

修正
年 月 日
8.13 補充

公 告 本

A4
C4

申請日期	86.12.2
案 號	86114415
類 別	10802176

(以上各欄由本局填註)

492985

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	經過修飾之聚乙烷基縮醛
	英 文	Modified polyvinyl acetals
二、發明人 創作	姓 名	彼得·契爾納博士 彼得·海靈博士 奧圖·穗巴士辛·胡伯博士 君特爾·布朗斯拜格爾 克勞斯·海芬諾 蓋敖爾格·符瑞德勒
	國 籍	均為德國籍
三、申請人	住、居所	德國愛梅亭市豪普特格爾十號 德國布格豪森市瑞達路五號 德國布格豪森市達拉夫路七號 德國奇爾齊勒市西邁斯路十一號 德國馬克特豪森市盧克路九號
	姓 名 (名稱)	德商·瓦克化學公司
三、申請人	國 籍	德 國
	住、居所 (事務所)	德國慕尼黑市漢斯－賽德－廣場四號
三、申請人	代 表 人 姓 名	艾瑞希·符藍棋博士 卡爾－漢茲·倫拜克博士

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： , ☒ 有 ☐ 無主張優先權
1996-10-04 196 41 064.9

有關微生物已寄存於： , 寄存日期： , 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

五、發明說明(1)

本發明相關於若干經過修飾之聚乙烷基縮醛、其製備方法及其用途。

由對應之聚乙烷醇與對應之醛類實施類似聚合反應以製備聚乙烷基縮醛於1924年即曾公開，此後，亦曾使用多種醛類以製備對應之聚乙烷基縮醛。製備聚乙烷基縮醛之方法具有三個步驟（聚乙酸乙烷基酯→聚乙烷醇→聚乙烷基縮醛），所得生成物不僅含有乙烷基縮醛基而且含有乙烷醇及乙酸乙烷基酯單元。下列經過修飾之聚乙烷基縮醛，除含有上述三種單元外，更含有其他單元。尤其，聚乙烷基縮甲醛、聚乙烷基縮乙醛及聚乙烷基縮丁醛均具重要商業價值。

聚乙烷基縮醛之最大用途係用以製造汽車製造業及建築業所需要之安全玻璃，其中使用經過增韌化之聚乙烷縮丁醛作為窗玻璃片之中間夾層。經過修飾之聚乙烷基縮丁醛，例如：歐洲專利EP-A-368 832中所述含有磺酸酯基之聚乙烷基縮丁醛，亦曾建議作此用途。

歐洲專利EP-A-461 399曾公開若干用氨基修飾過之聚乙烷基縮丁醛。該等縮醛係用作沉澱劑。

此外，聚乙烷基縮丁醛更可作防腐塗料。為達成此目的，歐洲專利EP-A-505 939(美國專利US-A 5 236 999)曾建議使用經過修飾之聚乙烷基縮丁醛，由於醛類含有酮基而導致縮醛官能，該等聚乙烷基縮丁醛可實施交聯作用。

由於其對顏料之黏合力甚佳，所以聚乙烷基縮丁醛亦可用作表面塗料尤其印刷油墨之黏合劑。作為該項用途之

五、發明說明(2)

條件是：聚乙基縮丁醛之有機溶液之溶液黏度應儘可能的低，如此方能製得印刷油墨，在黏合劑含量儘可能高之情況下，該等印刷油墨之固體含量將會很高。

在既有技術中，聚乙基縮丁醛溶液黏度之調節作用，係藉使用低分子量或低聚合度之聚乙酸乙基酯作為起始原料以製備聚乙基縮丁醛而改變分子量來達成。舉例言之，德國專利DE-B 2643076(美國專利US-A 4130539)中曾述及：在製備印刷油墨之顏料時，使用低分子量聚乙基縮丁醛作為載體原料。因低分子量、充分皂化之聚乙基醇尤其容易膠凝，且必須在至少50℃溫度下處理，所以由低分子量聚乙基醇藉縮醛化作用製備低分子量聚乙基縮丁醛常引發重大問題，乃其缺點。

本發明之目標係提供若干聚乙基縮醛，該等聚乙基縮醛中含有相當多之聚乙基醇(通常為10至28%重量比)，其分子量與用作起始原料之聚乙基醇者相若，與目前習知之聚乙基縮醛相較，其溶液黏度較低且耐儲性較高。

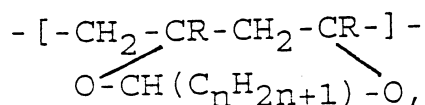
曾驚奇地發現：藉將含有乙酸乙基酯及乙酸1-烷基乙基酯單元之共聚物加以皂化及縮醛化所製得之聚乙基縮醛，其在乙醇中之溶液黏度，遠較藉將具有相當乙基醇含量及分子量並經過皂化之聚乙酸乙基酯加以縮醛化所製得之聚乙酸乙基酯者為低。此外，在室溫下，該等共聚物型聚乙基醇之儲存壽命可達無限長。

本發明將提供若干經過修飾之聚乙基縮醛，該等聚乙基縮醛之製法是：首先將包括乙酸1-烷基乙基酯／

乙酸乙烯基酯(重量比為1/99至40/60)之乙酸1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯酯共聚物加以皂化，隨後，在有含於水性及／或有機介質內之酸催化劑存在之情況下，將該等皂化生成物(其中包括至少80%重量比之乙烯醇及1-烷基乙烯醇單元)與一個或更多個具有1至6個碳原子之脂族醛加以縮醛化。

具有1至6個碳原子之適當脂族醛，其實例是：甲醛、乙醛、丙醛，尤以丁醛最為合意。適當之烷基係C₁-C₄基，例如：甲基、乙基及正-丙基；其中甲基最為合意。

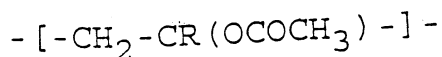
a) 50至89.5%重量比之乙烯基縮醛單元



b) 10至30%重量比之乙烯醇單元



c) 0.5至20%重量比之乙酸乙烯基酯單元



其中R係H或-C₁-C₄烷基及n係0至5，且在每個案例中，乙烯醇單元b)及乙酸乙烯基酯單元c)包括1-烷基乙烯醇/乙烯醇及乙酸1-烷基乙烯基酯/乙酸乙烯基酯之重量比為1/99至40/60。

最合意之聚乙烷基縮醛包括：55至89% 重量比之乙酸乙烷基酯單元a)，10至25% 重量比之乙烯醇單元b)及1至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

叮

線

五、發明說明(4)

20% 重量比之乙酸乙烯基酯單元。在每個案例中，1-烷基乙烯醇／乙烯醇及乙酸1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯之重量比以10/90至20/80較為合意。合意之乙烯基縮醛單元是：乙烯基縮甲醛($n=0$)、乙烯基縮乙醛($n=1$)、乙烯基縮丙醛($n=2$)，及最合意者為乙烯基縮丁醛($n=3$)。

假若需要，該等聚乙烯基縮醛更可包括1至5% 重量比之單體單元。該等單元之實例是：羧基官能共聚單體，如：丙烯酸、甲基丙烯酸及巴豆酸，及醯胺官能共聚單體單元，如：丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺。

經過修飾之聚乙烯基縮醛類(德國工業標準DIN 53015，何普勒法，10%濃度之乙醇溶液)，其黏度為6至600毫帕斯卡，尤以6至14毫帕斯卡更佳。

本發明更提供一種用以製備經過修飾之聚乙烯基縮醛之方法，其中包括：首先將包括乙酸1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯(重量比為1/99至40/60)之乙酸1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物加以皂化，隨後，在有含於水性及／或有機介質內之酸催化劑存在之情況下，將該等皂化生成物(其中包括至少80%重量比之乙烯醇及1-烷基乙烯醇單元)與一個或更多個具有1至6個碳原子之脂族醛加以縮醛化。

為製備烷基-修飾過之聚乙烯基縮醛，所用經部分或完全皂化之乙酸乙烯基酯共聚物，含有至少80% 重量比之(1-烷基)乙烯醇單元。針對現在之目的而言，完全皂化所指之聚合物，其(1-烷基)乙烯醇之含量係98至100%重量比

五、發明說明(5)

。適當之乙酸1-烷基乙烯基酯係含有飽和 $C_1 - C_4$ 烷基者。經過部分或完全皂化之乙酸1-甲基乙烯基酯(乙酸異丙烯基酯)與乙酸乙烯基酯共聚物較為合意。舉例言之,德國專利DE-A 3932027(達文特摘要AN 91-095470)曾公開:部分或完全皂化之乙酸1-烷基乙烯基酯與乙酸乙烯基酯共聚物用作紡織品黏著劑。

為製備部分或完全皂化之乙酸乙烯基酯共聚物,乙酸乙烯基酯與乙酸1-烷基乙烯基酯之共聚合作用係依照乙酸1-烷基乙烯基酯/乙酸乙烯基酯之特定重量比1/99至40/60,尤以10/90至20/80更為合意。假若需要,更可與1至5%重量比(以其共聚單體之總重量為基準)之單體,如:含有羧基或醯胺基之共聚單體,實施共聚合作用。

聚合作用之實施係依照習知之方式,以整體聚合法或有機溶劑中聚合較佳,尤以在醇溶液中更佳。舉例言之,適當之溶劑及調節劑是:甲醇、乙醇、丙醇及異丙醇。聚合作用係在60至100℃溫度下並實施回流之情況下進行,且以添加常用之自由基引發劑來引發。習用引發劑之實例是:過碳酸酯,如:過氧二碳酸環己酯。分子量可以習知之方式加以調節,例如:添加調節劑、溶劑含量、改變引發劑濃度及改變溫度。分子量(重量平均分子量 M_w)最好定在5000至100,000。聚合作用完成後,將溶劑及任何多餘之單體及調節劑蒸餾出去。

乙酸(1-烷基)乙烯基酯單元之皂化作用係以習知之方式實施,例如:添加酸或鹼而形成之鹼性或酸性情況下,

五、發明說明(6)

用帶動法或捏合機法。乙酸1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物最好在醇(例如：甲醇)中形成，其固體含量為30至70%。水解作用最好在鹼性情況下實施，例如：添加NaOH、KOH或NaOCH₃。通常鹼之使用量為1至5%莫耳比(以乙酸酯單元為基準)。水解作用係在30℃至60℃溫度下實施。水解作用完成後，將溶劑蒸餾出去。

經部分或完全皂化之乙酸1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物，其乙酸(1-烷基)乙烯基酯之殘留含量係0.5至20%重量比，尤以1至5%重量比更佳(在每個案例中均以共聚物之總重量為基準)。但以部分或完全皂化之乙酸1-甲基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物為佳。黏度(德國工業標準DIN 53015，何普勒法，4%濃度之水溶液)為1至30毫帕斯卡·秒，尤以1至2.5毫帕斯卡·秒更佳，此乃部分或完全皂化之乙酸1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物之分子量或聚合度之指標。

就縮醛化而言，部分或完全皂化乙酸1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物最好在水性介質內形成。該水溶液之固體含量通常為5至30%。縮醛化作用係在有鹽酸、硫酸或磷酸等酸催化劑存在之情況下實施。該溶液之酸鹼度最好藉添加20%濃度之鹽酸使其維持在<1。

添加催化劑之後，將溶液冷卻至-10℃至+30℃為佳，添加醛即可使縮醛化反應開始。在由具有1至6個碳原子之脂族醛類所組成之族群中，以甲醛、乙醛、丙醛為佳，尤以丁醛最佳。添加量之多寡，視所需縮醛化之程度而定

五、發明說明(7)

。因縮醛化作用實際上可達到完全轉化，添加量之多寡可由簡單之化學計量計算決定之。於醛類添加工作結束後，將該混合物加熱至20℃至60℃並不停攪拌數小時(以1至6小時為佳)可使縮醛化作用達到完全，藉助於過濾，將粉狀反應生成物分離出來。

用作起始原料之聚乙烯基醇具有同樣分子量及同樣OH數目，以本發明之方法可製得若干聚乙烯基縮醛，其溶液黏度較先前習知聚乙烯基縮醛者減低甚多。舉例言之，依照既有技術，將黏度為2至30毫帕斯卡·秒(DIN 53015；何普勒法，4%濃度之水溶液)加以縮醛化所得之聚乙烯基縮丁醛，其黏度(DIN 53015；何普勒法，10%濃度之乙醇溶液)為15至1200毫帕斯卡·秒。相反地，依照本發明之方法，使具有同樣黏度(DIN 53015；何普勒法，4%濃度之水溶液)2至30毫帕斯卡·秒之1-甲基乙烯醇-乙烯醇共聚物與丁醛實施縮醛化所製得之聚乙烯基縮丁醛，其黏度大幅減低(DIN 53015；何普勒法，10%濃度之乙醇溶液)為6至600毫帕斯卡·秒。本發明之烷基-修飾聚乙烯基縮丁醛，首次可使所製得之聚乙烯基縮丁醛之溶液黏度(DIN 53015；何普勒法，10%重量比濃度之乙醇溶液) < 10毫帕斯卡·秒。

如前言中所述，工業界(尤其印刷油墨製造業)，為求能獲得在同樣或更高黏合劑含量情況下，而固體含量甚高之油墨，急需若干溶液黏度儘可能低之黏合劑。由於本發明經修飾之聚乙烯基縮醛類(尤其聚乙烯基縮丁醛)，其固

五、發明說明(8)

有溶液黏度低、用其製得之印刷油墨配方耐儲性極高，所以該等聚乙烷基縮醛類極適用於印刷油墨組成物。

將本發明之修飾聚乙烷基縮醛類應用在印刷油墨上，在保持印刷油墨配方黏度不變之情況下，所採用之黏合劑含量可較使用既有技術所製聚乙烷基縮醛時為高。由於黏合劑含量高，所以可導致印刷油墨之光澤更加亮麗。如表2所示，亦驚奇地發現：經修飾過之聚乙烷基縮醛亦可改進印刷油墨配方之耐儲性(保持黏度恆久不變)。

精於此項技術者習知若干適當之印刷油墨配方，其中通常包括：5至20%重量比之顏料，例如：重氮或酞青顏料，2至15%重量比之聚乙烷基縮醛黏合劑及溶劑，例如：醇類(如：乙醇)或酯類(乙酸乙酯)。假若需要，額外添加劑，如：黏著促進劑、阻滯劑、助塑劑及其他添加劑，如：填料或蠟類亦可能出現。

本發明修飾過之聚乙烷基縮醛，更具有其他用途：作為腐蝕抑制劑之黏合劑，其優點是，芳香溶劑中之溶解度較佳及揮發性有機化合物排放(VOC排放)較低，蓋因黏合劑需求量較低。經修飾過之聚乙烷基縮醛亦適作陶瓷工業界之黏合劑，尤其用作陶瓷綠體之黏合劑。而且更值得一提的是：可用作射出成形(粉狀射出成形)中陶瓷粉末及金屬粉末之黏合劑及罐器內塗層之黏合劑(假若需要，可結合交聯劑，如：環氧樹脂)。

下列諸實驗例可對本發明作進一步之說明：

實驗例 1：

五、發明說明 (9)

於一裝有回流冷凝器、計量加入裝置及一錨型攪拌器之120公升反應器內，在63℃ 溫度下，將20公斤由乙酸乙烯基酯與乙酸異丙烯基酯(80/20)所形成之共聚物(其費肯其爾K 值為27)溶解在60公斤甲醇內。俟全部溶解後，將800毫升45%濃度之甲醇NaOH溶液計量加入。兩小時後，利用濃乙酸使酸鹼度達到約為7，所得沉澱之生成物，用抽氣過濾器加以過濾，以甲醇清洗後並烘乾之。分析所得生成物之結果是：固體含量為98.7%；殘留乙酸酯含量為2%；4%濃度水溶液之黏度(何普勒法，DIN 53015)為2.3毫帕斯卡·秒。

於一6公升玻璃反應器內，裝入2715毫升蒸餾水，1114毫升20%濃度HCl及1172毫升20% 濃度之完全皂化乙酸1-甲基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物水溶液。於30 分鐘內將初始進料冷卻至-4℃，隨後於3 分鐘內將182毫升正-丁醛(預冷至-4℃) 加入。反應器內之溫度昇至0℃，於數分鐘內再將反應器之內容物冷卻至-4℃。添加正-丁醛後，初始澄清之混合物立刻變為乳濁，僅5 至7 分鐘後，生成物即沉澱下來。反應時間達1 小時後，於3 小時內將溫度昇至22℃，並繼續保持此溫度達2 小時。用抽氣過濾器將該生成物加以過濾，直至濾液呈中性反應為止。隨後，在減壓、先後22℃及40℃溫度下，予以烘乾至固體含量至少為98%。

如此製得之修飾聚乙烯基縮丁醛含有：16.7% 重量比之1-甲基乙烯醇／乙烯醇單元，2.0%重量比之乙酸1-甲基

五、發明說明 (10)

乙烯基酯／乙酸乙烯基酯單元及81.3%重量比之(甲基)乙烯基縮丁醛單元。其黏度(DIN 53015; 何普勒法; 10%濃度之乙醇溶液)為8.22毫帕斯卡·秒。

比較例 1 :

將實驗例 1 之程序重複一遍, 所不同的是: 縮醛化作用初始進料所用之聚乙烯醇係一完全皂化乙酸乙烯基酯同元聚合物〔乙酸乙烯基酯單元之殘留含量為2%重量比及黏度(DIN 53015; 何普勒法; 4%濃度之水溶液)為2.1毫帕斯卡·秒〕之20%濃度水溶液。

如此製得之聚乙烯基縮丁醛含有: 19.4%重量比之乙烯醇單元, 2.0%重量比之乙酸乙烯基酯單元及78.6%重量比之乙烯基縮丁醛單元。其黏度(DIN 53015; 何普勒法; 10%濃度之乙醇溶液)為14.24毫帕斯卡·秒。

實驗例 2 :

將實驗例 1 之程序重複一遍, 所不同的是: 縮醛化作用初始進料包括2173毫升蒸餾水、855毫升20%濃度HCl 及1250毫升20%濃度之完全皂化乙酸1-甲基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物(其中乙酸1-甲基乙烯基酯含量為10%重量比)水溶液。該完全皂化共聚物之乙酸1-甲基乙烯基酯或乙酸乙烯基酯單元殘餘含量為2%重量比且其黏度(DIN 53015; 何普勒法; 4%濃度之水溶液)為5.5毫帕斯卡·秒。初始進料於30分鐘內冷卻至0℃。其他程序對應於實驗例 1 者。

如此製得之聚乙烯基縮丁醛含有: 17.4%重量比之1-甲基乙烯醇／乙烯醇單元, 2.0%重量比之乙酸1-甲基乙烯

五、發明說明 (11)

基酯／乙酸乙烯基酯單元及80.6% 重量比之(甲基)乙烯基縮丁醛單元。其黏度 (DIN 53015；何普勒法；10%濃度之乙醇溶液)為62.6毫帕斯卡·秒。

比較例 2：

將實驗例 2 之程序重複一遍，所不同的是：初始進料所用之聚乙烯醇係一完全皂化乙酸乙烯基酯同元聚合物〔乙酸乙烯基酯單元之殘留含量為2% 重量比及黏度 (DIN 53015；何普勒法；4%濃度之水溶液)為5.6毫帕斯卡·秒〕之20%濃度水溶液。

如此製得之聚乙烯基縮丁醛含有：17.6% 重量比之乙烯醇單元，2.0%重量比之乙酸乙烯基酯單元及80.4% 重量比之乙烯基縮丁醛單元。其黏度 (DIN 53015；何普勒法；10%濃度之乙醇溶液)為116毫帕斯卡·秒。

比較例 3：

將實驗例 1 之程序重複一遍，所不同的是：初始進料所用之聚乙烯醇係一完全皂化乙酸乙烯基酯同元聚合物〔其黏度 (DIN 53015；何普勒法；4%濃度之水溶液)為2.5毫帕斯卡·秒〕之20% 濃度水溶液。

如此製得之聚乙烯基縮丁醛包括：18.4% 重量比之乙烯醇單元，2.0%重量比之乙酸乙烯基酯單元及79.6% 重量比之乙烯基縮丁醛單元。其黏度 (DIN 53015；何普勒法；10%濃度之乙醇溶液)為18.9毫帕斯卡·秒。

實驗例 3：

將實驗例 1 之程序重複一遍，所不同的是：縮醛化所

五、發明說明 (12)

用者為237毫升乙醛。沉澱溫度為10℃。兩小時後，在35℃溫度下，加熱該混合物1小時。之後，冷卻至20℃。用抽氣過濾器過濾之，將生成物加以清洗直至呈中性為止。

如此製得之聚乙烷基縮醛含有：10.9%重量比之1-甲基乙烯醇／乙烯醇單元，2.0%重量比之乙酸1-甲基乙烯基酯／乙酸乙烷基酯單元及87.1%重量比之乙烷基縮醛單元。其黏度(DIN 53015；何普勒法；10%濃度之乙醇溶液)為12毫帕斯卡·秒。

比較例4：

將實驗例3之程序重複一遍，在初始進料內所用之完全皂化乙酸乙烷基酯同元聚合物之黏度(DIN 53015；何普勒法；4%濃度之水溶液)為2.5毫帕斯卡·秒。

如此製得之聚乙烷基縮醛含有含有：11.2%重量比之乙烯醇單元，2.0%重量比之乙酸乙烷基酯單元及86.8%重量比之乙烷基縮醛單元。其黏度(DIN 53015；何普勒法；10%濃度之乙醇溶液)為22.6毫帕斯卡·秒。

實驗例4：

將實驗例1之程序重複一遍，所不同的是：縮醛化所用者為159毫升丙醛。沉澱溫度為-6℃。兩小時後，將該混合物加熱至22℃。之後，用抽氣過濾器過濾之，再將該生成物加以清洗直至呈中性為止。

如此製得之聚乙烷基縮丙醛含有：18%重量比之1-甲基乙烯醇／乙烯醇單元，2.0%重量比之乙酸1-甲基乙烯基酯／乙酸乙烷基酯單元及80%重量比之乙烷基縮醛單元。

五、發明說明 (13)

其黏度 (DIN 53015 ; 何普勒法 ; 10%濃度之乙醇溶液) 為 10 毫帕斯卡 · 秒。

比較例 5 :

將實驗例 4 之程序重複一遍，所用完全皂化之乙酸乙
烯基酯同元聚合物，其黏度 (DIN 53015 ; 何普勒法 ; 4%濃
度之水溶液) 為 2.5 毫帕斯卡 · 秒)。

如此製得之聚乙烷基縮丙醛含有含有 : 19.3% 重量比
之乙烯醇單元，2.0% 重量比之乙酸乙烷基酯單元及 78.7%
重量比之乙烷基縮丙醛單元。其黏度 (DIN 53015 ; 何普勒
法 ; 10%濃度之乙醇溶液) 為 15.9 毫帕斯卡 · 秒。

實驗例 5 :

將實驗例 1 之程序重複一遍，所不同的是 : 所用之共
聚物型聚乙基醇，係藉將一乙酸 1 - 甲基乙基酯 - 乙酸乙
烯基酯 (10/90 比例) 共聚物加以完全皂化而製得。

實驗例 6 :

將實驗例 1 之程序重複一遍，所不同的是 : 所用之共
聚物型聚乙基醇，係藉將一乙酸 1 - 甲基乙基酯 - 乙酸乙
烯基酯 (30/70 比例) 共聚物加以完全皂化而製得。

實驗例 7 至 12 :

將實驗例 1 之程序重複一遍，縮醛化作用丁醛之不同
數量為 :

五、發明說明 (14)

實驗例	7	8	9	1 0	1 1	1 2
丁醛使用量(毫升)	200	190	180	170	160	150

實驗例 1 至 1 2 及比較例 1 至 5 起始原料及生成物之示性經彙整如表 3 所示。

測定方法：

1. 聚乙基縮醛溶液動黏度(溶液黏度)之測定：

將所稱得之 90.00 ± 0.01 公克乙醇及 10.00 ± 0.01 公克聚乙基縮醛置入附有磨砂玻璃塞之250毫升圓錐燒瓶中，並在50℃溫度下於搖動器內使其完全溶解。隨後將該溶液冷卻至20℃，並利用3號球在20℃溫度下測定其動黏度(DIN 53015；何普勒法)。

2. 聚乙基醇含量之測定：

聚乙基縮醛中1-甲基乙基醇及乙基醇之含量，係在有吡啶及4-二甲基氨基吡啶存在之情況下，用乙酐將羟基加以乙醯化而測得。

為達成此目的，在50℃溫度下，將1公克 ± 0.001 公克聚乙基縮丁醛溶解於24毫升吡啶及0.04公克4-二甲基氨基吡啶中，歷時2小時。冷卻至25℃之後，將10毫升吡啶／乙酐(87/13份體積比)混合物添加於該溶液中，再將所得溶液加以徹底混合，歷時1小時。隨後加入30毫升吡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)

啖／水 (5/1份體積比) 混合物，並將所得混合物繼續搖動1小時。隨後用0.5N KOH甲醇溶液滴定至該混合物之酸鹼值 (氫標) 達到7。

計算：

(1-甲基) 乙烯醇之%重量比 = $[(100 \times M_w) / 2000] \times$
(對照試驗品毫升數 - 樣品毫升數)，其中 M_w = 聚合物每個重複單元之平均分子量。

3. 聚乙烯醇溶液黏度之測定：

完全皂化乙酸乙烯基酯或乙酸1-甲基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯聚合物 (用作起始原料) 黏度之測定，係利用類似測定聚乙烯基縮醛動黏度之方法，惟使用之水溶液係4%濃度者。

4. 藉流出試杯花費時間以測定黏度：

依照德國工業標準 DIN 53211-4，用一附有4公厘孔口之試杯量測之。

諸實驗例及比較例生成物溶液黏度之量測結果：

溶液黏度：

比較例 1 中聚乙烯基縮丁醛10% 濃度乙醇溶液之溶液黏度為14.24 毫帕斯卡·秒。雖然所用聚乙烯醇之分子量相近，在實驗例 1 內本發明聚乙烯基縮丁醛溶液之溶液黏度大幅減低至8.22毫帕斯卡·秒。

比較例 2 中聚乙烯基縮丁醛10% 濃度乙醇溶液之溶液黏度為116 毫帕斯卡·秒。雖然所用聚乙烯醇之分子量及經基含量相同，在實驗例 2 內本發明聚乙烯基縮丁醛溶液

五、發明說明 (16)

之溶液黏度大幅減低至62.6毫帕斯卡·秒。

黏度與固體含量之關係：

由實驗例 1 及比較例 1 之每個聚乙炔基縮丁醛製成固體含量分為20%重量比、25%重量比、30%重量比、35%重量比及40% 重量比之乙酸乙酯溶液。依照德國工業標準DIN 53211-4測定黏度與固體含量之關係。所得結果如下：

固體含量 (%)	20	25	30	35	40
流出試杯時間 (實驗例 1) (秒)	15	19	29	67	85
流出試杯時間 (比較例 1) (秒)	30	71	199	*	*

* = 黏度無法測出。

特別是在固體含量高之情況下，用本發明經修飾過之聚聚乙炔基縮丁醛所製得之溶液，其黏度較具有相同羥基數目及相同分子量之傳統聚乙炔基縮丁醛所製得者為低。印刷油墨配方之用途試驗：

測試實驗例 1 內經過修飾之聚乙炔基縮丁醛作為印刷油墨配方〔聚乙炔基縮丁醛專含有15.8% 重量比之1-甲基乙炔醇／乙炔醇單元，2.0%重量比之乙酸1-甲基乙炔基酯／乙酸乙炔基酯單元，82.2% 重量比之(甲基)乙炔基縮丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

醛單元及其10%濃度乙醇溶液之溶液黏度為8.22毫帕斯卡·秒〕黏合劑之適宜性。

為作一比較，使用一商售聚乙烯基縮丁醛 (Pioloform BN18，瓦克化學公司出品)，其特性如下：

聚乙烯基縮丁醛，其乙烯醇含量為18% 重量比，乙酸乙烯基酯含量為2%重量比，乙烯基縮丁醛含量為80% 重量比，其10%濃度乙醇溶液之溶液黏度為15.0毫帕斯卡·秒。

為測定印品之光澤、透明度及覆蓋力，所用印刷油墨之配方：

組成分	%重量比
阻滯劑 (甲氧基丙醇)	9.3
溶劑 (乙醇或乙酸乙酯)	74.0
黏合劑 (聚乙烯基縮丁醛)	9.2
顏料	7.5

所用顏料是：

永久黃P-GRL 04 (荷西斯特公司出品)或二氧化鈦2065 (克羅諾斯公司出品)。

用途試驗之方法：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

1. 光澤之測定：

為測定光澤，用一刮刀片將印刷油墨塗敷在標準紙 (APCO II / II, 150公克/平方公尺) 上，厚度(濕)為12微米。烘乾(在溫度23℃及相對濕度50%之情況下，歷時24小時)後，依照DIN 67530，用一反射計 (Micro Tri Gloss/Byk Gardner出品)量測光澤(反射計值)。

2. 透明度及覆蓋力之測定：

為測定透明度及覆蓋力，用一刮刀片將印刷油墨塗敷在標準紙 (APCO II / II, 150公克/平方公尺) 上，厚度(濕)為12微米。烘乾(在溫度23℃及相對濕度50%之情況下，歷時24小時)後，塗敷一層厚(濕)達12微米之水稀性透明清漆。再次烘乾(在溫度23℃及相對濕度50%之情況下，歷時24小時)後，以目視法，利用下列測定標準與標準試樣比較，測得其透明度及覆蓋力：

1 = 相同，2 = 略微，3 = 頗，4 = 甚，5 = 非常，

de = 較強覆蓋力，tra = 較為透明。

光澤量測、透明度量測及覆蓋力測定之結果，經彙整如表1所示。

在含有永久黃之配方中，含有本發明修飾過之聚乙炔基縮丁醛之印刷油墨，其光澤及透明度與含有傳統聚乙炔基縮丁醛之配方相若。

在含有二氧化鈦之配方中，本發明之聚乙炔基縮丁醛可獲致極佳之光澤及改良之透明度。

五、發明說明 (19)

表 1 :

永久黃P-GRL 04 於乙酸乙酯中：			
聚乙烯基縮丁醛	光澤60℃在白色上	透明度%	覆蓋力，目視
實驗例 1	43.5	96.2	2 de
Pioloform BN 18	43.7	96.7	標準
二氧化鈦2605在乙醇中：			
聚乙烯基縮丁醛	光澤60℃在黑色上	透明度%	覆蓋力，目視
實驗例 1	32.8	84.2	2 tra
Pioloform BN 18	31.9	82.9	標準
二氧化鈦2605在乙酸乙酯中：			
聚乙烯基縮丁醛	光澤60℃在黑色上	透明度%	覆蓋力，目視
實驗例 1	43.4	81.9	1 de
Pioloform BN 18	34.8	80.9	標準

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

測試印刷油墨配方黏度及耐儲性係使用下列顏料含量較多之配方：

組成分	%重量比
阻滯劑(甲氧基丙醇)	4.3
溶劑(乙醇或乙酸乙酯)	73.0
黏合劑(聚乙烯基縮丁醛)	10.7
顏料(永久黃P-GRL 04)	12.0
100.0	
黏著促進劑(無水Polymin)	3.0

耐儲性之測定：

耐儲性係藉量測混合印刷油墨配方後之立即黏度及在標準狀況(23℃，50%相對濕度)下儲存7天後之黏度而定之。黏度係藉助於一旋轉式黏度計測定者。所得結果經彙整如表2所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

表 2

聚乙烯基縮丁醛	黏度 立即(毫帕斯卡·秒)	黏度 7 天(毫帕斯卡·秒)
在乙醇中		
實驗例 1 無黏著促進劑	260	330
實驗例 1，連同3% Polymin	319	404
Pioloform BN 18 無黏著促進劑	415	574
Pioloform BN 18，連同3% Polymin	829	893
在乙酸乙酯中		
實驗例 1 無黏著促進劑	489	404
實驗例 1，連同3% Polymin	595	489
Pioloform BN 18 無黏著促進劑	659	744
Pioloform BN 18，連同3% Polymin	無法量測	無法量測

使用本發明修飾過之聚乙烯基縮丁醛，無論含有及不含黏著劑、印刷油墨配方之耐儲性均遠較使用含有傳統聚乙烯基縮丁醛黏合劑之配方者為優。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

表3：

實驗例	乙酸1-甲基烯基 酯/醇單元之比例 (%重量百分比)	聚乙 烯醇 K 值	聚乙 烯醇黏度 (毫帕斯卡·秒)	聚乙 烯醇分子 量 (大小排斥色譜法)			醛類	乙 烯醇含量 (%重量比)	聚乙 烯醇縮醛黏度 (毫帕斯卡·秒)	聚乙 烯基縮醛分子 量 (大小排斥色譜法)		
				重量平均 分子 量	數量平均 分子 量	非均 勻性				重量平均 分子 量	數量平均 分子 量	非均 勻性
實驗例 1	20	30.2	2.3	23000	9300	2.4	丁-	16.7	8.2	23000	8200	2.8
表較例 1	0	28.1	2.1	15000	6400	2.3	丁-	19.4	14.2	14300	5900	2.4
表較例 3	0	31.1	2.5	26000	10800	2.4	丁-	18.4	18.9	25700	10000	2.6
實驗例 2	10	45.6	5.5	74000	23700	3.1	丁-	17.4	62.6			
表較例 2	0	44.1	5.5	71000	23000	3.1	丁-	17.6	116.0			
實驗例 3	20		2.3	23000	9300	2.4	乙-	10.9	12.0			
表較例 4	0		2.5	26000	10800	2.4	乙-	11.2	22.6			
實驗例 4	20		2.3	23000	9300	2.4	丙-	18.0	10.0			
表較例 5	0		2.5	26000	10800	2.4	丙-	19.3	15.9			
實驗例 5	10	28.6	2.2				丁-	16.1	7.7			
實驗例 6	30	30.0	2.3				丁-	15.1	9.6			
實驗例 7	20		2.3				丁-	12.6	8.3			
實驗例 8	20		2.3				丁-	13.8	8.6			
實驗例 9	20		2.3				丁-	14.4	7.8			
實驗例 10	20		2.3				丁-	15.3	8.3			
實驗例 11	20		2.3				丁-	17.1	9.2			
實驗例 12	20		2.3				丁-	18.8	9.3			

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

IPA(%重量比)：乙酸1-甲基乙烯基酯／醇單元之比例

聚乙烯醇K 值：1-甲基乙烯醇／乙烯醇共聚物或聚乙烯醇之費肯其爾K 值(黏度測定)

聚乙烯醇黏度：1-甲基乙烯醇／乙烯醇共聚物或聚乙烯醇4%濃度水溶液之黏度(何普勒法)

聚乙烯醇之分子量：經以雙三甲基矽烷基乙醯胺矽烷化之1-甲基乙烯醇／乙烯醇共聚物或聚乙烯醇之分子量，係以大小排斥色譜法測定，相對於聚苯乙烯標準，包括：重量平均分子量 M_w ，數量平均分子量 M_n 及非均勻性 U 。

乙烯醇含量：聚乙烷基縮醛之1-甲基乙烯醇／乙烯醇含量
聚乙烷基縮醛之黏度：聚乙烷基縮醛10%濃度乙醇溶液之黏度(何普勒法)

聚乙烷基縮醛之分子量：係以大小排斥色譜法測定，相對於聚苯乙烯標準，包括：重量平均分子量 M_w ，數量平均分子量 M_n 及非均勻性 U 。

由實驗例1之結果與比較例3者比較顯示：利用本發明之方法，用丁醛與1-甲基乙烯醇／乙烯醇共聚物及具有乙烯醇聚合物同樣分子量，同樣K值及同樣黏度之聚乙烯醇實施縮醛化作用所製得之聚乙烷基縮醛，若分子量相同，其溶液黏度則大幅減低。

實驗例3與比較例4比較及實驗例4與比較例5比較則顯示：若使用乙醛及丙醛實施縮醛化作用，亦具有同樣效果。

在實驗例7至12中，縮醛化作用所用丁醛之量不同

五、發明說明(24)

。該等結果顯示：在申請專利範圍內之聚乙烯基縮醛案例中，於一寬廣範圍內，溶液黏度與乙烯醇之含量無關。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

88.8.13 修正
品充

A5
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 經過修飾之聚乙烯基縮醛)

本發明相關於：(1)經過修飾之聚乙烯基縮醛類，該等縮醛係藉將乙酸1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯共聚物(該共聚物包括乙酸1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯之重量比為1/99至40/60)加以皂化，隨後在有含於水性及／或有機介質內之酸催化劑存在之情況下，將該等皂化生成物(其中包括至少80%重量比之乙烯醇及1-烷基乙烯醇單元)與一個或更多個具有1至6個碳原子之脂族醛加以縮醛化而製得，(2)其製備方法及(3)其用途，特別是用以製造印刷油墨。

英文發明摘要 (發明之名稱： Modified polyvinyl acetals)

The invention relates to modified polyvinyl acetals obtainable by saponification of 1-alkylvinyl acetate-vinyl acetate copolymers which comprise 1-alkylvinyl acetate/vinyl acetate in a weight ratio of from 1/99 to 40/60 and subsequent acetalization of the saponification products comprising at least 80 % by weight of vinyl alcohol and 1-alkylvinyl alcohol units with one or more aliphatic aldehydes having from 1 to 6 carbon atoms in the presence of an acid catalyst in an aqueous and/or organic medium; and also a process for their preparation and their use, specifically in printing inks.

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

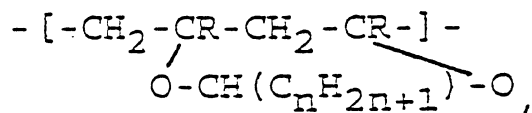
六、申請專利範圍

91.3.20

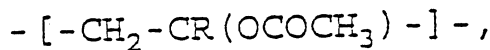
修正

1. 一種經過修飾之聚乙烷基縮醛，該縮醛係藉將乙酸 1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯酯共聚物（該共聚物包括乙酸 1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯之重量比為 1/99 至 40/60）加以皂化，隨後在有含於水性及／或有機介質內之酸催化劑存在之情況下，將該皂化生成物（其中包括至少 80% 重量比之乙烯醇及 1-烷基乙烯醇單元）與一個或更多個具有 1 至 6 個碳原子之脂族醛加以縮醛化而製得，其中包括：

a) 50 至 89.5% 重量比之乙烷基縮醛單元



b) 10 至 30% 重量比之乙烯醇單元



c) 0.5 至 20% 重量比之乙酸乙烯基酯單元



其中 R 係 H 或一 C₁-C₄ 烷基及 n 係 0 至 5，且在每個案例中，乙烯醇單元 b) 及乙酸乙烯基酯單元 c) 包括 1-烷基乙烯酯／乙烯醇及乙酸 1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯酯之重量比為 1/99 至 40/60，其黏度(DIN 53015；何普勒法；10% 濃度之乙醇溶液)為 6 至 14 毫帕斯卡·秒。

2. 一種用以製備經過修飾之聚乙烷基縮醛之方法，其中包括：藉將乙酸 1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯共聚物（該

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

共聚物包括乙酸 1-烷基乙烯基酯／乙酸乙烯基酯之重量比為 1/99 至 40/60)加以皂化，隨後在有含於水性及／或有機介質內之酸催化劑存在之情況下，將該部分或完全皂化之乙酸 1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物(其中包括至少 80%重量比之乙烯醇及 1-烷基乙烯醇單元)與一個或更多個具有 1 至 6 個碳原子之脂族醛加以縮醛化，皂化作用係於醇中在 30℃ 至 60℃ 溫度下實施，縮醛化係於水溶液中有酸催化劑存在之情況下酸鹼度小於 1 時實施，在 -10℃ 至 30℃ 溫度下添加醛，於醛添加工作結束後，將該混合物加熱至 20℃ 至 60℃，縮醛化作用即告完成，所用部分或完全皂化之乙酸 1-烷基乙烯基酯-乙酸乙烯基酯共聚物，其黏度(DIN 53015；何普勒法；4%濃度之水溶液)為 1 至 30 毫帕斯卡·秒。

3. 如申請專利範圍第 1 項經過修飾之聚乙烯基縮醛，係用於印刷油墨組成物內。

4. 一種印刷油墨組成物，其中包括：5 至 20%重量比之顏料、5 至 15%重量比如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯基縮丁醛黏合劑及溶劑，必要時，更包括其他添加劑。

5. 如申請專利範圍第 1 項經過修飾之聚乙烯基縮醛，係用作防腐蝕組成物內之黏合劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項經過修飾之聚乙烯基縮醛，係用作陶瓷工業(特別是陶瓷綠體)之黏合劑。

7. 如申請專利範圍第 1 項經過修飾之聚乙烯基縮醛，係用作射出成形業陶瓷粉末及金屬粉末之黏合劑。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 項經過修飾之聚乙炔基縮醛，係用作罐器內部塗層之黏合劑，必要時可結合環氧樹脂等交聯劑使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線