Die Eigenschaften eines daraus gewonnenen Films sind ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt.

## Vergleichsbeispiel 2:

**[0071]** Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 9, jedoch ohne Polyethylenglykol PEG 200. Die Eigenschaften eines daraus gewonnenen Films sind ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 10:

**[0072]** 1080 g Polyvinylalkohol Mowiol® 8-88 werden in 6120 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 108 g Polyethylenglykol PEG 200 wird ein Gemisch aus 69,4 g n-Butyraldehyd und 42,3 g Paraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung bis ein pH von ca. 1 erreicht wird (195 ml), wird die Reaktion bei 22°C gestartet. Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeit-

raum von 2 Stunden gerührt. Mit 10 Gew.-%iger Natronlauge wird alkalisch gestellt (500ml). Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung 6,7 mPa s und bei einer 8 Gew.-%igen wässrigen Lösung 39,8 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 60 °C.

#### Beispiel 11:

**[0073]** 1080 g Polyvinylalkohol Mowiol® 10-98 werden in 6120 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 108 g Polyethylenglykol PEG 200 wird ein Gemisch aus 86,0 g n-Butyraldehyd und 52,5 g Acetaldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung bis ein pH von ca. 1 erreicht wird (200 ml), wird die Reaktion bei 20°C gestartet. Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden gerührt. Mit 10 Gew.-%iger Natronlauge wird alkalisch gestellt (455 ml). Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung 8,4 mPa s und bei einer 8 Gew.-%igen wässrigen Lösung 59 mPa s. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 71 °C.

#### Vergleichsbeispiel 3:

**[0074]** Beispiel 11 wurde, jedoch ohne Zugabe von Polyethylenglykol PEG 200, durchgeführt. Die Analysendaten lauten wie folgt: Viskosität 10,8 mPa s (4 Gew.-%, wässrige Lösung, Höppler, DIN 53015) bzw. 90,5 mPa s (8 Gew.-%; wässrige Lösung, Höppler). Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 85 °C.

#### Beispiel 12:

**[0075]** 100 kg Polyvinylalkohol Mowiol® 18-88 werden in 567 kg Wasser gelöst. Nach Eintrag von 5000 g Polyethylenglykol 200 werden 3,24 kg n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 20°C gestartet (24,1 l). Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden gerührt. Mit 10 Gew.-%iger Natronlauge wird alkalisch gestellt (60,2 l). Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung 13,17 mPa s und bei einer 8 Gew.-%igen wässrigen Lösung 120,50 mPa s. Der Trübungspunkt bei 4 Gew.-% wässrigen Lösung beträgt ~42 °C, bei 8 Gew.-% wässrigen Lösung ~40 °C. Die Fällungspunkte bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung betragen ~58 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung ~60 °C.

#### Beispiel 13:

**[0076]** 100 kg Polyvinylalkohol Mowiol® 26-88 werden in 566,67 kg Wasser gelöst. Nach Eintrag von 13000 g Polyethylenglykol 200 werden 5,22 kg n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 20°C gestartet (15,0 l). Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden gerührt. Mit 10 Gew.-%iger Natronlauge wird alkalisch gestellt (26,4 l). Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung 17,46 mPa s und bei einer 8 Gew.-%igen wässrigen Lösung 236,4 mPa s. Der Trübungspunkt bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung beträgt ~37 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung ~36 °C. Die Fällungspunkte bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung betragen ~41 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung ~41 °C.

#### Beispiel 14:

**[0077]** 100 kg Polyvinylalkohol Mowiol® 28-99 werden in 900 kg Wasser gelöst. Nach Eintrag von 3000 g Polyglykol B 11/50 werden 6,54 kg n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 20°C gestartet (23,6 l). Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden gerührt. Mit 10 Gew.-%iger Natronlauge wird alkalisch gestellt; pH 8 (52,8 l). Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung 23,94 mPa s und bei einer 8 Gew.-%igen wässrigen Lösung 327,40 mPa s. Der Trübungspunkt bei 4 Gew.-% beträgt ~46 °C, bei 8 Gew.-% ~44 °C. Die Fällungspunkte bei 4 Gew.-%iger Lösung betragen ~56 °C, bei 8 Gew.-%iger Lösung ~60 °C.

#### Beispiel 15:

**[0078]** 100 kg Polyvinylalkohol Mowiol® 4-88 werden in 567 kg Wasser gelöst. Dazu wird die Lösung auf 95 °C für mindestens 30 Minuten erwärmt. Bei ca. 50–40 °C Innentemperatur werden 5000 g Polyethylenglykol

200 eingetragen. Nach 30 minütigem Rühren werden 3,25 kg n-Butyraldehyd hinzugegeben. Durch Zudosieren von 20 Gew.-%iger Salzsäurelösung wird die Reaktion bei 20°C gestartet (5,6 l). Nach Beenden der Salzsäuredosierung wird die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2 Stunden gerührt. Mit 10 Gew.-%iger Natronlauge wird alkalisch gestellt; pH 8 (25,1 l). Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung 23,94 mPa s und bei einer 8 Gew.-%igen wässrigen Lösung 327,40 mPa s. Der Trübungspunkt bei 4 Gew.-%iger wässriger Lösung beträgt ~70 °C, bei 8 Gew.-%iger wässriger Lösung ~74 °C. Fällungspunkte werden nicht beobachtet.

**[0079]** In der nachfolgenden Tabelle ist exemplarisch für einen teilverseiften und einen vollverseiften Polyvinylalkohol, hier Mowiol 18-88 bzw. 28-99, eine Vielzahl von Modifikationen durchgeführt und die Analysendaten der erhaltenen Produkte bestimmt worden (s. Tabelle 2 und 3).

Tabelle 2: Polymer (A): Mowiol 18-88, Acetalisierungsgrad: 8 mol-% bezogen auf die Gesamtzahl aller OH-Gruppen im Mowiol, Verbindung (B): PEG 200, Verbindung (C): n-Butyraldehyd

Menge an Verbindung (B) <sup>1</sup> [Gew.-%]	0	3	6	9	12	15	18	21
Tg [°C]	75	70	66	61	49	53	46	35
Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	59,1	n. b.	33,4	26,8	28,8	25,7	25,9	21,2
Reißdehnung [%]	141	n. b.	262	228	290	296	326	315

<sup>1</sup>: bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers  
n. b. nicht bestimmt

Tabelle 3: Polymer (A): Mowiol 28-99, Acetalisierungsgrad: 8 mol-% bezogen auf die Gesamtzahl aller OH-Gruppen im Mowiol, Verbindung (B): PEG 200, Verbindung (C): n-Butyraldehyd

Menge an Verbindung (B) <sup>1</sup> [Gew.-%]	0	2	3	5	7,5	10	12	15	18	21
Tg [°C]	82	80	78	69	73	53	62	42	42	42

<sup>1</sup>: bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers

Tabelle 4: Polymer (A): Mowiol 18-88, Acetalisierungsgrad: 8 mol-% bezogen auf die Gesamtzahl aller OH-Gruppen im Mowiol, Verbindung (C): n-Butyraldehyd

Verbindung (B)	PEG 1500	PEG 2000	PEG 4000	PEG 20000	PEG 35000
Menge an Verbindung (B) <sup>1</sup> [Gew.-%]	10	10	10	10	10
Tg [°C]	71	76	75	75	76
Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	29,0	26,6	28,1	14,6	30,0
Reißdehnung [%]	220	247	199	120	201

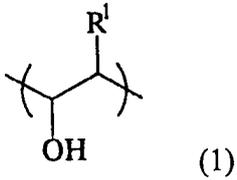
<sup>1</sup>: bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers  
n. b. nicht bestimmt

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine Mischung aus

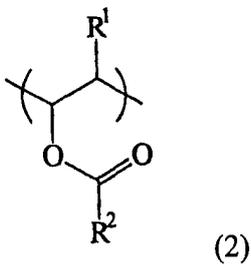
A.) 50,0 bis 99,9 Gewichtsteilen mindestens eines Polymers (A), welches

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



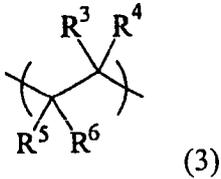
wobei R1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



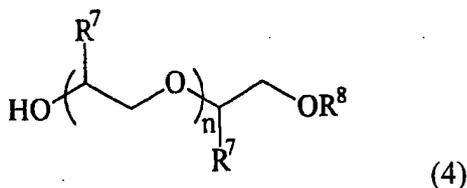
wobei R2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3)



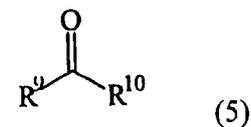
wobei R3, R4, R5 und R6, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (A) enthält, und

B.) 0,01 bis 50,0 Gewichtsteilen mindestens einer Hydroxyverbindung (B) der Formel



wobei R7 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R8 Wasserstoff darstellt und n eine Zahl größer gleich 2 ist,

C.) mit mindestens einer Verbindung (0) der Formel (5) umsetzt,



wobei R9 und R10 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, COOH eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, wobei man pro mol Hydroxylgruppen, die das Polymer (A) und die Hydroxyverbindung (B) in Summe enthalten, 0,0005 bis 0,5 mol der Verbindung (C) einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymer (A) einsetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 0,1 bis 40 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält.

3. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymer (A) einsetzt, welches 0,01 bis 70 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3) enthält, die sich von Olefinen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, (Meth)acrylamiden und/oder Ethylensulfonsäure ableiten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymer (A) einsetzt, welches Struktureinheiten der Formel (3) enthält, die sich von Ethylen ableiten.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Hydroxyverbindung (B) einsetzt, bei welcher n eine Zahl im Bereich von 2 und 1000 ist.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Hydroxyverbindung (B) einsetzt, bei welcher R7 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, 2-Ethoxybutyraldehyd, Capronaldehyd, 2-Ethylhexanal, Pelargonaldehyd, 3,5,5-Trimethylhexanal, 2-Formyl-benzoosulfonsäure, Aceton, Ethylmethylketon, Butylethylketon und/oder Ethylhexylketon als Verbindung (C) einsetzt.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen (B) und (0) in einem Mol-Verhältnis Verbindung (C)/Verbindung (B) von größer gleich eins einsetzt.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart saurer Katalysatoren durchführt.

10. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 9 als Folie mit einer Dicke im Bereich von 0,5 µm bis 1 mm.

11. Verwendung eines Polyvinylacetals gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 und 10 für Verbundglasfolien und für Klebstoffe sowie wieder abziehbare Beschichtungen.

12. Verwendung eines Polyvinylacetals gemäß Anspruch 9 als Faser.

13. Folienverbund aufweisend mindestens eine Schicht aus Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 10.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen