PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C08F 8/28	A1	WO 98/15582
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. April 1998 (16.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05423

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Oktober 1997 (02.10.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 41 064.9 4. Oktober 1996 (04.10.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: TSCHIRNER, Peter [DE/DE]; Hauptstrasse 10, D-84547 Emmerting (DE). HEILING, Peter [AT/DE]; Regerstrasse 25, D-84489 Burghausen (DE). HUBER, Otto-Sebastian [DE/DE]; Lindacher Strasse 70, D-84489 Burghausen (DE). BRAUNSPERGER, Günter [DE/DE]; Ramerding 21 a, D-84375 Kirchdorf (DE). HAEFENER, Klaus [DE/DE]; Schiffmeisterweg 1, D-84533 Marktl (DE). FRIEDL, Georg [DE/DE]; Gluckstrasse 9, D-84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MODIFIED POLYVINYLACETALS WITH LOW SOLUTION VISCOSITY

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE POLYVINYLACETALE MIT NIEDERER LÖSUNGSVISKOSITÄT

(57) Abstract

The invention relates to modified polyvinyl acetals by saponification of 1 – alkylvinyl acetate–vinyl acetate copolymers, which contain 1 – alkylvinyl acetate/ vinyl acetate in a weight ratio of 1/99 –40/60 and subsequent acetalization the saponification products containing at least 80 % units of vinyl alcohol and 1 – alkyl vinyl alcohol with one or more aliphatic aldehydes with 1–6 C atoms under acid catalysis in an aqueous and/or organic medium; as well as to a method for the manufacture and the use thereof, especially in printing inks.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind modifizierte Polyvinylacetale, erhältlich durch Verseifung von 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymeren, welche 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat in einem Gewichtsverhältnis von 1/99 bis 40/60 enthalten, und anschließender Acetalisierung der mindestens 80 Gew.-% Vinylalkohol- und 1-Alkyl-Vinylalkohol-Einheiten aufweisenden Verseifungsprodukte mit einem oder mehreren aliphatischen Aldehyden mit 1 bis 6 C-Atomen unter Säurekatalyse in wäßrigem und/oder organischem Milieu; sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, speziell in Druckfarben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Modifizierte Polyvinylacetale mit niederer Lösungsviskosität

Die Erfindung betrifft modifizierte Polyvinylacetale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Die Herstellung von Polyvinylacetalen, aus den entsprechenden Polyvinylalkoholen durch polymeranaloge Umsetzung mit den entsprechenden Aldehyden, ist bereits seit 1924 bekannt, wobei in der Folgezeit eine Vielzahl von Aldehyden zur Herstellung der entsprechenden Polyvinylacetale eingesetzt worden sind. Polyvinylacetale werden in einem 3-Stufenprozeß (Polyvinylacetat -> Polyvinylalkohol -> Polyvinylacetal) hergestellt, wobei Produkte resultieren, welche neben Vinylacetalgruppen noch Vinylalkohol- und Vinylacetat-Einheiten enthalten. Im folgenden werden unter modifizierten Polyvinylacetalen solche verstanden, welche neben den genannten drei Einheiten, weitere Einheiten enthalten. Kommerzielle Bedeutung haben vor allem Polyvinylformal, Polyvinylacetal und Polyvinylbutyral erlangt.

Der größte Anwendungsbereich für Polyvinylacetale ist die Herstellung von Sicherheitsgläsern im Automobilbau und in der Architektur, wobei weichgemachte Polyvinylbutyral-Folien als Zwischenschicht in Glasscheiben eingesetzt werden. Für diesen Einsatzzweck werden auch modifizierte Poylvinylbutyrale vorgeschlagen, beispielsweise die in der EP-A 368832 beschriebenen Sulfonatgruppen-haltigen Polyvinylbutyrale.

Mit Aminogruppen modifizierte Polyvinylbutyrale sind aus der EP-A 461399 bekannt. Diese werden als Fällungsmittel eingesetzt.

Ein weiteres Einsatzgebiet für Polyvinylbutyrale ist die Verwendung in korrosionsschützenden Beschichtungen. In der EP-A 505939 (US-A 5236999) wird vorgeschlagen hierzu modifizierte Polyvinylbutyrale einzusetzen, welche aufgrund der von ketogruppenhaltigen Aldehyden abgeleiteten Acetalfunktionen vernetzbar sind.

Unter anderem aufgrund ihrer guten Pigment-Bindekraft werden Polyvinylbutyrale auch als Bindemittel in Lacken und speziell in Druckfarben eingesetzt. In dieser Anwendung wird die Anforderung gestellt, daß die organischen Lösungen der Polyvinylbutyrale möglichst niedere Lösungsviskosität aufweisen sollen, um damit Farben mit hohem Feststoffgehalt bei möglichst hohem Bindemittelanteil herstellen zu können.

Die Lösungsviskosität von Polyvinylbutyral wird im Stand der Technik über das Molekulargewicht reguliert, indem zur Herstellung des Polyvinylbutyrals Polyvinylacetate mit niederem Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad als Edukte eingesetzt werden. Die Verwendung von niedermolekularen Polyvinylbutyralen als Trägermaterial in Pigmentpräparationen für Druckfarben ist beispielsweise in der DE-B 2643076 (US-A 4130539) beschrieben. Nachteilig ist dabei, daß bei der Herstellung von niedermolekularen Polyvinylbutyralen durch Acetalisierung von niedermolekularen Polyvinylalkoholen erhebliche Probleme auftreten, da Lösungen von niedermolekularen, vollverseiften Polyvinylalkoholen unter anderem zum Gelieren neigen, und daher bei Temperaturen von mindestens 50°C gehandhabt werden müssen.

Es bestand daher die Aufgabe, Polyvinylacetale zur Verfügung zu stellen, welche bei vergleichbarem Vinylalkohol-Gehalt im Polyvinylacetal, im allgemeinen 10 bis 28 Gew%, und vergleichbarem Molekulargewicht der als Edukte eingesetzten Polyvinylalkohole, eine niedrigere Lösungsviskosität und höhere Lagerstabilität aufweisen, als die bisher bekannten Polyvinylacetale.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Polyvinylacetale, welche durch Verseifung und Acetalisierung von Vinylacetat- und 1-Alkylvinylacetat-Einheiten enthaltenden Copolymeren hergestellt werden, eine deutlich niedrigere Lösungsviskosität beispielsweise in Ethanol ergeben, als Polyvinylacetale, hergestellt durch Acetalisierung von verseiftem Polyvinylacetat mit vergleichbarem Vinylalkohol-Gehalt und Molekulargewicht.

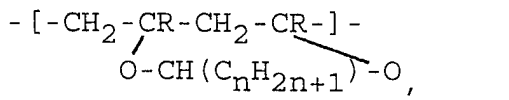
Außerdem sind wäßrige Lösungen derartiger copolymerer Polyvinylalkohole bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerfähig.

Gegenstand der Erfindung sind modifizierte Polyvinylacetale, erhältlich durch Verseifung von 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymeren, welche 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat in einem Gewichtsverhältnis von 1/99 bis 40/60 enthalten, und anschließender Acetalisierung der mindestens 80 Gew% Vinylalkohol- und 1-Alkyl-Vinylalkohol-Einheiten aufweisenden Verseifungsprodukte mit einem oder mehreren aliphatischen Aldehyden mit 1 bis 6 C-Atomen unter Säurekatalyse in wäßrigem und/oder organischem Milieu.

Geeignete aliphatische Aldehyde mit 1 bis 6 C-Atomen sind beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und vorzugsweise Butyraldehyd.

Als Alkylgruppen geeignet sind C_1- bis C_4-Reste wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-Rest; bevorzugt wird die Methylgruppe.

Die modifizierten Polyvinylacetale enthalten
a) 50 - 89.5 Gew% Vinylacetal-Einheiten



b) 10 - 30 Gew % Vinylalkohol-Einheiten $-[-CH_2-CR(OH)-]-$,
c) 0.5 - 20 Gew% Vinylacetat-Einheiten $-[-CH_2-CR(OCOCH_3)-]-$,
wobei R die Bedeutung H oder C_1- bis C_4-Alkylrest hat und n gleich 0 bis 5 ist, und die Vinylalkohol-Einheiten b) und die Vinylacetat-Einheiten c) 1-Alkylvinylalkohol/Vinylalkohol und 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat in einem Gewichtsverhältnis von jeweils 1/99 bis 40/60 enthalten.

Die am meisten bevorzugten Polyvinylacetale enthalten 55 bis 89 Gew% Vinylacetal-Einheiten a), 10 bis 25 Gew% Vinylalkohol-Einheiten b) und 1 bis 20 Gew% Vinylacetat-Einheiten c). Das Gewichtsverhältnis 1-Alkylvinylalkohol/Vinylalkohol und 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat beträgt vorzugsweise jeweils von 10/90 bis 20/80. Bevorzugte Vinylacetal-Einheiten sind

Vinylformal (n=0), Vinylacetal (n=1), Vinylpropional (n=2) und am meisten bevorzugt Vinylbutyral (n=3).

Gegebenenfalls können die Polyvinylacetale noch 1 bis 5 Gew% weitere Monomereinheiten enthalten. Beispiele hierfür sind carboxylfunktionelle Comonomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und amidfunktionelle Comonomereinheiten wie Acrylamid, Methacrylamid.

Die Viskosität der modifizierten Polyvinylacetale (DIN 53015; Methode nach Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethanol) beträgt 6 bis 600 mPas, vorzugsweise 6 bis 14 mPas.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyvinylacetalen durch Verseifung von 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymeren, welche 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat in einem Gewichtsverhältnis von 1/99 bis 40/60 enthalten, und anschließender Acetalisierung der mindestens 80 Gew% Vinylalkohol und 1-Alkyl-Vinylalkohol-Einheiten aufweisenden Verseifungsprodukte mit einem oder mehreren aliphatischen Aldehyden mit 1 bis 6 C-Atomen unter Säurekatalyse in wäßrigem und/oder organischem Milieu.

Zur Herstellung der Alkyl-modifizierten Polyvinylacetale werden teil- oder vollverseifte Vinylacetat-Copolymere, welche mindestens 80 Gew% (1-Alkyl-)Vinylalkohol-Einheiten aufweisen, eingesetzt. Als vollverseift bezeichnet man dabei solche Polymerisate deren (1-Alkyl-)Vinylalkohol-Gehalt 98 bis 100 Gew% beträgt. Geeignete 1-Alkylvinylacetate sind solche mit gesättigten C_1- bis C_4-Alkylresten. Bevorzugt werden teil- oder vollverseifte Copolymere von 1-Methylvinylacetat (Isopropenylacetat) und Vinylacetat. Teil- oder vollverseifte Copolymere aus 1-Alkylvinylacetat und Vinylacetat sind beispielsweise aus der DE-A 3932027 (Derwent-Abstract AN 91-095470) als Textilklebemittel bekannt.

Zur Herstellung der teil- oder vollverseiften Vinylacetat-Copolymere werden Vinylacetat und 1-Alkylvinylacetat im genannten Gewichtsverhältnis 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat von 1/99 bis 40/60, vorzugsweise 10/90 bis 20/80 copolymerisiert. Gegebenenfalls können noch 1 bis 5 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, weitere Monomere wie carboxylgruppen- oder amidgruppenhaltige Comonomere copolymerisiert werden.

Die Polymerisation erfolgt in bekannter Weise, vorzugsweise durch Substanzpolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Geeignete Lösungsmittel und Regler sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 60 bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat. Die Einstellung des Molekulargewichts kann in bekannter Weise durch Zugabe von Regler, durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration und durch Variation der Temperatur erfolgen. Vorzugsweise wird ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) von 5000 bis 100000 eingestellt. Nach Abschluß der Polymerisation wird das Lösungsmittel sowie gegebenenfalls überschüssiges Monomer und Regler abdestilliert.

Die Verseifung der (1-Alkyl-)Vinylacetat-Einheiten erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren, im Alkalischen oder Sauren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymer in Alkohol, beispielweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 30 bis 70 % aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder $NaOCH_3$. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol% pro Mol Acetateinheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 60°C durchgeführt. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert.

Die teil- oder vollverseiften 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymere haben einen Rest-(1-Alkyl-)Vinylacetat-Gehalt von 0.5 bis 20 Gew%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers. Bevorzugt werden teil- oder vollverseifte 1-Methylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymere. Die Viskosität (DIN 53015, Methode nach Höppler; 4 %-ige Lösung in Wasser) beträgt 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 1 bis 2.5 mPas, und dient als Maß für das Molekulargewicht bzw. für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymere.

Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymere vorzugsweise in wäßrigem Medium aufgenommen. Üblicherweise wird ein Festgehalt der wäßrigen Lösung von 5 bis 30 % eingestellt. Die Acetalisierung erfolgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise wird durch Zugabe von 20 %-iger Salzsäure der pH-Wert der Lösung auf Werte < 1 eingestellt.

Nach Zugabe des Katalysators wird die Lösung auf vorzugsweise -10°C bis +30°C abgekühlt und die Acetalisierungsreaktion durch Zugabe des Aldehyds gestartet.Bevorzugte Aldehyde aus der Gruppe der aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 6 C-Atomen sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und am meisten bevorzugt Butyraldehyd. Die Zugabemenge richtet sich dabei nach dem erwünschten Acetalisierungsgrad. Da die Acetalisierung mit fast vollständigem Umsatz abläuft kann die Zugabemenge durch einfache stöchiometrische Rechnung bestimmt werden. Die Acetalisierung wird nach Abschluß der Zugabe des Aldehyds durch Erwärmen des Ansatzes auf 20°C bis 60°C und mehrstündiges Rühren, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden vervollständigt, und das pulverförmige Reaktionsprodukt durch Filtration isoliert.

Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden Polyvinylacetale zugänglich, welche bei gleichem Molekulargewicht und gleicher OH-Zahl der als Edukte eingesetzten Polyvinylalkohole, gegenüber den bisher bekannten Polyvinylacetalen eine

deutlich reduzierte Lösungsviskosität zeigen. Gemäß Stand der Technik resultieren beispielsweise bei der Acetalisierung von Polyvinylalkoholen, mit einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 2 bis 30 mPas, Polyvinylbutyrale mit einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) von 15 bis 1200 mPas. Bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise erhält man dagegen bei der Acetalisierung von 1-Methylvinylalkohol-Vinylalkohol-Copolymeren, mit der gleichen Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 2 bis 30 mPas mit Butyraldehyd, Polyvinylbutyrale mit deutlich reduzierter Lösungsviskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) von 6 bis 600 mPas. Mit den erfindungsgemäßen alkylmodifizierten Polyvinylbutyralen wird damit erstmals Polyvinylbutyral zugänglich gemacht, dessen Lösungsviskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 Gew% in Ethanol) < 10 mPas beträgt.

Wie eingangs erwähnt, besteht vor allem in der Druckfarbenindustrie Bedarf an Bindemitteln mit möglichst niederer Lösungsviskosität, um damit Druckfarben zur Verfügung stellen zu können, welche hohe Feststoffgehalte bei gleichem oder höherem Bindemittelgehalt ermöglichen. Aufgrund der niederen Eigenviskosität von Lösungen der erfindungsgemäßen modifizierten Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale, und der hohen Lagerstabilität damit hergestellter Druckfarben-Formulierungen eignen sich diese insbesonders zur Verwendung in Druckfarbenzusammensetzungen.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen modifizierten Polyvinylacetale in Druckfarben kann bei unveränderter Viskosität der Druckfarbenformulierung ein höherer Bindemittelanteil als bei Verwendung eines Polyvinylacetals gemäß Stand der Technik eingesetzt werden. Dies führt zu Druckfarben mit höherem Glanz, aufgrund des höheren Bindemittelanteils. Überraschenderweise wurde auch, wie Tabelle 2 zeigt, festgestellt, daß mit den modifizierten Polyvinylacetalen auch die Lagerstabilität

(Viskositätskonstanz) von Druckfarbenformulierungen verbessert werden kann.

Geeignete Druckfarbenformulierungen sind dem Fachmann bekannt und enthalten im allgemeinen 5 bis 20 Gew% Pigmentanteil, beispielsweise Diazo- oder Phthalocyanin-Pigmente, 5 bis 15 % Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Ester wie Ethylacetat. Gegebenenfalls können noch weitere Zusatzstoffe wie Haftvermittler, Verzögerer, Weichmacher und andere Additive, wie beispielsweise Füllstoffe oder Wachse, enthalten sein.

Weitere Einsatzgebiete der erfindungsgemäß modifizierten Polyvinylacetale sind die als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln, wobei als Vorteile die bessere Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln und die geringere Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC-Emission), wegen des geringeren Binderbedarfs, zu nennen sind. Weiter sind die modifizierten Polyvinylacetale auch als Bindemittel in der Keramikindustrie, speziell als Binder für keramische Grünkörper, geeignet. Zu nennen ist auch der Einsatz als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen, gegebenenfalls in Kombination mit Vernetzern wie Epoxidharzen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:
In einem 120-l Reaktor, mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 20 kg eines Copolymeren aus Vinylacetat und Isopropenylacetat (80/20) mit einem K- Wert nach Fikentscher von 27, in 60 kg Methanol bei 60°C gelöst. Nachdem alles gelöst war, wurden 800 ml einer 45 %-igen methanolischen NaOH Lösung dosiert. Nach 2 Stunden wurde mit konz. Essigsäure auf einen pH von ca. 7 eingestellt und das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und

getrocknet. Analysen des erhaltenen Produktes: Feststoffgehalt 98,7 %; Restacetatgehalt 2 %; Viskosität einer 4 %-igen wäßrigen Lösung nach Höppler (DIN 53015): 2.3 mPas

In einem 6 Liter Glasreaktor werden 2715 ml dest. Wasser, 1114 ml 20%ige HCl und 1172 ml einer 20 %-igen wäßrigen Lösung des vollverseiften 1-Methylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymers vorgelegt. Die Vorlage wurde innerhalb von 30 Minuten auf -4°C abgekühlt und dann in einem Zeitraum von 3 Minuten 182 ml n-Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf 0°C an. Es wurde innerhalb weniger Minuten wieder auf -4°C abgekühlt. Der zunächst klare Ansatz wurde sofort nach der Aldehydzugabe milchig trüb, und bereits nach 5 bis 7 Minuten fiel das Produkt aus. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 22°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 40°C im Vakuum.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 16.7 Gew% 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% 1-Methylvinylacetat/Vinylacetat-Einheiten und 81.3 Gew% (Methyl-)Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 8.22 mPas.

Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß zur Acetalisierung als Polyvinylalkohol eine 20 %-ige wäßrige Lösung eines vollverseiften Vinylacetat-Homopolymers mit einem Restgehalt an Vinylacetat-Einheiten von 2 Gew% und einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 2.1 mPas vorgelegt wurde.

Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 19.4 Gew% Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% Vinylacetat-Einheiten und 78.6 Gew% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 14.24 mPas.

Beispiel 2:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß zur Acetalisierung 2173 ml destilliertes Wasser, 855 ml 20 %-ige HCl und 1250 ml einer 20 %-igen wäßrigen Lösung eines vollverseiften 1-Methylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymers mit einem 1-Methylvinylacetat-Gehalt von 10 Gew% vorgelegt wurde. Das vollverseifte Copolymer hatte einen Restgehalt an 1-Methyl vinylacetat- bzw. Vinylacetat-Einheiten von 2 Gew%; eine Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 5.5 mPas. Die Vorlage wurde innerhalb von 30 Minuten auf 0°C abgekühlt. Die weitere Vorgehensweise entsprach der von Beispiel 1.
Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 17.4 Gew% 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% 1-Methylvinylacetat/Vinylacetat-Einheiten und 80.6 Gew% (Methyl-)Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 62.6 mPas.

Vergleichsbeispiel 2:
Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen mit dem Unterschied, daß als Polyvinylalkohol eine 20 %-ige wäßrige Lösung eines vollverseiften Vinylacetat-Homopolymers mit einem Restgehalt an Vinylacetat-Einheiten von 2 Gew% und einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 5.6 mPas vorgelegt wurde.
Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 17.6 Gew% Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% Vinylacetat-Einheiten und 80.4 Gew% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 116 mPas.

Vergleichsbeispiel 3:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß als Polyvinylalkohol eine 20 %-ige wäßrige Lösung eines vollverseiften Vinylacetat-Homopolymers mit einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 2.5 mPas vorgelegt wurde.

Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 18.4 Gew% Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% Vinylacetat-Einheiten und 79.6 Gew% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 18.9 mPas.

Beispiel 3:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß zur Acetalisierung 237 ml Acetaldehyd eingesetzt wurden. Die Fälltemperatur betrug 10°C. Nach zwei Stunden wurde für eine Stunde auf 35°C aufgeheizt. Danach auf 20°C abgekühlt, abgesaugt und neutral gewaschen.
Es wurde ein Polyvinylacetal mit 10.9 Gew% 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% 1-Methylvinylacetat/Vinylacetat-Einheiten und 87.1 Gew% Vinylacetal-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 12 mPas.

Vergleichsbeispiel 4:
Es wurde analog Beispiel 3 vorgegangen, wobei ein vollverseiftes Vinylacetat-Homopolymer mit einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 2.5 mPas vorgelegt wurde.
Es wurde ein Polyvinylacetal mit 11.2 Gew% Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% Vinylacetat-Einheiten und 86.8 Gew% Vinylacetal-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 22.6 mPas.

Beispiel 4:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß zur Acetalisierung 159 ml Propionaldehyd eingesetzt wurden. Die Fälltemperatur betrug -6°C. Nach zwei Stunden wurde auf 22°C aufgeheizt. Danach abgesaugt und neutral gewaschen.
Es wurde ein Polyvinylpropional mit 18 Gew% 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% 1-Methylvinylacetat/Vinylacetat-Einheiten und 80 Gew% Vinylpropional-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 10 mPas.

Vergleichsbeispiel 5:
Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen, wobei ein vollverseiftes Vinylacetat-Homopolymer mit einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 2.5 mPas eingesetzt wurde.
Es wurde ein Polyvinylpropional mit 19.3 Gew% Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% Vinylacetat-Einheiten und 78.7 Gew% Vinylpropional-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 15.9 mPas.

Beispiel 5:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß ein copolymerer Polyvinylalkohol, hergestellt durch vollständige Verseifung eines Copolymeren aus 1-Methylvinylacetat und Vinylacetat im Verhältnis 10/90 eingesetzt wurde.

Beispiel 6:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß ein copolymerer Polyvinylalkohol, hergestellt durch vollständige Verseifung eines Copolymeren aus 1-Methylvinylacetat und Vinylacetat im Verhältnis 30/70 eingesetzt wurde.

Beispiele 7 bis 12:
Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, wobei unterschiedliche Mengen von Butyraldehyd zur Acetalisierung eingesetzt wurden:

Beispiel	7	8	9	10	11	12
Butyraldehydmenge [ml]	200	190	180	170	160	150

Die Charakterisierung der Edukte und Produkte der Beispiele 1 bis 12 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 ist in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Bestimmungsmethoden:

1. Bestimmung der dynamischen Viskosität einer Lösung von Polyvinylacetalen (Lösungsviskosität):

90.00 ± 0.01 g Ethanol und 10.00 ± 0.01 g Polyvinylacetal wurden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen und bei 50°C in der Schüttelmaschine vollständig aufgelöst. Anschließend wurde auf 20°C abgekühlt und die dynamische Viskosität (DIN 53 015; Methode nach Höppler) bei 20°C mit der Kugel 3 bestimmt.

2. Bestimmung des Vinylalkohol-Gehalts:

Der Gehalt an 1-Methyvinylalkohol- und Vinylalkohol-Gruppen in den Polyvinylacetalen wurde durch die Acetylierung der Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin ermittelt.
Dazu wurden 1 g ± 0.001 g Polyvinylbutyral in 24 ml Pyridin und 0.04 g 4-Dimethylaminopyridin bei 50°C innerhalb von 2 Stunden gelöst. Die auf 25°C abgekühlte Lösung wurde mit 10 ml einer Mischung aus Pyridin und Essigsäureanhydrid (87/13 Volumenteile) versetzt und 1 Stunde intensiv durchmischt. Daraufhin wurden 30 ml einer Mischung aus Pyridin/ Wasser (5/1 Volumenteile) zugesetzt und eine weitere Stunde geschüttelt. Anschließend wurde mit methanolischer 0.5 N KOH auf pH 7 titriert.
Berechnung :
Gew% (1-Methyl-)Vinylalkohol = [(100 x M_w)/2000] x (ml Blindwert - ml Probe). Mit Mw = Mittleres Molekulargewicht pro Repetiereinheit des Polymeren.

3. Bestimmung der Viskosität der Polyvinylalkohol-Lösungen:

Die Bestimmung der Viskosität der als Edukte eingesetzten vollverseiften Vinylacetat- bzw. 1-Methylvinylacetat/Vinylacetat-Polymere erfolgte analog zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der Polyvinylacetale; es wurden nur 4 %-ige wäßrige Lösungen eingesetzt.

4. Bestimmung der Viskosität über die Auslaufzeit:

Die Messungen wurden nach DIN 53211-4 mit einem 4 mm Becher durchgeführt.

Ergebnisse der Messungen der Lösungsviskosität der Produkte aus den Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen:

Lösungsviskosität:
Die Lösungsviskosität des Polyvinylbutyrals aus Vergleichsbeispiel 1 betrug in 10 %-iger ethanolischer Lösung 14.24 mPas. In einer Lösung des erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrals aus Beispiel 1 reduzierte sich, trotz vergleichbarem Molekulargewicht des eingesetzten Polyvinylalkohols, die Lösungsviskosität drastisch auf 8.22 mPas.
Die Lösungsviskosität des Polyvinylbutyrals aus Vergleichsbeispiel 2 in 10 %-iger ethanolischer Lösung betrug 116 mPas. Die Lösungsviskosität in einer Lösung des Polyvinylbutyrals aus Beispiel 2 reduzierte sich, trotz gleichem Molekulargewicht und gleichem OH-Gehalt des eingesetzten Polyvinylalkohols, drastisch auf nur mehr 62.6 mPas.

Abhängigkeit der Viskosität vom Festgehalt:
Von den Polyvinylbutyralen aus Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 wurden jeweils Lösungen in Ethylacetat mit Festgehalten von 20 Gew%, 25 Gew%, 30 Gew%, 35 Gew% und 40 Gew% hergestellt wurden, und die Abhängigkeit der Viskosität vom Festgehalt nach DIN 53211-4 ermittelt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Festgehalt (%)		20	25	30	35	40
Auslaufzeit Bsp.1	(s)	15	19	29	67	85
Auslaufzeit V.bsp.1	(s)	30	71	199	*	*

* = Viskosität nicht mehr meßbar.

Mit den erfindungsgemäßen modifizierten Polyvinylbutyralen erhält man vor allem bei hohen Festgehalten deutlich niederviskosere Lösungen als mit herkömmlichen Polyvinylbutyralen gleicher OH-Zahl und gleichen Molekulargewichts.

Anwendungstechnische Prüfung in Druckfarben-Rezepturen:

Das modifizierte Polyvinylbutyral aus Beispiel 1 wurde auf dessen Eignung als Bindemittel in Druckfarben-Rezepturen geprüft (Polyvinylbutyral mit 15.8 Gew% 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Einheiten, 2.0 Gew% 1-Methylvinylacetat/Vinylacetat-Einheiten, 82.2 Gew% (Methyl-)Vinylbutyral-Einheiten, und einer Lösungsviskosität in 10 %-iger ethanolischer Lösung von 8.22 mPas).

Als Vergleich wurde ein handelsübliches Polyvinybutyral (Pioloform BN 18 der Wacker-Chemie GmbH) mit folgenden Kenndaten eingesetzt:
Polyvinylbutyral mit 18 Gew% Vinylalkohol-Anteil, 2 Gew% Vinylacetat-Anteil, 80 Gew% Vinylbutyral-Anteil, einer Lösungsviskosität in 10 %-iger ethanolischer Lösung von 15.0 mPas.

Zur Bestimmung von Glanz, Transparenz und Deckfähigkeit der Drucke wurde eine Druckfarbe nach folgende Rezeptur verwendet:

Bestandteile:	Gew%
Verzögerer (Methoxypropanol)	9.3
Lösungsmittel (Ethanol oder Ethylacetat)	74.0
Bindemittel (Polyvinylbutyral)	9.2
Pigment	7.5

Als Pigmente wurden eingesetzt:
Permanentgelb P-GRL 04 (Hoechst AG) bzw. Titandioxid 2065 (Kronos).

Anwendungstechnische Prüfmethoden:

1. Bestimmung des Glanz:

Zur Glanzbestimmung wurde auf Normpapier (APCO II/II, 150 g/m^2) die Druckfarbe mit einem Rakel in einer Schichtdicke (naß) von 12 μm aufgetragen. Nach Trocknung (24 h bei 23°C und

50 % relative Luftfeuchte) wurde der Glanz (Reflektometerwert) nach DIN 67530 mit einem Reflektometer (Micro Tri Gloss / Byk Gardner) gemessen.

2. Bestimmung der Transparenz und der Deckkraft:

Zur Beurteilung der Transparenz und der Deckkraft wurde auf Normpapier (APCO II/II, 150 g/m^2) die Druckfarbe mit einem Rakel in einer Schichtdicke (naß) von 12 µm aufgetragen. Nach Trocknung (24 h bei 23°C und 50 % relative Luftfeuchte) wurde mit einem wasserverdünnbaren Klarlack (Basis Polyacrylat) in einer Schichtdicke (naß) von 12 µm überlackiert. Nach abermaliger Trocknung (24 h bei 23°C und 50 % relative Luftfeuchte) wurde die Transparenz und die Deckkraft visuell beurteilt, wobei folgendes Bewertungsschema gegenüber einem Vergleichsstandard (st) galt:
1 = gleich, 2 = etwas, 3 = merklich, 4 = deutlich, 5 = wesentlich,
de = deckender, tra = transparenter.

Die Ergebnisse der Glanzmessung, der Messung der Transparenz und der Bestimmung der Deckkraft sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

In der Formulierung mit Permanentgelb sind Glanz und Transparenz der Druckfarben, welche das erfindungsgemäß modifizierte Polyvinylbutyral enthalten, mit den Formulierungen mit herkömmlichem Polyvinylbutyral vergleichbar.
In den Formulierungen mit Titanoxid ergibt das erfindungsgemäße Polyvinylbutyral deutlich besseren Glanz und verbesserte Transparenz.

TABELLE 1:

Permanentgelb P-GRL 04 in Ethylacetat:

Polyvinylbutyral	Glanz 60° auf weiß	Transparenz %	Deckkraft visuell
Beispiel 1	43.5	96.2	2 de
Pioloform BN 18	43.7	96.7	Standard

Titandioxid 2065 in Ethanol:

Polyvinylbutyral	Glanz 60° auf schwarz	Transparenz %	Deckkraft visuell
Beispiel 1	32.8	84.2	2 tra
Pioloform BN 18	31.9	82.9	Standard

Titandioxid 2065 in Ethylacetat:

Polyvinylbutyral	Glanz 60° auf schwarz	Transparenz %	Deckkraft visuell
Beispiel 1	43.4	81.9	1 de
Pioloform BN 18	34.8	80.9	Standard

Die Viskosität und Lagerstabilität von Druckfarbenformulierungen wurden mit der folgenden, pigmentreicheren Rezeptur überprüft:

Bestandteile:	Gew%
Verzögerer (Methoxypropanol)	4.3
Lösungsmittel (Ethanol oder Ethylacetat)	73.0
Bindemittel (Polyvinylbutyral)	10.7
Pigment (Permanentgelb P-GRL 04)	12.0
	100.0
Haftvermittler (Polymin H_2O-frei)	3.0

Bestimmung der Lagerstabilität:
Die Bestimmung der Lagerstabilität erfolgte mittels Viskositätsmessung unmittelbar nach Anrühren der Druckfarbenformulierung und nach einer Lagerzeit von 7 Tagen unter Normalbedingungen (23°C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit). Die Viskosität wurde mittels Rotationsviskosimeter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

TABELLE 2:

Polyvinylbutyral	Viskosität sofort (mPas)	Viskosität 7 Tage (mPas)
In Ethanol:		
Bsp. 1 ohne Haftvermittler	260	330
Bsp. 1 mit 3 % Polymin	319	404
Pioloform BN 18 ohne Haftvermittler	415	574
Pioloform BN 18 mit 3 % Polymin	829	893
In Ethylacetat:		
Bsp. 1 ohne Haftvermittler	489	404
Bsp. 1 mit 3 % Polymin	595	489
Pioloform BN 18 ohne Haftvermittler	659	744
Pioloform BN 18 mit 3 % Polymin	nicht meßbar	nicht meßbar

Die Lagerstabilität in einer Druckfarbenformulierung mit und ohne Haftvermittler ist bei Verwendung des erfindungsgemäß modifizierten Polyvinylbutyral deutlich besser als bei einer Formulierung mit herkömmlichem Polyvinylbutyral-Bindemittel.

Tabelle 3:

Beispiel	IPA (Gew%)	K-Wert PVOH	Viskosität PVOH (mPas)	Molekulargewicht PVOH (SEC-Methode) Mw	Mn	U	Aldehyd	VOH-Gehalt (Gew%)	Viskosität PVAC (mPas)	Molekulargewicht PVAC (SEC-Methode) Mw	Mn	U
Bsp. 1	20	30.2	2.3	23000	9300	2.4	Butyr-	16.7	8.2	23000	8200	2.8
V.Bsp. 1	0	28.1	2.1	15000	6400	2.3	Butyr-	19.4	14.2	14300	5900	2.4
V.Bsp. 3	0	31.1	2.5	26000	10800	2.4	Butyr-	18.4	18.9	25700	10000	2.6
Bsp. 2	10	45.6	5.5	74000	23700	3.1	Butyr-	17.4	62.6			
V.Bsp. 2	0	44.1	5.5	71000	23000	3.1	Butyr-	17.6	116.0			
Bsp. 3	20		2.3	23000	9300	2.4	Acet-	10.9	12.0			
V.Bsp. 4	0		2.5	26000	10800	2.4	Acet-	11.2	22.6			
Bsp. 4	20		2.3	23000	9300	2.4	Propion-	18.0	10.0			
V.Bsp. 5	0		2.5	26000	10800	2.4	Propion-	19.3	15.9			
Bsp. 5	10	28.6	2.2				Butyr-	16.1	7.7			
Bsp. 6	30	30.0	2.3				Butyr-	15.1	9.6			
Bsp. 7	20		2.3				Butyr-	12.6	8.3			
Bsp. 8	20		2.3				Butyr-	13.8	8.6			
Bsp. 9	20		2.3				Butyr-	14.4	7.8			
Bsp. 10	20		2.3				Butyr-	15.3	8.3			
Bsp. 11	20		2.3				Butyr-	17.1	9.2			
Bsp. 12	20		2.3				Butyr-	18.8	9.3			

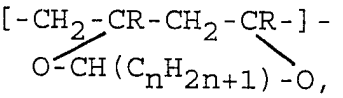
IPA (Gew%): Anteil der 1-Methylvinylacetat/alkohol-Einheiten
K-Wert PVOH: K-Wert nach Fikentscher (viskosimetrische Bestimmung) des 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Copolymeren bzw. Polyvinylalkohols
Viskosität PVOH: Viskosität des 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Copolymeren bzw. des Polyvinylalkohols in 4 %-iger wässriger Lösung nach Höppler
Molekulargewicht PVOH: Molekulargewicht des mit Bistrimethylsilylacetamid silylierten 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Copolymeren bzw. des Polyvinylalkohols, bestimmt mittels SEC (Size Exclusion Chromatography) gegen Polystyrolstandard, als Gewichtsmittel Mw, Zahlenmittel Mn und Uneinheitlichkeit U.
VOH-Gehalt: 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Gehalt im Polyvinylacetal
Viskosität PVAC: Viskosität des Polyvinylacetals in 10 %-iger ethanolischer Lösung nach Höppler
Molekulargewicht PVAC: Molekulargewicht des Polyvinylacetals, bestimmt mittels SEC (Size Exclusion Chromatography) gegen Polystyrolstandard, als Gewichtsmittel Mw, Zahlenmittel Mn und Uneinheitlichkeit U.

Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 1 mit dem Vergleichsbeispiel 3 zeigt, daß die Acetalisierung mit Butyraldehyd von 1-Methylvinylalkohol/Vinylalkohol-Copolymeren bzw. Polyvinylalkohol bei gleichem Molekulargewicht, gleichem K-Wert und gleicher Viskosität der Vinylalkohol-Polymerisate bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise Polyvinylbutyrale erhalten werden, welche sich bei gleichem Molekulargewicht durch deutlich reduzierte Lösungsviskosität auszeichnen.
Der Vergleich von Beispiel 3 mit Vergleichsbeispiel 4 sowie der Vergleich von Beispiel 4 mit Vergleichsbeispiel 5 zeigt, daß dies auch für die Acetalisierung mit Acetaldehyd und Propionaldehyd gilt.
In den Beispielen 7 bis 12 wurden unterschiedliche Mengen Butyraldehyd zur Acetalisierung eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei den beanspruchten Polyvinylacetalen deren Lösungsvikosität über einen weiten Bereich unabhängig vom Vinylalkohol-Gehalt ist.

Patentansprüche:

1. Modifizierte Polyvinylacetale, erhältlich durch Verseifung von 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymeren, welche 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat in einem Gewichtsverhältnis von 1/99 bis 40/60 enthalten, und anschließender Acetalisierung der mindestens 80 Gew% Vinylalkohol- und 1-Alkyl-Vinylalkohol-Einheiten aufweisenden Verseifungsprodukte mit einem oder mehreren aliphatischen Aldehyden mit 1 bis 6 C-Atomen unter Säurekatalyse in wäßrigem und/oder organischem Milieu.

2. Modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1, welche
a) 50 - 89.5 Gew% Vinylacetal-Einheiten



b) 10 - 30 Gew % Vinylalkohol-Einheiten $-[-CH_2-CR(OH)-]-$,
c) 0.5 - 20 Gew% Vinylacetat-Einheiten
$-[-CH_2-CR(OCOCH_3)-]-$ enthalten,
wobei R die Bedeutung H oder C_1- bis C_4-Alkylrest hat und n gleich 0 bis 5 ist, und die Vinylalkohol-Einheiten b) und die Vinylacetat-Einheiten c) 1-Alkylvinylalkohol/Vinylalkohol und 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat in einem Gewichtsverhältnis von jeweils 1/99 bis 40/60 enthalten.

3. Modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 oder 2, mit einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige Lösung in Ethanol) von 6 bis 14 mPas.

4. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyvinylacetalen durch Verseifung von 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymeren, welche 1-Alkylvinylacetat/Vinylacetat in einem Gewichtsverhältnis von 1/99 bis 40/60 enthalten, und anschließender Acetalisierung der mindestens 80 Gew% Vinylalkohol- und 1-Alkylvinylalkohol-Einheiten aufweisenden teil- oder vollverseiften 1-Alkylvinylacetat-Vinylace-

tat-Copolymeren mit einem oder mehreren aliphatischen Aldehyden mit 1 bis 6 C-Atomen unter Säurekatalyse in wäßrigem und/oder organischem Milieu.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei als teil- oder vollverseifte 1-Alkylvinylacetat-Vinylacetat-Copolymere solche eingesetzt werden, mit einer Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wäßrige Lösung) von 1 bis 30 mPas.

6. Verwendung der modifizierten Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 3 in Druckfarbenzusammensetzungen.

7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die Druckfarbenzusammensetzung 5 bis 20 Gew% Pigmentanteil, 5 bis 15 % Polyvinylbutyral-Bindemittel gemäß Anspruch 1 bis 3, und Lösungsmittel, sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält.

8. Verwendung der modifizierten Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 3 als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln.

9. Verwendung der modifizierten Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 3 als Bindemittel in der Keramikindustrie, speziell als Binder für keramische Grünkörper

10. Verwendung der modifizierten Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 3 als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß.

11. Verwendung der modifizierten Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 3 als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen, gegebenenfalls in Kombination mit Vernetzern wie Epoxidharzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No
PCT/EP 97/05423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F8/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 094 087 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 6 December 1967 see page 1, line 10 - line 33 see page 4, line 69 - line 81 see page 4, line 102 - page 5, line 65; claims 1-32	1-11
Y	EP 0 505 939 A (HOECHST AG) 30 September 1992 cited in the application see claims 1-11	1-11
Y	US 3 349 068 A (S. BYWATER) 24 October 1967 see the whole document	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 February 1998	02/03/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Permentier, W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ional Application No
PCT/EP 97/05423

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 751 372 A (E. W. TAYLOR) 19 June 1956 see the whole document	1-11
A	BE 675 902 A (DYNAMIT NOBEL AG) 1 August 1966 see claims 1-4	1
A	GB 396 186 A (W. W. GROVES) 3 August 1933 see page 1, line 21 - line 89; claims 1-7	1
A	US 2 397 548 A (W. O. KENYON) 2 April 1946 see claims 1-17	1
A	US 2 469 288 A (D. E. ADELSON) 3 May 1949 see claims 1-5	1
A	US 5 019 609 A (SHIGEKAZU TOYONISHI) 28 May 1991 see claims 1-8	1
A	GB 1 174 097 A (THE DUNLOP CO., LTD.) 10 December 1969 see claims 1-23	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter ...nal Application No
PCT/EP 97/05423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1094087 A		NL 6509634 A	27-01-67
		BE 684583 A	25-01-67
		DE 1645376 A	14-05-70
		FR 1487678 A	18-10-67
EP 505939 A	30-09-92	DE 4109739 A	01-10-92
		AT 128991 T	15-10-95
		AU 646725 B	03-03-94
		AU 1311092 A	01-10-92
		CA 2062657 A	26-09-92
		DE 59203938 D	16-11-95
		ES 2080361 T	01-02-96
		JP 5078414 A	30-03-93
		US 5236999 A	17-08-93
US 3349068 A	24-10-67	NONE	
US 2751372 A	19-06-56	NONE	
BE 675902 A	01-08-66	FR 1466041 A	31-03-67
		GB 1090863 A	
		NL 6601340 A	04-08-66
GB 396186 A		NONE	
US 2397548 A	02-04-46	NONE	
US 2469288 A	03-05-49	NONE	
US 5019609 A	28-05-91	US 5070126 A	03-12-91
GB 1174097 A	10-12-69	FR 1535959 A	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05423

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F8/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie[3]	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 094 087 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 6.Dezember 1967 siehe Seite 1, Zeile 10 - Zeile 33 siehe Seite 4, Zeile 69 - Zeile 81 siehe Seite 4, Zeile 102 - Seite 5, Zeile 65; Ansprüche 1-32	1-11
Y	EP 0 505 939 A (HOECHST AG) 30.September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-11	1-11
Y	US 3 349 068 A (S. BYWATER) 24.Oktober 1967 siehe das ganze Dokument	1-11

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

[3] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18.Februar 1998	02/03/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Permentier, W

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ...ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05423

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2 751 372 A (E. W. TAYLOR) 19.Juni 1956 siehe das ganze Dokument	1-11
A	BE 675 902 A (DYNAMIT NOBEL AG) 1.August 1966 siehe Ansprüche 1-4	1
A	GB 396 186 A (W. W. GROVES) 3.August 1933 siehe Seite 1, Zeile 21 - Zeile 89; Ansprüche 1-7	1
A	US 2 397 548 A (W. O. KENYON) 2.April 1946 siehe Ansprüche 1-17	1
A	US 2 469 288 A (D. E. ADELSON) 3.Mai 1949 siehe Ansprüche 1-5	1
A	US 5 019 609 A (SHIGEKAZU TOYONISHI) 28.Mai 1991 siehe Ansprüche 1-8	1
A	GB 1 174 097 A (THE DUNLOP CO., LTD.) 10.Dezember 1969 siehe Ansprüche 1-23	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interi ..nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05423

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1094087 A		NL 6509634 A	27-01-67
		BE 684583 A	25-01-67
		DE 1645376 A	14-05-70
		FR 1487678 A	18-10-67
EP 505939 A	30-09-92	DE 4109739 A	01-10-92
		AT 128991 T	15-10-95
		AU 646725 B	03-03-94
		AU 1311092 A	01-10-92
		CA 2062657 A	26-09-92
		DE 59203938 D	16-11-95
		ES 2080361 T	01-02-96
		JP 5078414 A	30-03-93
		US 5236999 A	17-08-93
US 3349068 A	24-10-67	KEINE	
US 2751372 A	19-06-56	KEINE	
BE 675902 A	01-08-66	FR 1466041 A	31-03-67
		GB 1090863 A	
		NL 6601340 A	04-08-66
GB 396186 A		KEINE	
US 2397548 A	02-04-46	KEINE	
US 2469288 A	03-05-49	KEINE	
US 5019609 A	28-05-91	US 5070126 A	03-12-91
GB 1174097 A	10-12-69	FR 1535959 A	