

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



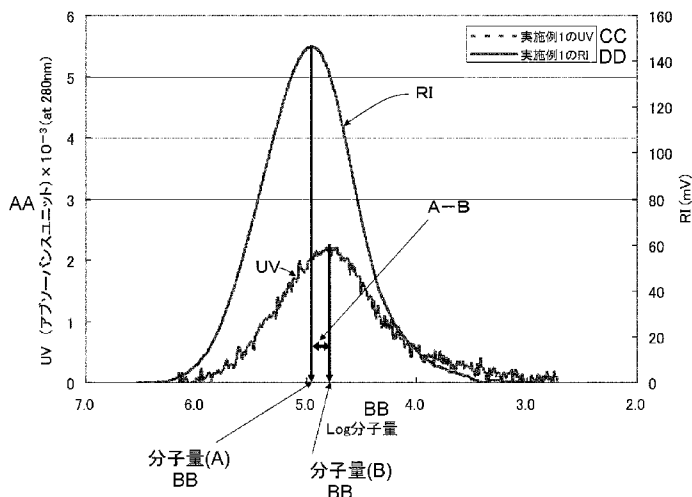
(10) 国際公開番号
WO 2015/019441 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/28 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01) C08L 29/14 (2006.01)
C08F 16/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071343
- (22) 国際出願日: 2013年8月7日(07.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 楠藤 健(KUSUDOU, Takeshi); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 浅沼 芳聡(ASANUMA, Yoshiaki); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 藤岡 俊輔(FUJIOKA, Shunsuke); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 辻 嘉久(TSUJI, Yoshihisa); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 中務 茂樹, 外(NAKATSUKASA, Shigeki et al.); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目9番1号 グロース第2ビル セとうち国際特許事務所 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POLYVINYL ACETAL AND LAMINATED GLASS INTERLAYER COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: ポリビニルアセタールおよびそれを含有する合わせガラス用中間膜



AA ABSORBANCE UNIT
BB MOLECULAR WEIGHT
CC UV OF EXAMPLE 1
DD RI OF EXAMPLE 1

(57) Abstract: A polyvinyl acetal which has a degree of acetalization of 40 to 90 mol%, a content of a vinyl ester monomer unit of 0.1 to 20 mol%, and a viscosity-average polymerization degree of 200 to 5000, wherein when the polyvinyl acetal is heated for three hours at 230°C and subjected to gel permeation chromatography, a peak top molecular weight (A) measured by a differential refractive index detector and a peak top molecular weight (B) measured by an absorbance detector (measurement wavelength 280 nm) satisfy formula (1), $(A-B)/A < 0.60$ (1), and absorbance at the peak top molecular weight (B) is 0.50×10^{-3} to 1.00×10^{-2} . Accordingly, a polyvinyl acetal can be provided from which a film that has lower coloring due to heat and less foreign matters (undissolved fractions) can be obtained.

(57) 要約: アセタール化度が40～90モル%、ビニルエステル単量体単位の含有量が0.1～20モル%、粘度平均重合度が200～5000であるポリビニルアセタールであって、230°Cにおいて3時間加熱された前記ポリビニルアセタールをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量(A)と、吸光度検出器(測定波長280nm)で測定されるピークトップ分子量(B)が下記式(1) $(A-B)/A < 0.60$ (1) を満たし、かつピークトップ分子量(B)における吸光度が $0.50 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-2}$ となるポリビニルアセタールとする。これにより、加熱による着色が少ないうえに、異物(未溶解分)が少ないフィルムを得ることができるポリビニルアセタールを提供することができる。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアセタールおよびそれを含有する合わせガラス用中間膜

技術分野

[0001] 本発明はポリビニルアセタールに関する。また、本発明は当該ポリビニルアセタールを含有する合わせガラス用中間膜、及び当該中間膜を用いた合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコール（以下「PVA」と略記する場合がある）とアルデヒド化合物を用いて、酸性条件下、水中にて、アセタール化反応することにより得られる。ポリビニルアセタールからなるフィルムは強靱であること、親水性のヒドロキシ基と疎水性のアセタール基を併せ持つユニークな構造であることなどから、様々な用途に用いられており、種々のポリビニルアセタールが提案されている。その中でも、PVAとホルムアルデヒドから製造されるポリビニルホルマール、PVAとアセトアルデヒドから製造される狭義のポリビニルアセタール、およびPVAとブチルアルデヒドから製造されるポリビニルブチラールは、商業的に重要な位置を占めている。

[0003] 特に、ポリビニルブチラールは、自動車や建築物の合わせガラス用の中間膜等として広く用いられており、商業的に特に重要な位置を占めている。

[0004] 一方で、ポリビニルアセタールは、加熱により着色しやすい；ポリビニルアセタールのフィルム中に異物（未溶解分）が生じやすいなどの問題を有していた。これらの問題を解決するために、種々の提案がなされている。

[0005] 特許文献1及び2には、高温高圧下にて特定の水酸化物イオン濃度でアセタール化することにより、ポリビニルアセタールの着色を抑制する方法が記載されている。また、特許文献3には、アセタール化反応して中和した後に還元剤を添加することにより、得られるポリビニルアセタールの着色を抑制

する方法が記載されている。しかしながら、特許文献1～3に記載された方法により得られたポリビニルアセタールを用いて作製されたフィルム中に異物が生じやすかった。特許文献4には、アセタール化反応後の中和反応において、得られた樹脂粒子のスラリーの濃度を調整することにより、粗粒子の発生を抑制する方法が記載されている。また、特許文献5には、アセタール化反応に用いる、酸触媒と界面活性剤との関係を規定することにより粗粒子の発生を抑制する方法が記載されている。しかしながら、特許文献4及び5に記載された方法により得たポリビニルアセタールを用いて作製されたフィルム中には異物が生じやすかった。また、当該フィルムは加熱により着色し易かった。このようなことから、上述した問題が全て解決されたポリビニルアセタールが強く求められている。

[0006] 特に、昨今の省エネルギー化、資源の有効活用などの観点から、フィルム製造工程全体の収率向上が非常に重要な課題となっている。収率を向上させる観点から、フィルム製造時に発生するフィルム端部の端材（トリム）を再利用することが重要である。しかしながら、異物（未溶解分）などが混入したトリムは、不良の原因になるため、事実上再利用できない。また、トリムを再利用した場合、得られるフィルムは溶融押出成形による熱履歴を複数回受けるため着色しやすい。このような点からも上述した問題の解決が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2011-219670号公報
特許文献2：特開2011-219671号公報
特許文献3：特開平05-140211号公報
特許文献4：特開平5-155915号公報
特許文献5：特開2002-069126号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、加熱による着色が少ないうえに、異物（未溶解分）が少ないフィルムを得ることができるポリビニルアセタール及びその製造方法を提供することを目的とする。また、当該ポリビニルアセタールを含有するポリビニルアセタール組成物、当該組成物からなる合わせガラス用中間膜、及び当該中間膜を用いた合わせガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題は、アセタール化度が40～90モル%、ビニルエステル単量体単位の含有量が0.1～20モル%、粘度平均重合度が200～5000であるポリビニルアセタールであって、230℃において3時間加熱された前記ポリビニルアセタールをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記することがある）測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピーク分子量（A）と、吸光光度検出器（測定波長280nm）で測定されるピーク分子量（B）が下記式（1）

$$(A - B) / A < 0.60 \quad (1)$$

を満たし、かつピーク分子量（B）における吸光度が $0.50 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-2}$ となるポリビニルアセタールを提供することにより解決される。

[0010] ただし、前記GPC測定において、

移動相：20mmol/lトリフルオロ酢酸ナトリウム含有ヘキサフルオロイソプロパノール（以下、ヘキサフルオロイソプロパノールをHFIPと略記することがある。）

試料濃度：1.00mg/ml

試料注入量：100μl

カラム：昭和電気株式会社製「GPC HFIP-806M」

カラム温度：40℃

流速：1ml/分

吸光光度検出器のセル長：10mm

である。

- [0011] 前記GPC測定における、示差屈折率検出器で測定されるピーク分子量（A）と、吸光光度検出器（測定波長320nm）で測定されるピーク分子量（C）が下記式（2）

$$(A - C) / A < 0.65 \quad (2)$$

を満たし、かつピーク分子量（C）における吸光度が $0.35 \times 10^{-3} \sim 4.50 \times 10^{-3}$ となることが好適である。前記GPC測定における、示差屈折率検出器によって求められる、前記ポリビニルアセタールの数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w / M_n が2.8～12.0となることも好適である。

- [0012] 前記ポリビニルアセタールがポリビニルブチラールであることが好適である。

- [0013] 本発明のポリビニルアセタール及び可塑剤を含有するポリビニルアセタール組成物が本発明の好適な実施態様である。ここで、前記可塑剤がトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートであることが好適である。

- [0014] 前記ポリビニルアセタール組成物からなる合わせガラス用中間膜も本発明の好適な実施態様である。前記合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラスも本発明の好適な実施態様である。

- [0015] 上記課題は、ポリビニルアルコールをアセタール化する前記ポリビニルアセタールの製造方法であって、前記ポリビニルアルコールの、けん化度が50～99.99モル%、粘度平均重合度が200～5000、カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属の質量換算で0.5質量%以下であって、120℃において3時間加熱された前記ポリビニルアルコールをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量（D）と、吸光光度検出器（測定波長280nm）で測定されるピークトップ分子量（E）が下記式（3）

$$(D - E) / D < 0.75 \quad (3)$$

を満たし、かつピークトップ分子量（E）における吸光度が 0.25×10^{-3}

$3 \sim 3.00 \times 10^{-3}$ となることを特徴とする製造方法を提供することによっても解決される。

[0016] ただし、前記GPC測定において、

移動相：20 mmol / l トリフルオロ酢酸ナトリウム含有ヘキサフルオロイソプロパノール（以下、ヘキサフルオロイソプロパノールをHFIPと略記することがある。）

試料濃度：1.00 mg / ml

試料注入量：100 μ l

カラム：昭和電気株式会社製「GPC HFIP-806M」

カラム温度：40℃

流速：1 ml / 分

吸光光度検出器のセル長：10 mm

である。

発明の効果

[0017] 本発明のポリビニルアセタールは、加熱による着色が少なく、異物（未溶解分）が少ないフィルムを得ることができる。このようなポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルムは、異物（未溶解分）が少ないうえに、加熱による着色も少ない。したがって、当該ポリビニルアセタールを用いてフィルムを製造する際などに発生するトリム等を再利用できるため収率が向上する。また、前記ポリビニルアセタールを含有するポリビニルアセタール組成物を用いて得られる合わせガラス用中間膜は、異物（未溶解分）が少ないうえに、加熱による着色が少ない。したがって、当該合わせガラス用中間膜を用いることにより生産性よく合わせガラスが製造される。本発明の製造方法によれば、前記ポリビニルアセタールを簡便に製造できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1のポリビニルアセタールにおいて、分子量と示差屈折率検出器（RI）で測定された値との関係、及び分子量と吸光光度検出器（UV）（測定波長280 nm）で測定された吸光度との関係を示したグラフである。

[図2]実施例1のPVA-1において、分子量と示差屈折率検出器（RI）で測定された値との関係、及び分子量と吸光光度検出器（UV）（測定波長280nm）で測定された吸光度との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のポリビニルアセタールは、アセタール化度が50～85モル%、ビニルエステル単量体単位の含有量が0.1～20モル%、粘度平均重合度が200～5000であるポリビニルアセタールであって、230℃において3時間加熱された前記ポリビニルアセタールをGPC測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピーク分子量（A）と、吸光光度検出器（測定波長280nm）で測定されるピーク分子量（B）が下記式（1）

$$(A - B) / A < 0.60 \quad (1)$$

を満たし、かつピーク分子量（B）における吸光度が $0.50 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-2}$ となるものである。

[0020] ただし、前記GPC測定において、

移動相：20mmol/lトリフルオロ酢酸ナトリウム含有HFIP

試料濃度：1.00mg/ml

試料注入量：100μl

カラム：昭和電気株式会社製「GPC HFIP-806M」

カラム温度：40℃

流速：1ml/分

吸光光度検出器のセル長：10mm

である。

[0021] 本発明におけるGPC測定では、示差屈折率検出器及び吸光光度検出器を有し、これらの検出器による測定を同時に行うことができるGPC装置を使用する。吸光光度検出器としては、波長280nmにおける吸光度を測定できるものである必要があり、波長280nmにおける吸光度と波長320nmにおける吸光度とを同時に測定できるものが好ましい。吸光光度検出器の検出部のセルには、セル長（光路長）が10mmのものを使用する。吸光光

度検出器は、特定波長の紫外光の吸収を測定するものでもよいし、特定範囲の波長の紫外光の吸収を分光測定するものでもよい。測定に供されたポリビニルアセタールは、GPCカラムによって各分子量成分に分離される。示差屈折率検出器によるシグナル強度は、概ねポリビニルアセタールの濃度（ mg/ml ）に比例する。一方、吸光光度検出器により検出されるポリビニルアセタールは、所定の波長に吸収を有するもののみである。前記GPC測定により、ポリビニルアセタールの各分子量成分ごとの、濃度および所定の波長における吸光度を測定することができる。

[0022] 前記GPC測定において測定されるポリビニルアセタールの溶解に用いる溶媒及び移動相として、 20 mmol/l の濃度でトリフルオロ酢酸ナトリウムを含有するHFIPを用いる。HFIPは、ポリビニルアセタール及びポリメタクリル酸メチル（以下、PMMAと略記する）を溶解させることができる。また、トリフルオロ酢酸ナトリウムを添加することにより、カラム充填剤へのポリビニルアセタールの吸着が防止される。前記GPC測定における流速は $1\text{ ml}/\text{分}$ 、カラム温度は 40°C とする。

[0023] 前記GPC測定において、標品として単分散のPMMA（以下、標準PMMAと称する）を用いる。分子量の異なる数種類の標準PMMAを測定し、GPC溶出容量と標準PMMAの分子量から検量線を作成する。本発明においては、示差屈折率検出器による測定には当該検出器を用いて作成した検量線を使用し、吸光光度検出器による測定には当該検出器を用いて作成した検量線を使用する。これらの検量線を用いてGPC溶出容量から分子量に換算し、ピークトップ分子量（A）及びピークトップ分子量（B）を求める。

[0024] 前記GPC測定の前に、ポリビニルアセタールを 230°C において3時間加熱する。本発明においては、以下の方法でポリビニルアセタールを加熱する。加熱処理後の試料の色相の差異を吸光度の差異に明確に反映させるために、ポリビニルアセタールの粉末を圧力 2 MPa 、 230°C にて、3時間熱プレスすることにより、加熱されたポリビニルアセタール（フィルム）を得る。このときのフィルムの厚みは、 $600\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ であり、通常の合

セガラス中間膜の厚みである概ね $760\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0025] 加熱されたポリビニルアセタールを前述した溶媒に溶解させて測定試料を得る。測定試料のポリビニルアセタールの濃度は 1.00 mg/ml とし、注入量は $100\text{ }\mu\text{l}$ とする。但し、ポリビニルアセタールの粘度平均重合度が 2400 を超える場合、排除体積が増大するため、ポリビニルアセタールの濃度が 1.00 mg/ml では再現性良く測定できない場合がある。その場合には、適宜希釈した試料（注入量 $100\text{ }\mu\text{l}$ ）を用いる。吸光度はポリビニルアセタールの濃度に比例する。したがって、希釈した試料の濃度と実測された吸光度を用いて、ポリビニルアセタール濃度が 1.00 mg/ml の場合の吸光度を求める。

[0026] 図1は、後述する本発明の実施例において、ポリビニルアセタールをGPC測定して得られた、分子量と示差屈折率検出器で測定された値との関係、及び分子量と吸光光度検出器（測定波長 280 nm ）で測定された吸光度との関係を示したグラフである。図1を用いて本発明におけるGPC測定についてさらに説明する。図1において、「RI」で示されるクロマトグラムは、溶出容量から換算したポリビニルアセタールの分子量（横軸）に対して、示差屈折率検出器で測定された値をプロットしたものである。本発明において当該クロマトグラム中のピークの位置における分子量をピークトップ分子量（A）とする。なお、クロマトグラム中に複数のピークが存在する場合には、ピーク高さが最も高いピークの位置における分子量をピークトップ分子量（A）とする。

[0027] 図1において、「UV」で示されるクロマトグラムは、溶出容量から換算したポリビニルアセタールの分子量（横軸）に対して、吸光光度検出器（測定波長 280 nm ）で測定された吸光度をプロットしたものである。本発明において当該クロマトグラム中のピークの位置における分子量をピークトップ分子量（B）とする。なお、クロマトグラム中に複数のピークが存在する場合には、ピーク高さが最も高いピークの位置における分子量をピークトップ分子量（B）とする。

[0028] 本発明のポリビニルアセタールは、上述した方法によりGPC測定されたときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量（A）と、吸光度検出器（測定波長280nm）で測定されるピークトップ分子量（B）が下記式（1）を満たす。

$$(A - B) / A < 0.60 \quad (1)$$

[0029] ピークトップ分子量（A）は、ポリビニルアセタールの分子量の指標となる値である。一方、ピークトップ分子量（B）は、ポリビニルアセタール中に存在する、280nmに吸収を有する成分に由来する。通常、ピークトップ分子量（B）よりもピークトップ分子量（A）のほうが大きいため、 $(A - B) / A$ は正の値になる。ピークトップ分子量（B）が大きくなれば、 $(A - B) / A$ は小さくなり、ピークトップ分子量（B）が小さくなれば、 $(A - B) / A$ は大きくなる。すなわち、 $(A - B) / A$ が大きい場合には、ポリビニルアセタール中の低分子量成分に波長280nmの紫外線を吸収する成分が多いことを意味する。

[0030] $(A - B) / A$ が0.60以上の場合、上述の通り、低分子量成分に波長280nmの紫外線を吸収する成分が多くなる。この場合には、得られるポリビニルアセタールの着色及びポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）について、バランスよく改善させることが難しい。そのため、フィルム（トリム等）の再利用に支障をきたす。 $(A - B) / A$ は、好ましくは0.55未満であり、より好ましくは0.50未満である。

[0031] 本発明のポリビニルアセタールは、上述した方法によりGPC測定されたときの、ピークトップ分子量（B）における吸光度（測定波長280nm）が $0.50 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-2}$ となる必要がある。前記吸光度が 0.50×10^{-3} 未満の場合には、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）が増加する。一方、前記吸光度が 1.00×10^{-2} を超える場合には、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色する。前記吸光度は $1.00 \times 10^{-3} \sim 8.00 \times$

10^{-3} が好ましく、 $1.50 \times 10^{-3} \sim 6.50 \times 10^{-3}$ がより好ましい。

[0032] 得られるポリビニルアセタールの着色の抑制およびポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）の低減のバランスに優れる観点からは、前記GPC測定における、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量（A）と、吸光光度検出器（測定波長320nm）で測定されるピークトップ分子量（C）が下記式（2）

$$(A - C) / A < 0.65 \quad (2)$$

を満たすことが好ましい。

[0033] ピークトップ分子量（C）は、吸光光度検出器における測定波長が320nmであること以外はピークトップ分子量（B）と同様にして測定される。ピークトップ分子量（C）は、ポリビニルアセタール中に存在する、320nmに吸収を有する成分に由来する。通常、ピークトップ分子量（C）よりもピークトップ分子量（A）のほうが大きいため、 $(A - C) / A$ は正の値になる。ピークトップ分子量（C）が大きくなれば、 $(A - C) / A$ は小さくなり、ピークトップ分子量（C）が小さくなれば、 $(A - C) / A$ は大きくなる。すなわち、 $(A - C) / A$ が大きい場合には、ポリビニルアセタール中の低分子量成分に320nm波長の紫外線を吸収する成分が多いことを意味する。

[0034] $(A - C) / A$ が0.65以上の場合、上述の通り、低分子量成分に波長320nmの紫外線を吸収する成分が多くなる。この場合、得られるポリビニルアセタールの着色の抑制およびポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）の低減のバランスが取れないおそれがある。 $(A - C) / A$ は、より好ましくは0.60未満であり、さらに好ましくは0.55未満である。

[0035] 本発明のポリビニルアセタールは、上述した方法によりGPC測定されたときの、ピークトップ分子量（C）における吸光度（測定波長320nm）が $0.35 \times 10^{-3} \sim 4.50 \times 10^{-3}$ であることが好ましい。前記吸光度が 0.35×10^{-3} 未満の場合には、ポリビニルアセタールを用いて製造さ

れるフィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。一方、前記吸光度が 4.50×10^{-3} を超える場合には得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。前記吸光度は $0.50 \times 10^{-3} \sim 3.50 \times 10^{-3}$ がより好ましく、 $1.00 \times 10^{-3} \sim 2.50 \times 10^{-3}$ がさらに好ましい。

[0036] また、本発明のポリビニルアセタールは、前記GPC測定における、示差屈折率検出器によって求められる、前記ポリビニルアセタールの数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が $2.8 \sim 12.0$ であることが好ましい。 M_w 及び M_n は、前述したポリビニルアセタールの分子量に対して、示差屈折率検出器で測定された値をプロットして得たクロマトグラムから求められる。本発明における M_w 及び M_n は、PMMA換算の値である。

[0037] 一般に M_n は低分子量成分の影響を強く受ける平均分子量であり、 M_w は高分子量成分の影響を強く受ける平均分子量である。 M_w/M_n は高分子の分子量分布の指標として一般的に用いられている。 M_w/M_n が小さい場合は、低分子量成分の割合が小さい高分子であることを示し、 M_w/M_n が大きい場合には、低分子量成分の割合が大きい高分子であることを示す。

[0038] したがって、本発明において、 M_w/M_n が 2.8 未満の場合、ポリビニルアセタールにおいて、低分子量成分の割合が小さいことを示す。 M_w/M_n が 2.8 未満の場合、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。 M_w/M_n が 2.9 以上であることがより好ましく、 3.1 以上であることがさらに好ましい。一方、 M_w/M_n が 12.0 を超える場合、ポリビニルアセタールにおいて、低分子量成分の割合が大きいことを示す。 M_w/M_n が 12.0 を超える場合、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。 M_w/M_n が 11.0 以下であることがより好ましく、 8.0 以下であることがさらに好ましい。

[0039] 本発明のポリビニルアセタールのアセタール化度は $40 \sim 90$ モル%であ

り、好ましくは50～85モル%であり、より好ましくは55～82モル%、さらに好ましくは60～78モル%、特に好ましくは65～75モル%である。アセタール化度が40モル%未満である場合、可塑剤などとの相溶性が低下する。また、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。一方、アセタール化度が90モル%を超える場合には、アセタール化反応の効率が著しく低下する。また、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色しやすくなるおそれがある。

[0040] なお、アセタール化度はポリビニルアセタールを構成する全単量体単位に対する、アセタール化されたビニルアルコール単量体単位の割合を表す。原料のPVA中のビニルアルコール単量体単位のうち、アセタール化されなかったものは、得られるポリビニルアセタール中において、ビニルアルコール単量体単位として残存する。

[0041] 本発明のポリビニルアセタールの粘度平均重合度は、JIS-K6726に準じて測定される原料のPVAの粘度平均重合度で表される。すなわち、PVAをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めることができる。PVAの粘度平均重合度と、それをアセタール化して得られるポリビニルアセタールの粘度平均重合度とは、実質的に同じである。

$$P = ([\eta] \times 10000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0042] 本発明のポリビニルアセタールの粘度平均重合度は200～5000である。粘度平均重合度が200に満たない場合には、ポリビニルアセタールの実用的な強度が得られない。したがって、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルムの強度が不足する。また、そのようなポリビニルアセタールの製造に使用されるPVAを工業的に製造するのが困難になる。粘度平均重合度は、250以上が好ましく、300以上がより好ましく、400以上がさらに好ましい。一方、粘度平均重合度が5000を超える場合、熔融粘度が高くなりすぎて成形が困難になる。粘度平均重合度は、4500以下が

好ましく、4000以下がより好ましく、3500以下がさらに好ましい。

[0043] 本発明のポリビニルアセタールを合わせガラス中間膜に用いる場合には、その粘度平均重合度は500～5000が好ましく、800～3500がより好ましく、1000～2500が更に好ましい。重合度が500に満たない場合には合わせガラス用中間膜として十分な強度が得られないおそれがある。一方、粘度平均重合度が5000を超える場合には溶融粘度が高くなりすぎて製膜が困難になる。

[0044] 本発明のポリビニルアセタールのビニルエステル単量体単位の含有量は0.1～20モル%であり、好ましくは0.3～18モル%であり、より好ましくは0.5～15モル%であり、更に好ましくは0.7～13モル%である。ビニルエステル単量体単位の含有量が0.1モル%に満たない場合、ポリビニルアセタールを安定に製造することができず、製膜できない。一方、ビニルエステル単量体単位の含有量が20モル%を超える場合には、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色しやすくなるおそれがある。

[0045] 本発明のポリビニルアセタール中の、アセタール化された単量体単位、ビニルエステル単量体単位及びビニルアルコール単量体単位以外の単量体単位の含有量は、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。

[0046] 本発明のポリビニルアセタールは、通常、PVAをアセタール化することにより製造する。

[0047] 原料PVAのけん化度は80～99.99モル%が好ましく、より好ましくは82～99.7モル%であり、さらに好ましくは85～99.5モル%であり、最も好ましくは87～99.3モル%である。けん化度が80モル%に満たない場合、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれや、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。一方、けん化度が99.9モル%を超える場合、PVAを安定に製造することができな

い場合がある。PVAのけん化度はJIS-K6726に準じて測定される。

[0048] 原料PVAの製造に用いられるビニルエステルモノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられ、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

[0049] また、原料PVAは、ビニルエステルモノマーを2-メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で重合させ、得られるポリビニルエステルをけん化することによっても製造することもできる。この方法により、チオール化合物に由来する官能基が末端に導入されたPVAが得られる。

[0050] ビニルエステルモノマーを重合する方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その方法の中でも、無溶媒で行う塊状重合法またはアルコールなどの溶媒を用いて行う溶液重合法が通常採用される。本発明の効果を高める点では、低級アルコールと共に重合する溶液重合法が好ましい。低級アルコールとしては、特に限定はされないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなど炭素数3以下のアルコールが好ましく、通常、メタノールが用いられる。塊状重合法や溶液重合法で重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式および連続式のいずれの方式にても実施可能である。重合反応に使用される開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネート、パーオキシジカーボネートなどの有機過酸化物系開始剤など本発明の効果を損なわない範囲で公知の開始剤が挙げられるが、特に、60℃での半減期が10～110分の有機過酸化物系開始剤が好ましく、中でもパーオキシジカーボネートを用いるこ

とが好ましい。重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5℃～200℃の範囲が適当である。

[0051] ビニルエステル系単量体をラジカル重合させる際には、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、必要に応じて、共重合可能な単量体を共重合させることができる。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン類；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸またはその誘導体；アクリル酸またはその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸またはその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル類；アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエ

チルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等のカチオン基を有する単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン等のシリル基を有する単量体などが挙げられる。これらのビニルエステル系単量体と共重合可能な単量体の使用量は、その使用される目的および用途等によっても異なるが、通常、共重合に用いられる全ての単量体を基準にした割合で20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

[0052] 上述の方法により得られたポリビニルエステルをアルコール溶媒中でけん化することによりPVAを得ることができる。

[0053] ポリビニルエステルのけん化反応の触媒としては通常アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。アルカリ性物質の使用量は、ポリビニルエステルのビニルエステル系単量体単位を基準にしたモル比で0.002~0.2の範囲内であることが好ましく、0.004~0.1の範囲内であることが特に好ましい。けん化触媒は、けん化反応の初期に一括して添加しても良いし、あるいはけん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加しても良い。

[0054] けん化反応に用いることができる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく用いられる。このとき、メタノールの含水率を好ましくは0.001~1質量%、より好

ましくは0.003～0.9質量%、特に好ましくは0.005～0.8質量%に調整する。

[0055] けん化反応は、好ましくは5～80℃、より好ましくは20～70℃の温度で行われる。けん化反応は、好ましくは5分間～10時間、より好ましくは10分間～5時間行う。けん化反応は、バッチ法および連続法のいずれの方式によっても行うことができる。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存する触媒を中和しても良い。使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、および酢酸メチルなどのエステル化合物などを挙げることができる。

[0056] けん化反応時に添加したアルカリ金属を含有するアルカリ性物質は、通常、けん化反応の進行により生じる酢酸メチルなどのエステルにより中和されるか、反応後添加された酢酸などのカルボン酸により中和される。このとき、酢酸ナトリウムなどのカルボン酸のアルカリ金属塩が生じる。後述するように、本発明において、原料PVAがカルボン酸のアルカリ金属塩を、アルカリ金属の質量換算で0.5質量%以下含有することが好ましい。このようなPVAを得るために、けん化後、PVAを洗浄しても良い。

[0057] この場合に用いる洗浄液として、メタノールなどの低級アルコール、当該低級アルコール100質量部と20質量部以下の水からなる溶液、当該低級アルコールとけん化工程において生成する酢酸メチルなどのエステルからなる溶液などが挙げられる。低級アルコールとエステルからなる溶液中のエステルの含有量は、特に制限はないが、低級アルコール100質量部に対して、1000質量部以下が好ましい。洗浄液の添加量としては、通常、けん化により得られる、アルコールによってPVAが膨潤したゲル100質量部に対して、100質量部～10000質量部が好ましく、150質量部～5000質量部がより好ましく、200質量部～1000質量部が更に好ましい。洗浄液の添加量が100質量部に満たない場合には、カルボン酸のアルカリ金属塩量が上記範囲を超えるおそれがある。一方、洗浄液の添加量が10000質量部を超える場合には、添加量を増やすことによる洗浄効果の改善

が見込めない。洗浄の方法に特に限定はないが、例えば槽内にゲル（PVA）と洗浄液を加え、5～100℃で、5分～180分程度、攪拌あるいは静置した後に脱液する工程を、カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量が所定の範囲になるまで繰り返すバッチ方式が挙げられる。また、おおよそバッチ方式と同温度、同時間で、塔頂からPVAを連続的に添加するとともに、塔底より低級アルコールを連続的に添加し、両者を接触交流させる連続方式などが挙げられる。

[0058] 原料PVAはカルボン酸のアルカリ金属塩を含有することが好ましい。その含有量は、アルカリ金属の質量換算で好ましくは0.50質量%以下、より好ましくは0.37質量%以下、さらに好ましくは0.28質量%以下、特に好ましくは0.23質量%以下である。カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量が0.5質量%を超える場合、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量（アルカリ金属の質量換算）は、PVAを白金ルツボにて灰化したのち、得られた灰分をICP発光分析により測定して得たアルカリ金属イオン量から求めることができる。

[0059] カルボン酸のアルカリ金属塩としては、上述したけん化工程で使用するアルカリ触媒、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチレートなどをカルボン酸で中和して得られるもの、また、後述するビニルエステルの重合工程で使用する酢酸ビニルなどの原料ビニルエステルモノマーの加水分解を抑制する目的で添加されるカルボン酸が、けん化工程で中和されて得られるもの、ラジカル重合を停止させるために添加する禁止剤として共役二重結合を有するカルボン酸を用いた場合に、当該カルボン酸がけん化工程で中和されて得られるもの、あるいは意図的に添加されたものなどが含まれる。具体例としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、グリセリン酸ナトリウム、グリセリン酸カリウム、リンゴ酸ナトリウム、リンゴ酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、乳酸ナトリウム、乳酸カリウム、酒石酸ナトリ

ウム、酒石酸カリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、マロン酸ナトリウム、マロン酸カリウム、コハク酸ナトリウム、コハク酸カリウム、マレイン酸ナトリウム、マレイン酸カリウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、グルタル酸ナトリウム、グルタル酸カリウム、アビエチン酸ナトリウム、アビエチン酸カリウム、ソルビン酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、2, 4, 6-オクタトリエン-1-カルボン酸ナトリウム、2, 4, 6-オクタトリエン-1-カルボン酸カリウム、エレオステアリン酸ナトリウム、エレオステアリン酸カリウム、2, 4, 6, 8-デカテトラエン-1-カルボン酸ナトリウム、2, 4, 6, 8-デカテトラエン-1-カルボン酸カリウム、レチノイン酸ナトリウム、レチノイン酸カリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0060] 本発明において、GPC測定により求められる各値がそれぞれ上述した範囲に入るように調整する方法としては、特定のPVAをポリビニルアセタールの原料に用いる方法が挙げられる。

[0061] このような原料PVAとしては、けん化度が50～99.99モル%、粘度平均重合度が200～5000、カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属の質量換算で0.5質量%以下であるPVAであって、120℃において3時間加熱された前記PVAをGPC測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量(D)と、吸光光度検出器(測定波長280nm)で測定されるピークトップ分子量(E)が下記式(3)

$$(D-E)/D < 0.75 \quad (3)$$

を満たし、かつピークトップ分子量(E)における吸光度が $0.25 \times 10^{-3} \sim 3.00 \times 10^{-3}$ となるものが好ましい。このときのGPC測定は、ポリビニルアセタールの代わりに、以下に示す条件で加熱したPVAを測定すること以外は、上述した、ポリビニルアセタールのGPC測定方法と同様にしで行う。

[0062] PVA粉体を溶解させた水溶液を流延した後、20℃、65%RHにて乾

燥させてPVAフィルムを得る。当該PVAフィルムの厚みは30～75 μm であり、40～60 μm が好ましい。加熱乾燥後の試料の色相の差異を紫外吸収の差異に明確に反映させるために、熱風乾燥機を用いて当該フィルムを120℃において3時間加熱する。試料間の熱処理誤差を抑制する観点から、熱風乾燥機としてギアオープンが好ましい。こうして加熱されたPVAをGPC測定に供する。

[0063] 前記PVAのピークトップ分子量(D)は、上述したポリビニルアセタールのピークトップ分子量(A)と同様にして求め、原料PVAのピークトップ分子量(E)は、上述したポリビニルアセタールのピークトップ分子量(B)と同様にして求める。

[0064] 前記PVAは、上述した方法によりGPC測定されたときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量(D)と、吸光光度検出器(測定波長280nm)で測定されるピークトップ分子量(E)が下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$(D-E)/D < 0.75 \quad (3)$$

[0065] ピークトップ分子量(D)は、PVAの分子量の指標となる値である。一方、ピークトップ分子量(E)は、PVA中に存在する、280nmに吸収を有する成分に由来する。通常、ピークトップ分子量(E)よりもピークトップ分子量(D)のほうが大きいため、(D-E)/Dは正の値になる。ピークトップ分子量(E)が大きくなれば、(D-E)/Dは小さくなり、ピークトップ分子量(E)が小さくなれば、(D-E)/Dは大きくなる。すなわち、(D-E)/Dが大きい場合には、PVA中の低分子量成分に280nm波長の紫外線を吸収する成分が多いことを意味する。

[0066] (D-E)/Dが0.75以上の場合、上述の通り、低分子量成分に波長280nmの紫外線を吸収する成分が多くなる。この場合には、得られるポリビニルアセタールやポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルムの異物が増加するおそれがある。(D-E)/Dは、より好ましくは0.70未満であり、さらに好ましくは0.65未満である。

[0067] 前記PVAは、上述した方法によりGPC測定されたときの、ピークトップ分子量（E）における吸光度（測定波長280nm）が 0.25×10^{-3} ～ 3.00×10^{-3} となることが好ましい。前記吸光度が 0.25×10^{-3} 未満の場合には、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。一方、前記吸光度が 3.00×10^{-3} を超える場合には、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。前記吸光度は 0.50×10^{-3} ～ 2.80×10^{-3} が好ましく、 0.75×10^{-3} ～ 2.50×10^{-3} がより好ましい。

[0068] 前記PVAは、上述した方法によりGPC測定されたときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量（D）と、吸光光度検出器（測定波長320nm）で測定されるピークトップ分子量（F）が下記式（4）を満たすことがより好ましい。

$$(D-F)/D < 0.75 \quad (4)$$

[0069] ピークトップ分子量（F）は、吸光光度検出器における測定波長が320nmであること以外はピークトップ分子量（E）と同様にして測定される。ピークトップ分子量（F）は、原料のPVA中に存在する、320nmに吸収を有する成分に由来する。通常、ピークトップ分子量（F）よりもピークトップ分子量（D）のほうが大きいため、 $(D-F)/D$ は正の値になる。ピークトップ分子量（F）が大きくなれば、 $(D-F)/D$ は小さくなり、ピークトップ分子量（F）が小さくなれば、 $(D-F)/D$ は大きくなる。すなわち、 $(D-F)/D$ が大きい場合には、PVA中の低分子量成分に320nm波長の紫外線を吸収する成分が多いことを意味する。

[0070] $(D-F)/D$ が0.75以上の場合、上述の通り、低分子量成分に波長320nmの紫外線を吸収する成分が多くなる。この場合には、得られるポリビニルアセタールやポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルムの異物が増加するおそれがある。 $(D-F)/D$ は、さらに好ましくは0.70未満であり、特に好ましくは0.65未満である。

- [0071] 前記PVAは、上述した方法によりGPC測定されたときの、ピークトップ分子量（F）における吸光度（測定波長320nm）が $0.20 \times 10^{-3} \sim 2.90 \times 10^{-3}$ であることがより好ましい。前記吸光度が 0.20×10^{-3} 未満の場合には、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。一方、前記吸光度が 2.90×10^{-3} を超える場合には得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。前記吸光度は $0.40 \times 10^{-3} \sim 2.70 \times 10^{-3}$ がさらに好ましく、 $0.60 \times 10^{-3} \sim 2.40 \times 10^{-3}$ が特に好ましい。
- [0072] 前記GPC測定における、示差屈折率検出器によって求められる、前記PVAの数平均分子量Mnに対する重量平均分子量Mwの比Mw/Mnが2.2～6.0であることが好ましい。Mw及びMnは、前述したピークトップ分子量（D）を求める際に使用するPVAの分子量に対して、示差屈折率検出器で測定された値をプロットして得たクロマトグラムから求められる。したがって、ここで求められるMw及びMnは標準PMMA換算の値である。
- [0073] Mw/Mnが2.2未満の場合、PVAにおいて、低分子量成分の割合が小さいことを示す。Mw/Mnが2.2未満の場合、ポリビニルアセタールを用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。Mw/Mnが2.3以上であることがより好ましい。一方、Mw/Mnが6.0を超える場合、PVAにおいて、低分子量成分の割合が大きいことを示す。Mw/Mnが6.0を超える場合、得られるポリビニルアセタールやそれを用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。Mw/Mnが3.5以下であることがより好ましく、3.0以下であることがさらに好ましい。
- [0074] 前記PVAの、ピークトップ分子量（D）、ピークトップ分子量（E）、ピークトップ分子量（E）における吸光度、ピークトップ分子量（F）及びピークトップ分子量（F）における吸光度が上述した条件を満たすように調整する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

- [0075] A) 原料ビニルエステルモノマーに含まれるラジカル重合禁止剤を予め取り除いたビニルエステルモノマーを重合に用いる。
- [0076] B) 原料ビニルエステルモノマー中に含まれる不純物の合計含有量が、好ましくは1～1200ppm、より好ましくは3～1100ppm、さらに好ましくは5～1000ppmであるビニルエステルモノマーをラジカル重合に用いる。不純物としては、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレインなどのアルデヒド；同アルデヒドが溶媒のアルコールによりアセタール化したアセトアルデヒドジメチルアセタール、クロトンアルデヒドジメチルアセタール、アクロレインジメチルアセタールなどのアセタール；アセトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステルなどが挙げられる。
- [0077] C) アルコール溶媒中にて原料ビニルエステルモノマーをラジカル重合し、未反応モノマーを回収再利用する一連の工程にて、アルコールや微量の水分によるモノマーの加水分解や加水分解を抑制するために、有機酸、具体的にはグリコール酸、グリセリン酸、リンゴ酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸；マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、シュウ酸、グルタル酸などの多価カルボン酸などを添加し、分解により生じるアセトアルデヒドなどのアルデヒドの生成を極力抑制する。有機酸の添加量としては、原料ビニルエステルモノマーに対して、好ましくは1～500ppm、より好ましくは3～300ppm、さらに好ましくは5～100ppmである。
- [0078] D) 重合に用いる溶媒として、不純物の合計含有量が、好ましくは1～1200ppm、より好ましくは3～1100ppm、さらに好ましくは5～1000ppmであるものを用いる。溶媒中に含まれる不純物としては、原料ビニルエステルモノマー中に含まれる不純物として上述したものが挙げられる。
- [0079] E) ビニルエステルモノマーをラジカル重合する際に、ビニルエステルモノマーに対する溶媒の比を高める。

[0080] F) ビニルエステルモノマーをラジカル重合する際に使用するラジカル重合開始剤として、有機過酸化物を用いる。有機過酸化物としては、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどが挙げられ、特に、60℃での半減期が10～110分のパーオキシジカーボネートを用いることが好ましい。

[0081] G) ビニルエステルモノマーのラジカル重合後に、重合を抑制するために禁止剤を添加する場合、残存する未分解のラジカル重合開始剤に対して5モル当量以下の禁止剤を添加する。禁止剤の種類としては、分子量が1000以下の共役二重結合を有する化合物であって、ラジカルを安定化させて重合反応を阻害する化合物が挙げられる。具体的には、イソプレン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、2,3-ジエチルー1,3-ブタジエン、2-*tert*-ブチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルー1,3-ペンタジエン、2,4-ジメチルー1,3-ペンタジエン、3,4-ジメチルー1,3-ペンタジエン、3-エチルー1,3-ペンタジエン、2-メチルー1,3-ペンタジエン、3-メチルー1,3-ペンタジエン、4-メチルー1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,5-ジメチルー2,4-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1-メトキシ-1,3-ブタジエン、2-メトキシ-1,3-ブタジエン、1-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-ニトロ-1,3-ブタジエン、クロロプレン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、1-ブロモ-1,3-ブタジエン、2-ブロモ-1,3-ブタジエン、フルベン、トロポン、オシメン、フェランドレン、ミルセン、ファルネ

セン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合 2 個の共役構造よりなる共役ジエン； 1, 3, 5－ヘキサトリエン、 2, 4, 6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合 3 個の共役構造よりなる共役トリエン；シクロオクタテトラエン、 2, 4, 6, 8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合 4 個以上の共役構造よりなる共役ポリエンなどのポリエンが挙げられる。なお、 1, 3－ペンタジエン、ミルセン、ファルネセンのように、複数の立体異性体を有するものについては、そのいずれを用いても良い。さらに、p－ベンゾキノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、 2－フェニル－1－プロペン、 2－フェニル－1－ブテン、 2, 4－ジフェニル－4－メチル－1－ペンテン、 3, 5－ジフェニル－5－メチル－2－ヘプテン、 2, 4, 6－トリフェニル－4, 6－ジメチル－1－ヘプテン、 3, 5, 7－トリフェニル－5－エチル－7－メチル－2－ノネン、 1, 3－ジフェニル－1－ブテン、 2, 4－ジフェニル－4－メチル－2－ペンテン、 3, 5－ジフェニル－5－メチル－3－ヘプテン、 1, 3, 5－トリフェニル－1－ヘキセン、 2, 4, 6－トリフェニル－4, 6－ジメチル－2－ヘプテン、 3, 5, 7－トリフェニル－5－エチル－7－メチル－3－ノネン、 1－フェニル－1, 3－ブタジエン、 1, 4－ジフェニル－1, 3－ブタジエン等の芳香族系化合物が挙げられる。

[0082] H) 残存するビニルエステルモノマーが極力除去されたポリビニルエステルのアルコール溶液をけん化反応に用いる。好ましくは残存モノマーの除去率 99% 以上、より好ましくは 99.5% 以上、更に好ましくは 99.8% 以上のものを用いる。

[0083] A) ～ H) を適宜組み合わせることで所望の PVA が得られる。こうして得られる PVA をアセタール化して本発明のポリビニルアセタールを得ることが好ましい。

[0084] PVA のアセタール化は、例えば次のような反応条件で行うことができる

が、これに限定されない。80～100℃に加熱してPVAを水に溶解させた後、10～60分かけて徐々に冷却することにより、PVAの3～40質量%水溶液を得る。温度が-10～30℃まで低下したところで、前記水溶液にアルデヒドおよび酸触媒を添加し、温度を一定に保ちながら、30～300分間アセタール化反応を行う。その際、一定のアセタール化度に達したポリビニルアセタールが析出する。その後反応液を30～300分かけて25～80℃まで昇温し、その温度を10分～24時間保持する（この温度を追い込み時反応温度とする）。次に反応溶液に、必要に応じてアルカリなどの中和剤を添加して酸触媒を中和し、水洗、乾燥することにより、ポリビニルアセタールが得られる。

[0085] 一般的に、このような反応や処理の工程においてポリビニルアセタールからなる凝集粒子が生じ、粗粒子を形成しやすい。このような粗粒子が生じた場合には、バッチ間のばらつきの原因になるおそれがある。それに対して、上述した特定のPVAを原料とした場合、従来品より粗粒子の生成が抑制され、その結果、得られるポリビニルアセタールを溶融製膜した際に、異物（未溶解分）がより低減されたフィルムを得ることができる。

[0086] アセタール化反応に用いる酸触媒としては特に限定されず、有機酸および無機酸のいずれでも使用可能である。例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、硫酸、塩酸等が挙げられる。これらの中でも塩酸、硫酸、硝酸が好ましく用いられる。また一般には、硝酸を用いた場合は、アセタール化反応の反応速度が速くなり、生産性の向上が望める一方、得られるポリビニルアセタールの粒子が粗大になりやすく、バッチ間のばらつきが大きくなる傾向がある。それに対して、上述した特定のPVAを原料とした場合、粗粒子の生成が抑制され、その結果、得られるポリビニルアセタールを溶融製膜した際に、異物（未溶解分）が低減されたフィルムを得ることができる。

[0087] 本発明において、アセタール化反応に用いるアルデヒドは特に限定されないが、公知の炭素数1～8のアルデヒドが好ましく、炭素数4～6のアルデヒドがより好ましく、n-ブチルアルデヒドが特に好ましく用いられる。本

発明においては、アルデヒドを2種類以上併用して得られるポリビニルアセタールを使用することもできる。

[0088] 本発明のポリビニルアセタール及び可塑剤を含有するポリビニルアセタール組成物が本発明の好適な実施態様である。前記可塑剤としては、本発明の効果を損なわず、ポリビニルアセタールとの相溶性に問題がなければ特に制限はない。可塑剤として、両末端に水酸基を有するオリゴアルキレングリコールとカルボン酸とのモノまたはジエステル、ジカルボン酸と水酸基含有化合物とのジエステルなどを用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。両末端に水酸基を有するオリゴアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコールの二量体および三量体、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコールの二量体および三量体、1, 2-ブチレングリコール、1, 2-ブチレングリコールの二量体および三量体、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコールの二量体および三量体、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジオールなどが挙げられる。カルボン酸としては、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸などが挙げられる。ここで、オリゴアルキレングリコールとカルボン酸との組み合わせは任意であり、複数のオリゴアルキレングリコールと複数のカルボン酸との組み合わせでも良い。これらの中でも、トリエチレングリコールと2-エチルヘキサン酸のモノエステルおよびジエステルが取り扱い性（成形時の揮発性）などの観点で好ましい。特にトリエチレングリコール-ジ2-エチルヘキサノエートが好ましい。また、ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、

アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸などのアルキレンジカルボン酸や、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。水酸基含有化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナオール、デカノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどが挙げられる。ここで、ジカルボン酸と水酸基含有化合物の組み合わせは任意であり、複数のジカルボン酸と複数の水酸基含有化合物との組み合わせでも良い。

[0089] 前記組成物中の可塑剤の添加量は、特に制限はないが、ポリビニルアセタール100質量部に対して好ましくは0~200質量部、より好ましくは2~150質量部、更に好ましくは5~100質量部である。可塑剤の添加量が200質量部を超える場合には、可塑剤がブリードアウトしやすくなることがある。特に前記組成物を合わせガラス用中間膜の原料として用いる場合の上記可塑剤の添加量は、ポリビニルアセタール100質量部に対して好ましくは5~100質量部、より好ましくは10~90質量部、更に好ましくは15~80質量部である。可塑剤添加量が5質量部未満である場合には、合わせガラス用中間膜として所望の柔軟性が得られない場合がある。100質量部を超える場合には、所望する力学物性、特に合わせガラスの耐貫通性などが低下する場合がある。

[0090] 本発明のポリビニルアセタール組成物は、本発明の主旨に反しない限り、酸化防止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、顔料、染料、その他従来公知の添加剤を含んでいても良い。

[0091] 上記酸化防止剤としては、その種類は特に限定されないが、例えばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

[0092] フェノール系酸化防止剤の例としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-

ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-tert-アミル-6-(1-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどのアクリレート系化合物、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)などのアルキル置換フェノール系化合物、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス-オクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルアニリノ)-2, 4-ビス-オクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス-オクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物などが挙げられる。

[0093] リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェ

ニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、2, 2-メチレンビス（4, 6-ジtert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-（3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物、4, 4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト）、4, 4'-イソプロピリデン-ビス（フェニル-ジアルキル（C12～C15）ホスファイト）、4, 4'-イソプロピリデン-ビス（ジフェニルモノアルキル（C12～C15）ホスファイト）、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、テトラキス（2, 4-ジtert-ブチルフェニル）-4, 4'-ビフェニレンホスファイトなどのジホスファイト系化合物が挙げられる。中でもモノホスファイト系化合物が好ましい。

[0094] 硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-（ β -ラウリル-チオプロピオネート）、3, 9-ビス（2-ドデシルチオエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンが挙げられる。

[0095] これらの酸化防止剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用いることができる。酸化防止剤の配合量は、特に制限はないが、ポリビニルアセタール100質量部に対して好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0096] また、本発明のポリビニルアセタール組成物は、紫外線吸収剤を含んでも良い。使用される紫外線吸収剤としては、2-（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3, 5-ビス（ α , α' ジメチルベンジル）フェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）-2-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2-*n*-ブチルマロネート、4-（3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ）-1-（2-（3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ）エチル）-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤；2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤；マロン酸〔（4-メトキシフェニル）-メチレン〕-ジメチルエステル等のマロン酸エステル系紫外線吸収剤、2-エチル-2'-エトキシーオキサリアニリド等のシュウ酸アニリド系紫外線吸収剤などが挙げられる。これらの紫外線吸収剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。ポリビニルアセタール組成物中の紫外線吸収剤の含有量は、特に制限はないが、紫外線吸収剤の合計が質量基準で10～50,000ppmであることが好ましく、100～10,000ppmの範囲であることがより好ましい。添加量が10ppmより少ない

と十分な効果が発現しないことがあり、また50,000ppmより多くしても含有量を増やすことによる効果の向上が望めない。

[0097] 本発明のポリビニルアセタール組成物のガラス転移温度は特に限定されず、目的に応じて適宜選択可能であるが、0～50℃の範囲であることが好ましく、0～45℃であることがより好ましく、0～40℃であることがさらに好ましい。特に本発明のポリビニルアセタール組成物をシート状に成形して合わせガラス中間膜として使用する場合にガラス転移温度が上記範囲であることが好ましい。

[0098] 前記ポリビニルアセタール組成物からなる合わせガラス用中間膜も本発明の好適な実施態様である。本発明の合わせガラス用中間膜を、ガラスとの接着性を適切に調節する必要がある用途に使用する場合、ポリビニルアセタール組成物には接着性調整剤が含有されていてもよい。接着性調整剤としては従来公知のものが使用可能であるが、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルヘキサン酸などの有機酸のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などが用いられる。これらは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせで使用できる。接着性調整剤の最適な含有量は、使用する接着性調整剤により異なるが、得られるフィルムのガラスへの接着力が、パンメル試験（Pumme l test；国際公開公報第WO2003/033583号等に記載）において一般には3～10になるように調整することが好ましい。特に高い耐貫通性を必要とする場合は3～6になるように含有量を調整することが好ましく、高いガラス飛散防止性を必要とする場合は7～10になるように含有量を調整することが好ましい。高いガラス飛散防止性が求められる場合は、接着性調整剤を添加しないことも有用な方法である。通常、ポリビニルアセタール組成物中の接着性調整剤の含有量としては、0.0001～1質量%であることが好ましく、0.0005～0.1質量%がより好ましく、0.001～0.03質量%が更に好ましい。

[0099] また、上記接着性を調整するための他の調整剤としてはシランカップリン

グ剤が挙げられる。ポリビニルアセタール組成物中のシランカップリング剤の含有量は、0.01～5質量%が好ましい。

[0100] 本発明の合わせガラス用中間膜は透明性および柔軟性に優れる。合わせガラス用中間膜の厚さは特に限定されないが、0.05～5.0mmであることが好ましく、0.1～2.0mmであることがより好ましく、0.1～1.2mmであることがさらに好ましい。

[0101] 前記ポリビニルアセタール組成物からなる合わせガラス用中間膜は、前記ポリビニルアセタール、前記可塑剤、及びその他の成分を従来公知の方法で混合して得られたポリビニルアセタール組成物を製膜することで得ることができる。例えば、前記ポリビニルアセタール、可塑剤及びその他の成分を有機溶剤に溶解又は分散させたものを製膜した後、前記有機溶剤を留去する方法；押出機等を用いてその他の成分を可塑剤に溶解あるいは分散させたものをポリビニルアセタールと共に熔融混練し、製膜する方法などが挙げられる。公知の製膜方法の中でも特に押出機を用いて製膜する方法が好適に用いられる。押出し時の樹脂温度は150～250℃が好ましく、170～230℃がより好ましい。樹脂温度が高くなりすぎるとポリビニルアセタールが分解を起こし、製膜後の中間膜中の揮発性物質の含有量が多くなる。逆に温度が低すぎると、押出機での揮発分除去が不十分となり、製膜後の中間膜中の揮発性物質の含有量は多くなる。揮発性物質を効率的に除去するためには、押出機内を減圧することによりベント口から揮発性物質を除去することが好ましい。

[0102] 本発明の合わせガラス用中間膜の製膜において、原料のポリビニルアセタールとして、バージン樹脂（再利用されたポリビニルアセタールを含まないもの）のみを用いてもよいが、後述するトリムやオフスペック品を再利用してもよい。通常、製膜は、例えば押出機にギアポンプなどの計量機およびTダイなどのダイを備え付けた製膜装置にて実施される。一般的に、製膜の際には、フィルム（合わせガラス用中間膜として用いる）の両端部（トリム）は切り取られる。このようなトリムを回収し、再利用することは省エネルギー

一化、資源の有効活用や収率向上の観点から非常に重要である。また、表面に凹凸を有するフィルムの製造の際に生じたオフスペック品も、トリム同様に再利用できるため有用である。本発明のポリビニルアセタールは、アセタール化反応の際に粗粒子の生成が抑制され、その結果、得られるポリビニルアセタールを溶融製膜した際に、異物（未溶解分）が低減されたフィルムを得ることができる。本発明のポリビニルアセタールから得られたフィルムは熱処理した際の着色が少ないことから、上記トリムやオフスペック品を有効に再利用できる。回収したトリムやオフスペック品のフィルムを再び押出機に投入する方法として、トリムやオフスペック品のフィルムをロールに巻き取ったものを、そのまま巻き出して押出機に再投入する方法；トリムやオフスペック品をロールに巻き取ったものを一定の大きさにカットした後、押出機に再投入する方法などが挙げられる。また、本発明の合わせガラス用中間膜を製膜する際は、原料中のバージン樹脂と回収フィルムの比率（バージン樹脂：回収フィルム）は0：100～100：0の間で任意に変更できる。

[0103] 上記トリムあるいはオフスペック品のフィルムを再利用するにあたって、可塑剤、その他の成分の量の調整については、新たに得られるフィルムの成分を分析しつつ、押出機へのそれぞれの添加量を調整しながら、所望のフィルムを得ることができる。

[0104] 本発明の合わせガラス用中間膜の表面の形状は特に限定されないが、ガラスとラミネートする際の取り扱い性（泡抜け性）を考慮すると、ガラスと接触する面にメルトフラクチャー、エンボスなど、従来公知の方法で凹凸構造が形成されていることが好ましい。エンボス高さについては特に制限はないが、 $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $7\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。エンボス高さが $5\mu\text{m}$ に満たない場合には、ガラスへのラミネートの際にガラスと中間膜との間にできる気泡を効率よく除去できない場合があり、 $500\mu\text{m}$ を超える場合にはエンボスの形成が難しい。またエンボスを中間膜の片面に施してもよいし、両面でもよいが、通常、両面に施すのが好ましい。

[0105] エンボスの凹凸模様は、上述した特定の条件を満たすものであれば特に限定されず、規則的に分布していてもよく、ランダムに分布していてもよい。

[0106] このようなエンボスを形成するには、従来と同様に、エンボスロール法、異形押出法、メルトフラクチャーを利用した押出リップエンボス法等が採用される。特に均一で微細な凹凸が形成されたエンボスフィルムを安定的に得るにはエンボスロール法が好適である。

[0107] エンボスロール法で用いられるエンボスロールは例えば、所望の凹凸模様を有する彫刻ミル（マザーミル）を用い、この凹凸模様を金属ロール表面に転写することにより作製できる。また、レーザーエッチングを用いても作製できる。さらに上記のようにしてロール表面に微細な凹凸模様を形成した後、その表面に酸化アルミニウムや酸化珪素やガラスビーズなどの研削材を用いてブラスト処理を行ってさらに微細な凹凸模様を形成することもできる。

[0108] またエンボスロール法で用いられるエンボスロールは離形処理を施すことが好ましい。離形処理がないロールを用いた場合、条件によってはロールから剥離できないトラブルが発生しやすい。離形処理はシリコーン処理、テフロン（登録商標）処理、プラズマ処理、等の公知の技術が利用できる。

[0109] 本発明の合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラスが本発明の好適な実施態様である。本発明の合わせガラスは、本発明の中間膜を少なくとも2枚のガラス板で挟み、中間膜を加熱し接着させることによって製造することができる。本発明の合わせガラスに使用するガラスは特に限定されず、フロート板ガラス、強化板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、熱線吸収板ガラスなどの無機ガラスのほか、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネートなどの従来公知の有機ガラス等が使用できる。これらは無色、有色、あるいは透明、非透明のいずれであってもよい。また、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。ガラスの厚みは特に限定されないが、100mm以下であることが好ましい。上記ガラスの形状については特に制限はなく、単純な平面状の板ガラ

スであっても、自動車フロントガラスなどの曲率を有するガラスであっても良い。

[0110] 本発明の合わせガラスは従来公知の方法で製造が可能であり、例えば真空ラミネーター装置を用いる方法、真空バッグを用いる方法、真空リングを用いる方法、ニップロールを用いる方法等が挙げられる。またこれらの方法を用いて仮圧着させた後に、得られた積層体をオートクレーブに投入する方法も挙げられる。

[0111] 真空ラミネーター装置を用いる場合、その作製条件の一例を示すと、 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPaの減圧下、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $130 \sim 160^\circ\text{C}$ の温度でガラスと中間膜がラミネートされる。真空バッグまたは真空リングを用いる方法は、例えば、欧州特許第1235683号明細書に記載されており、例えば約 2×10^{-2} MPaの圧力下、 $130 \sim 145^\circ\text{C}$ でラミネートされる。

[0112] ニップロールを用いた製造方法としては、ポリビニルアセタール組成物の流動開始温度以下の温度でロールにより脱気した後、さらに流動開始温度に近い温度で圧着を行う方法が挙げられる。具体的には、例えば、赤外線ヒーターなどで $30 \sim 70^\circ\text{C}$ に加熱した後、ロールで脱気し、さらに $50 \sim 120^\circ\text{C}$ に加熱した後ロールで圧着させる方法が挙げられる。

[0113] 上述の方法を用いて圧着させた後にオートクレーブに投入してさらに圧着を行う場合、オートクレーブ工程の運転条件は、合わせガラスの厚さや構成により適宜選択されるが、例えば $1.0 \sim 1.5$ MPaの圧力下、 $130 \sim 145^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 3$ 時間処理することが好ましい。

実施例

[0114] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。「重合度」は「粘度平均重合度」を意味する。

[0115] [GPC測定]
(PVAの準備)

95℃にて1時間加熱してPVAを水に溶解させた後、室温に冷却して、PVAの2%水溶液を得た。ポリエチレンテレフタレートフィルム上(20cm×20cm)に得られた水溶液を流延し、20℃、65%RHの条件下で1週間乾燥させて、厚さ50μmのPVAフィルムを得た。得られたフィルムをステンレス製の金属型枠(20cm×20cmで幅1cmの金属枠)にクリップで固定し、ギアオープンにて120℃、3時間熱処理した。熱処理後のPVAフィルムの中央付近から試料を採取し、GPC測定に供した。

[0116] (ポリビニルアセタールの準備)

ポリビニルアセタールの粉末を圧力2MPa、230℃にて、3時間熱プレスした後、冷却することにより、厚み760μmのポリビニルアセタールフィルムを得た。こうして加熱処理されたフィルムの中央付近から試料を採取し、GPC測定に供した。

[0117] (測定装置)

VISCOTECH製「GPCmax」を用いてGPC測定を行った。示差屈折率検出器としてVISCOTECH製「TDA305」を用いた。紫外可視吸光光度検出器としてVISCOTECH製「UV Detector 2600」を用いた。当該吸光光度検出器の検出用セルの光路長は10mmである。GPCカラムには昭和電気株式会社製「GPC HFIP-806M」を用いた。また、解析ソフトには、装置付属のOmniSEC (Version 4.7.0.406)を用いた。

[0118] (測定条件)

上述の方法により準備された試料を20mmol/lトリフルオロ酢酸ナトリウム含有ヘキサフルオロイソプロパノール(以後「HFIP」と略記する)に溶解し、PVAの1.00mg/ml溶液を調製した。当該溶液を0.45μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過した後、測定に用いた。

[0119] 移動相には、20mmol/lトリフルオロ酢酸ナトリウム含有HFIPを用いた。移動相の流速は1.0ml/分とした。試料注入量は100μl

とし、GPCカラム温度40℃にて測定した。

[0120] なお、PVAの粘度平均重合度が2400を超える試料は、適宜希釈した試料(100 μ l)を用いてGPC測定を行った。実測値から下記式により、試料濃度が1.00 mg/mlの場合における吸光度を算出した。 α (mg/ml)は希釈された試料の濃度である。

試料濃度1.00 mg/mlにおける吸光度 = (1.00 / α) × 吸光度の測定値

[0121] (検量線の作成)

標品として、Agilent Technologies製のポリメタクリル酸メチル(以下「PMMA」と略記する)(ピークトップ分子量: 1944000、790000、467400、271400、144000、79250、35300、13300、7100、1960、1020、690)を測定し、示差屈折率検出器および吸光度検出器のそれぞれについて、溶出容量をPMMA分子量に換算するための検量線を作成した。各検量線の作成には、前記解析ソフトを用いた。なお、本測定においてはポリメタクリル酸メチルの測定において、1944000と271400の両分子量の標準試料同士のピークが分離できる状態のカラムを用いた。

[0122] なお、本装置においては、示差屈折率検出器から得られるピーク強度はmV(ミリボルト)で、UV Detectorから得られるピーク強度は吸光度(abs unit: アブソーバンスユニット)で表される。

[0123] [ポリ酢酸ビニルの合成]

PVA c-1

攪拌機、温度計、窒素導入チューブ、還流管を備え付けた6Lセパラブルフラスコに、あらかじめ脱酸素し、アセトアルデヒド(AA)を500 ppm、アセトアルデヒドジメチルアセタール(DMA)を50 ppm含有する酢酸ビニルモノマー(VAM) 2555 g; アセトアルデヒドジメチルアセ

タールを50ppm含有し、アセトアルデヒドの含有量が1ppm未満であるメタノール（MeOH）945g；酢酸ビニルモノマー中の酒石酸の含有量が20ppmとなる量の酒石酸1%メタノール溶液を仕込んだ。前記フラスコ内に窒素を吹き込みながら、フラスコ内の温度を60℃に調整した。なお、還流管には-10℃のエチレングリコール／水溶液を循環させた。ジn-プロピルパーオキシジカーボネートの0.55質量%メタノール溶液を調製し、18.6mLを前記フラスコ内に添加し重合を開始した。このときのジn-プロピルパーオキシジカーボネートの添加量は0.081gであった。ジn-プロピルパーオキシジカーボネートのメタノール溶液を20.9mL／時間の速度で重合終了まで逐次添加した。重合中、フラスコ内の温度を60℃に保った。重合開始から4時間後、重合液の固形分濃度が25.1%となった時点で、ソルビン酸を0.0141g（重合液中に未分解で残存するジn-プロピルパーオキシジカーボネートの3モル等量に相当する）含有するメタノールを1200g添加した後、重合液を冷却し重合を停止した。重合停止時の酢酸ビニルモノマーの重合率は35.0%であった。重合液を室温まで冷却した後、水流アスピレータを用いてフラスコ内を減圧することにより、酢酸ビニルモノマーおよびメタノールを留去し、ポリ酢酸ビニルを析出させた。析出したポリ酢酸ビニルにメタノールを3000g添加し、30℃で加温しつつポリ酢酸ビニルを溶解させた後、再び水流アスピレータを用いてフラスコ内を減圧することにより、酢酸ビニルモノマーおよびメタノールを留去してポリ酢酸ビニルを析出させた。ポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解させた後、析出させる操作をさらに2回繰り返した。析出したポリ酢酸ビニルにメタノールを添加し、酢酸ビニルモノマーの除去率99.8%のポリ酢酸ビニル（PVAc-1）の40質量%のメタノール溶液を得た。

[0124] 得られたPVAc-1のメタノール溶液の一部を用いて重合度を測定した。PVAc-1のメタノール溶液に、ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が、0.1となるように水酸化ナトリウムの10%メタノール溶液を添加した。ゲル化物が生成した時点でゲルを粉砕

し、メタノールでソックスレー抽出を3日間行った。得られたポリビニルアルコールを乾燥し、粘度平均重合度測定に供した。重合度は1700であった。

[0125] PVAc-2 ~ PVAc-20

表1に記載した条件に変更したこと以外は、PVAc-1と同様の方法により、ポリ酢酸ビニル（PVAc-2 ~ PVAc-20）を得た。なお、表1中の「ND」は1 ppm未満を意味する。得られた各ポリ酢酸ビニルの重合度をPVAc-1と同様にして求めた。その結果を表1に示す。

[0126]

[表1]

合成例	VAM (g)	MeOH (g)	VAM中の 不純物		MeOH中の 不純物		開始剤 ¹⁾			重合 時間 (hr)	固形分 濃度 (%)	重合率 (%)	重合度
			AA (ppm)	DMA (ppm)	AA (ppm)	DMA (ppm)	濃度 (g/L)	初期 (mL)	逐次 (mL/hr)				
PVAc-1	2555	945	500	50	ND	50	0.55	18.6	20.9	4.0	25.1	35.0	1700
PVAc-2	1435	2065	600	60	ND	50	2.50	16.6	18.7	5.0	26.1	65.0	500
PVAc-3	1055	2445	650	65	ND	50	3.00	15.6	17.5	6.0	22.1	75.0	300
PVAc-4	2800	700	150	15	ND	50	0.30	10.2	11.5	4.0	15.8	20.0	2400
PVAc-5	3164	336	100	10	ND	50	0.30	9.5	10.7	2.0	9.0	10.0	3600
PVAc-6	2555	945	10	2	ND	5	0.20	51.1	57.4	4.0	24.3	35.0	1700
PVAc-7	2590	910	950	50	ND	100	0.80	13.0	14.6	4.0	25.6	35.0	1700
PVAc-8	2520	980	ND	ND	ND	ND	0.50	20.2	22.7	4.0	24.7	35.0	1700
PVAc-9	2660	840	1500	100	150	20	0.80	13.3	14.9	4.0	26.3	35.0	1700
PVAc-10	1050	2450	ND	ND	ND	ND	3.00	15.8	17.7	6.0	22.0	75.0	300
PVAc-11	1085	2415	2000	180	200	25	3.00	16.3	18.3	6.0	22.7	75.0	300
PVAc-12	1400	2100	ND	ND	ND	ND	2.50	16.2	18.3	5.0	25.5	65.0	500
PVAc-13	1470	2030	1700	150	180	25	2.50	17.1	19.2	5.0	26.7	65.0	500
PVAc-14	2800	700	ND	ND	ND	ND	0.10	20.5	23.0	4.0	15.7	20.0	2400
PVAc-15	2958	542	1500	100	100	15	0.20	14.8	16.6	4.0	16.7	20.0	2400
PVAc-16	3150	350	ND	ND	ND	ND	0.30	9.5	10.6	2.0	9.0	10.0	3600
PVAc-17	3325	175	1300	120	100	15	0.30	8.0	9.0	2.0	8.5	9.0	3600
PVAc-18	665	2835	650	65	ND	50	3.00	24.4	27.4	8.0	16.1	89.0	150
PVAc-19 ²⁾	3378	122	100	10	ND	50	0.10	60.8	18.7	2.0	4.8	5.0	5500
PVAc-20	2293	1207	10	2	ND	5	0.10	11.0	12.4	2.0	3.3	5.0	1700

1) 開始剤: ジ-*n*-プロピルハロオキシジカーボネートのMeOH溶液

2) 重合温度: 50°C

[0127] [ポリビニルアルコールの合成]

PVA-1

P V A c - 1 のポリ酢酸ビニルの40質量%のメタノール溶液に対して、総固形分濃度（けん化濃度）が30質量%となるように、メタノールおよびポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単量体単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.020となるように水酸化ナトリウムの8%メタノール溶液を攪拌下に加え、40℃でけん化反応を開始した。けん化反応の進行に伴ってゲル化物が生成した時点でゲルを粉砕し、粉砕後のゲルを40℃の容器に移し、けん化反応の開始から60分経過した時点で、メタノール／酢酸メチル／水（25／70／5質量比）の溶液に浸漬し、中和処理した。得られた膨潤ゲルを遠心分離し、膨潤ゲルの質量に対して、2倍の質量のメタノールを添加、浸漬し30分間放置した後、遠心分離する操作を4回繰り返し、60℃1時間、100℃で2時間乾燥してP V A - 1を得た。

[0128] P V A - 1 の重合度およびけん化度を、J I S - K 6 7 2 6 に記載の方法により求めた。重合度は1700、けん化度は99.1モル%であった。これらの物性データを表2にも示す。

[0129] P V A - 1 を灰化した後に、ジャーレルアッシュ社製I C P 発光分析装置「I R I S A P」を用いて、得られた灰分中のナトリウム量を測定することによりP V A - 1 の酢酸ナトリウム含有量を求めた。酢酸ナトリウム含有量0.7%（ナトリウム換算で0.20%）であった。これらの物性データを表2にも示す。

[0130] P V A - 1 のG P C 測定を行った。図2は、分子量と示差屈折率検出器で測定された値との関係（R I）、及び分子量と吸光光度検出器（測定波長280nm）で測定された吸光度との関係（U V）を示したグラフである。このときの分子量は、溶出容量から検量線を用いて換算されたもの（P M M A 換算分子量）である。図2から求めた示差屈折率検出器で測定されたピークトップ分子量（D）は100,000であり、吸光光度検出器（280nm）で測定されたピークトップ分子量（E）は53,000であった。得られた値を下記式

$$(D - E) / D$$

に代入して得られた値は0.47であった。ピークトップ分子量(E)における吸光度(280nm)は 1.30×10^{-3} であった。図2中の、クロマトグラム(R1)から求めた数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n は2.6であった。これらの結果を表2にも示す。

[0131] ピークトップ分子量(E)を求めた方法と同様にして求めた吸光度検出器(320nm)で測定されたピークトップ分子量(F)は50,000であった。ピークトップ分子量(D)とピークトップ分子量(F)とを下記式 $(D-F)/D$

に代入して得られた値は0.50であった。ピークトップ分子量(F)における吸光度(320nm)は 1.05×10^{-3} であった。これらの結果を表2にも示す。

[0132] PVA-2~8、比較PVA-1~5

表2に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量(ナトリウムの質量換算)をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表2に示す。

[0133]

[表2]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-1	PVAc-1	30	0.02	2	4	1700	99.1	0.20	0.47	1.30×10^{-3}	0.50	1.05×10^{-3}	2.6
PVA-2	PVAc-6	30	0.02	2	4	1700	99.1	0.11	0.57	0.69×10^{-3}	0.55	0.54×10^{-3}	2.4
PVA-3	PVAc-7	30	0.02	1.5	3	1700	99.1	0.31	0.28	2.77×10^{-3}	0.33	2.55×10^{-3}	2.6
PVA-4	PVAc-3 (26.6) PVAc-4 (73.4)	30	0.02	2	4	1700	99.2	0.17	0.61	1.06×10^{-3}	0.67	0.94×10^{-3}	5.6
PVA-5	PVAc-2 (31.0) PVAc-4 (69.0)	30	0.02	2	4	1700	99.2	0.17	0.54	1.20×10^{-3}	0.61	1.18×10^{-3}	4.4
PVA-6	PVAc-18 (42.1) PVAc-5 (57.9)	30	0.02	2	4	1700	99.2	0.22	0.73	1.82×10^{-3}	0.74	1.69×10^{-3}	6.3
PVA-7	PVAc-20	30	0.02	2	4	1700	99.1	0.20	0.22	0.38×10^{-3}	0.31	0.29×10^{-3}	2.1
PVA-8	PVAc-1	30	0.02	1.4	3	1700	99.1	0.39	0.32	2.82×10^{-3}	0.44	2.75×10^{-3}	2.6
比較PVA-1	PVAc-8	30	0.02	2	4	1700	99.2	0.20	0.55	0.21×10^{-3}	0.58	0.17×10^{-3}	2.3
比較PVA-2	PVAc-9	30	0.02	2	4	1700	99.1	0.17	0.19	4.24×10^{-3}	0.22	3.96×10^{-3}	2.9
比較PVA-3	PVAc-10 (26.6) PVAc-14 (73.4)	30	0.02	2	4	1700	99.1	0.20	0.79	0.22×10^{-3}	0.76	0.16×10^{-3}	5.3
比較PVA-4	PVAc-11 (26.6) PVAc-15 (73.4)	30	0.02	2	4	1700	99.2	0.20	0.48	3.82×10^{-3}	0.44	3.69×10^{-3}	5.8
比較PVA-5	PVAc-1	30	0.02	1	2	1700	99.2	0.56	0.25	3.92×10^{-3}	0.26	3.28×10^{-3}	2.7

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0134] PVA-9、比較PVA-6～8

表3に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表3に示す。

[0135]

[表3]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-9	PVAc-3	55	0.03	2.5	4	300	98.9	0.11	0.20	2.03×10^{-3}	0.23	1.87×10^{-3}	2.7
比較PVA-6	PVAc-10	55	0.03	2.5	4	300	98.5	0.14	0.39	0.24×10^{-3}	0.43	0.18×10^{-3}	2.6
比較PVA-7	PVAc-11	55	0.03	2.5	4	300	98.6	0.20	0.13	4.83×10^{-3}	0.15	4.21×10^{-3}	2.9
比較PVA-8	PVAc-18	65	0.04	2.5	4	150	98.9	0.39	0.61	2.82×10^{-3}	0.58	2.71×10^{-3}	2.9

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0136] PVA-10、比較PVA-9及び10

表4に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表4に示す。

[0137]

[表4]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-10	PVAc-2	40	0.025	2	4	500	98.5	0.22	0.41	1.52×10^{-3}	0.50	1.21×10^{-3}	2.8
比較PVA-9	PVAc-12	40	0.025	2	4	500	98.5	0.14	0.43	0.23×10^{-3}	0.46	0.18×10^{-3}	2.5
比較PVA-10	PVAc-13	40	0.025	2	4	500	98.6	0.20	0.16	4.68×10^{-3}	0.18	4.01×10^{-3}	2.9

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0138] PVA-11、比較PVA-11及び12

表5に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表5に示す。

[0139]

[表5]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-11	PVAc-4	25	0.018	2	4	2400	98.7	0.14	0.64	1.16×10^{-3}	0.63	1.14×10^{-3}	2.6
比較PVA-11	PVAc-14	25	0.018	2	4	2400	98.3	0.11	0.77	0.19×10^{-3}	0.75	0.16×10^{-3}	2.4
比較PVA-12	PVAc-15	25	0.018	2	4	2400	98.3	0.22	0.28	3.22×10^{-3}	0.32	2.94×10^{-3}	3.0

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。
2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0140] PVA-12、比較PVA-13～15

表6に示す条件に変更したこと以外は実施例1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表6に示す。

[0141]

[表6]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-12	PVAc-5	15	0.015	2	4	3600	98.5	0.17	0.69	1.02x10 ⁻³	0.67	0.93x10 ⁻³	2.5
比較PVA-13	PVAc-16	15	0.015	2	4	3600	98.3	0.11	0.81	0.18x10 ⁻³	0.79	0.15x10 ⁻³	2.3
比較PVA-14	PVAc-17	15	0.015	2	4	3600	98.3	0.22	0.34	3.06x10 ⁻³	0.31	2.92x10 ⁻³	3.1
比較PVA-15	PVAc-19	8	0.015	2	4	5500	99.2	0.22	0.68	0.98x10 ⁻³	0.66	0.91x10 ⁻³	2.4

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0142] PVA-13~19、比較PVA-16~19

表7に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表7に示す。

[0143]

[表7]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-13	PVAc-1	30	0.008	2	3	1700	88.2	0.20	0.53	1.16×10^{-3}	0.47	1.06×10^{-3}	2.6
PVA-14	PVAc-6	30	0.008	2	3	1700	88.1	0.11	0.57	0.69×10^{-3}	0.55	0.54×10^{-3}	2.4
PVA-15	PVAc-7	30	0.008	2	3	1700	88.3	0.14	0.38	2.69×10^{-3}	0.42	2.58×10^{-3}	2.6
PVA-16	PVAc-3 (26.6) PVAc-4 (73.4)	30	0.008	2	3	1700	87.9	0.17	0.60	1.53×10^{-3}	0.58	1.49×10^{-3}	5.5
PVA-17	PVAc-2 (31.0) PVAc-4 (69.0)	30	0.008	2	3	1700	88.4	0.17	0.43	1.02×10^{-3}	0.53	1.08×10^{-3}	4.3
PVA-18	PVAc-18 (42.1) PVAc-5 (57.9)	30	0.008	2	3	1700	88.3	0.20	0.70	1.73×10^{-3}	0.72	1.68×10^{-3}	6.2
PVA-19	PVAc-20	30	0.008	2	3	1700	87.8	0.20	0.24	0.44×10^{-3}	0.33	0.36×10^{-3}	2.1
比較PVA-16	PVAc-8	30	0.008	2	3	1700	88.2	0.14	0.62	0.23×10^{-3}	0.65	0.18×10^{-3}	2.3
比較PVA-17	PVAc-9	30	0.008	2	3	1700	88.1	0.14	0.17	4.12×10^{-3}	0.19	3.88×10^{-3}	2.9
比較PVA-18	PVAc-10 (26.6) PVAc-14 (73.4)	30	0.008	2	3	1700	88.0	0.11	0.77	0.21×10^{-3}	0.76	0.19×10^{-3}	5.2
比較PVA-19	PVAc-11 (31.0) PVAc-15 (69.0)	30	0.008	2	3	1700	88.3	0.14	0.38	3.82×10^{-3}	0.36	3.61×10^{-3}	5.7

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0144] PVA-20、比較PVA-20及び21

表8に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表8に示す。

[0145] 比較PVA-22

PVAc-3のポリ酢酸ビニルの55質量%のメタノール溶液に対して、総固形分濃度（けん化濃度）が40質量%となるように、メタノールおよびポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単量体単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.005となるように水酸化ナトリウムの8%メタノール溶液を攪拌下に加え、40℃でけん化反応を開始した。なお、この際の系内の水分率を3.0%となるよう蒸留水を添加してけん化反応を行った。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加してから1時間後、1%酢酸水を水酸化ナトリウムの0.8モル等量および多量の蒸留水を添加し、けん化反応を停止した。得られた溶液を乾燥機に移し、65℃で12時間乾燥した後、100℃で2時間乾燥して比較PVA-22を得た。

[0146] 比較PVA-22の重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量をPVA-1と同様にして測定した。重合度は300、けん化度は45.3モル%、酢酸ナトリウム含有量1.2%（ナトリウム換算で0.34%）であった。それらの結果を表8に示す。なお、比較PVA-22は水に対して不溶であったことから、GPC測定のためのフィルム準備ができず、GPC測定ができなかった。

[0147] 比較PVA-23

PVAc-3のポリ酢酸ビニルの55質量%のメタノール溶液に対して、総固形分濃度（けん化濃度）が40質量%となるように、メタノールおよびポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単量体単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.005となるように水酸化ナトリウムの8%メタノール溶液を攪拌下に加え、40℃でけん化反応を開始した。なお、この際の系内の水分率を

1. 2%となるよう蒸留水を添加してけん化反応を行った。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加してから1時間後、1%酢酸水を水酸化ナトリウムの0.8モル等量および多量の蒸留水を添加し、けん化反応を停止した。得られた溶液を乾燥機に移し、65℃で12時間乾燥した後、100℃で2時間乾燥して比較PVA-23を得た。

[0148] 比較PVA-23の重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量をPVA-1と同様にして測定した。重合度は300、けん化度は60.2モル%、酢酸ナトリウム含有量1.3%（ナトリウム換算で0.36%）であった。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表8に示す。

[0149]

[表8]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-20	PVAc-3	55	0.011	2	3	300	88.1	0.11	0.21	1.86x10 ⁻³	0.24	1.72x10 ⁻³	2.9
比較PVA-20	PVAc-10	55	0.011	2	3	300	88.0	0.25	0.43	0.23x10 ⁻³	0.47	0.17x10 ⁻³	2.6
比較PVA-21	PVAc-11	55	0.011	2	3	300	88.2	0.22	0.17	4.85x10 ⁻³	0.21	4.22x10 ⁻³	2.9
比較PVA-22	PVAc-3	40	0.005	なし	0	300	45.3	0.34					
比較PVA-23	PVAc-3	40	0.005	なし	0	300	60.2	0.36	0.18	2.76x10 ⁻³	0.22	2.68x10 ⁻³	2.9

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0150] PVA-21、比較PVA-24及び25

表9に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表9に示す。

[0151]

[表9]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-21	PVAc-2	40	0.01	2	3	500	88.0	0.22	0.42	1.21x10 ⁻³	0.35	1.03x10 ⁻³	2.7
比較PVA-24	PVAc-12	40	0.01	2	3	500	88.1	0.25	0.53	0.24x10 ⁻³	0.58	0.17x10 ⁻³	2.5
比較PVA-25	PVAc-13	40	0.01	2	3	500	88.1	0.22	0.16	4.66x10 ⁻³	0.21	4.07x10 ⁻³	3.0

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。
2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0152] PVA-22、比較PVA-26及び27

表10に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表10に示す。

[0153]

[表10]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数								
PVA-22	PVAc-4	25	0.007	2	3	2400	88.3	0.25	0.53	1.46×10^{-3}	0.51	1.47×10^{-3}	2.9
比較PVA-26	PVAc-14	25	0.007	2	3	2400	88.2	0.17	0.79	0.21×10^{-3}	0.82	0.19×10^{-3}	2.4
比較PVA-27	PVAc-15	25	0.007	2	3	2400	88.3	0.17	0.26	3.28×10^{-3}	0.30	3.01×10^{-3}	3.0

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0154] PVA-23、比較PVA-28及び29

表11に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）をPVA-1と同様にして測定した。PVA-1と同様にしてGPC測定を行った。それらの結果を表11に示す。

[0155]

[表11]

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)	(D-E)/D	吸光度 (280nm)	(D-F)/D	吸光度 (320nm)	Mw/Mn
		けん化 濃度(%)	NaOH (モル比)	けん化 MeOH 量	回数								
PVA-23	PVAc-5	15	0.006	2	3	3600	87.8	0.11	0.66	0.96×10^{-3}	0.64	0.89×10^{-3}	2.5
比較PVA-28	PVAc-16	15	0.006	2	3	3600	87.9	0.11	0.81	0.19×10^{-3}	0.83	0.18×10^{-3}	2.4
比較PVA-29	PVAc-17	15	0.006	2	3	3600	88.0	0.22	0.54	3.38×10^{-3}	0.48	3.14×10^{-3}	3.0

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

[0156] 実施例 1

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 10 リットルのガラス製容器に、イオン交換水を 8100 g と PVA-1 を 660 g 仕込み（PVA 濃度 7.5%）、内容物を 95℃ に昇温して PVA を完全に溶解させた。次に内容物を 120 rpm で攪拌しながら、10℃ まで約 30 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n-ブチルアルデヒド 384 g と 20% の塩酸 540 mL を添加し、ブチラール化反応を 150 分間行った。その後 60 分かけて 60℃ まで昇温し、60℃ にて 120 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で樹脂を再洗浄した後、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0157] （ポリビニルブチラールの組成）

ポリビニルブチラールのブチラール化度（アセタール化度）、酢酸ビニル単量体単位の含有量、及びビニルアルコール単量体単位の含有量は JIS K 6728 に従って測定した。得られたポリビニルブチラールのブチラール化度（アセタール化度）は 68.2 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 0.9 モル% であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 30.9 モル% であった。結果を表 12 にも示す。

[0158] （GPC 測定）

ポリビニルブチラールの GPC 測定を行った。測定したポリビニルブチラールとしては、ポリビニルアセタールの粉末を圧力 2 MPa、230℃ にて、3 時間熱プレスした後、冷却することにより、加熱されたポリビニルアセタール（フィルム）を用いた。図 1 は、分子量と示差屈折率検出器で測定された値との関係（RI）、及び分子量と吸光光度検出器（測定波長 280 nm）で測定された吸光度との関係（UV）を示したグラフである。このときの分子量は、溶出容量から検量線を用いて換算されたもの（PMMA 換算分子量）である。図 1 から求めた示差屈折率検出器で測定されたピークトップ分子量（A）は 90000 であり、吸光光度検出器（280 nm）で測定さ

れたピークトップ分子量（B）は68900であった。得られた値を下記式

$$(A - B) / A$$

に代入して得られた値は0.23であった。ピークトップ分子量（B）における吸光度は 2.21×10^{-3} であった。図1中の、クロマトグラム（R1）から求めた数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w / M_n は3.4であった。これらの結果を表2にも示す。

[0159] ピークトップ分子量（B）を求めた方法と同様にして求めた吸光度検出器（320nm）で測定されたピークトップ分子量（C）は60000であった。ピークトップ分子量（A）とピークトップ分子量（C）とを下記式

$$(A - C) / A$$

に代入して得られた値は0.33であった。ピークトップ分子量（C）における吸光度は 1.26×10^{-3} であった。これらの結果を表12にも示す。

[0160] （フィルム中の未溶解分）

合成したポリビニルアセタールの粉体50質量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート19質量部とを、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、170℃、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素（100mL/分）を吹き込み続けた。得られた混練物を150℃、5MPa、30分間熱プレスして、厚み800μmのシートを作製した。得られたシートを2枚の透明なガラス板（20cm×20cm）の間に挟み、ガラス板とシートの間の空気を押出しながら110℃にてプレスロールを通すことにより予備接着を行った。予備接着後の積層体をオートクレーブにて135℃、1.2MPaで30分間静置することにより合わせガラスを作製（合計20枚）した。拡大鏡を用いて得られた合わせガラス中の異物の数を目視観察によりカウントした。合わせガラス20枚中の合計異物数を求め、以下の判定基準で評価した。結果を表12に示す。

A：0（個／20枚）

B：1（個／20枚）

C : 2 ~ 3 (個 / 20 枚)

D : 4 ~ 8 (個 / 20 枚)

E : 9 以上 (個 / 20 枚)

[0161] (フィルムの着色性)

上記「フィルム中の未溶解分」と同様にして、ポリビニルアセタールとトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートとの混練物を得た。得られた混練物34.5質量部に、新たにポリビニルアセタールの粉体（混練物の作製に使用したものと同一のもの）25質量部および可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート9.5質量部とを加えた後、再びラボプラストミルを用いて、上記「フィルム中の未溶解分」と同様の条件にて熔融混練した。得られた混練物にポリビニルアセタールとトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートとを加えた後混練する操作を、さらに3回繰り返した。こうして得られた混練物を用いてシートを作製した後、当該シートを用いた合わせガラスを作製した。混練物を変更したこと以外は、上記「フィルム中の未溶解分」と同様にしてシート及び合わせガラスを作製した。ここで得られた合わせガラス（繰り返し加熱されたポリビニルアセタールを用いたもの）と、上記「フィルム中の未溶解分」で得られた合わせガラス（バージンのポリビニルアセタールを用いたもの）の黄色度（YI）をそれぞれ測定し、両者の黄色度の差（ ΔYI ）から以下の判定基準で着色性を評価した。測定は、スガ試験機株式会社製SMカラーコンピュータ「SM-T-H」を用い、JIS K 7105に従って行った。結果を表12に示す。

A : 0.3未満

B : 0.3以上0.5未満

C : 0.5以上1.0未満

D : 1.0以上2.0未満

E : 2.0以上

[0162] 実施例2~8

原料PVAを表12に示すものに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表12に示す。

[0163] 実施例9

n-ブチルアルデヒドの添加量を271gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラルを合成した。フィルム中の未溶解分の評価およびフィルムの着色性の評価において、可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は、実施例1と同様にして得られたポリビニルブチラルを評価した。結果を表12に示す。

[0164] 実施例10

n-ブチルアルデヒドの添加量を320gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラルを合成した。フィルム中の未溶解分の評価およびフィルムの着色性の評価において、可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は、実施例1と同様にして得られたポリビニルブチラルを評価した。結果を表12に示す。

[0165] 実施例11

n-ブチルアルデヒドの添加量を362gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラルを合成した。フィルム中の未溶解分の評価およびフィルムの着色性の評価において、可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は、実施例1と同様にして得られたポリビニルブチラルを評価した。結果を表12に示す。

[0166] 実施例12

n-ブチルアルデヒドの添加量を449gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表12に示す。

[0167] 実施例13

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8100gとPVA-1を660g仕込み（PVA濃

度 7.5%)、内容物を 95℃に昇温して PVA を完全に溶解させた。次に内容物を 120 rpm で攪拌しながら、10℃まで約 30 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n-ブチルアルデヒド 740 g と 20% の塩酸 810 mL を添加し、ブチラール化反応を 150 分間行った。その後 90 分かけて 80℃まで昇温し、80℃にて 16 時間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で樹脂を再洗浄した後、乾燥してポリビニルブチラールを得た。実施例 1 と同様にして得られたポリビニルブチラールを評価した。その結果を表 12 に示す。

[0168] 比較例 1 ～ 5

原料 PVA を表 12 に示すものに変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。その結果を表 12 に示す。

[0169] 比較例 6

原料 PVA を比較 PVA-1 に変更し、n-ブチルアルデヒドの添加量を 271 g に変更したこと以外は、実施例 10 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。その結果を表 12 に示す。

[0170] 比較例 7

原料 PVA を比較 PVA-1 に変更したこと以外は、実施例 10 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。その結果を表 12 に示す。

[0171] 比較例 8

原料 PVA を比較 PVA-1 に変更したこと以外は、実施例 12 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。その結果を表 12 に示す。

[0172] 比較例 9

原料 PVA を比較 PVA-2 に変更したこと以外は比較例 6 と同様にしてポリビニルブチラールを合成及び評価を実施した。結果を表 12 に示す。

[0173] 比較例 10

原料PVAを比較PVA-2に変更したこと以外は、実施例10と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表12に示す。

[0174] 比較例 11

原料PVAを比較PVA-2に変更したこと以外は、実施例12と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表12に示す。

[0175]

[表12]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 1	PVA-1	1700	68.2	0.9	30.9	0.23	2.21×10^{-3}	0.33	1.26×10^{-3}	3.4	A	A
実施例 2	PVA-2	1700	68.2	0.9	30.9	0.52	1.17×10^{-3}	0.54	0.65×10^{-3}	3.1	B	A
実施例 3	PVA-3	1700	68.4	0.9	30.7	0.14	4.70×10^{-3}	0.22	3.00×10^{-3}	3.3	A	B
実施例 4	PVA-4	1700	68.3	0.8	30.9	0.57	1.81×10^{-3}	0.60	1.12×10^{-3}	8.3	B	B
実施例 5	PVA-5	1700	68.1	0.8	31.1	0.53	2.04×10^{-3}	0.56	1.42×10^{-3}	5.6	A	B
実施例 6	PVA-6	1700	69.3	0.8	29.9	0.59	3.09×10^{-3}	0.63	2.03×10^{-3}	8.1	B	C
実施例 7	PVA-7	1700	68.6	0.9	30.5	0.11	0.67×10^{-3}	0.21	0.39×10^{-3}	2.7	C	A
実施例 8	PVA-8	1700	68.5	0.9	30.6	0.16	4.79×10^{-3}	0.29	3.30×10^{-3}	3.3	A	B
実施例 9	PVA-1	1700	48.2	0.9	50.9	0.17	2.39×10^{-3}	0.30	1.31×10^{-3}	2.9	C	B
実施例 10	PVA-1	1700	56.8	0.9	42.3	0.20	2.32×10^{-3}	0.31	1.29×10^{-3}	3.1	B	A
実施例 11	PVA-1	1700	64.3	0.9	34.8	0.21	2.27×10^{-3}	0.31	1.27×10^{-3}	3.3	B	A
実施例 12	PVA-1	1700	79.8	0.9	19.3	0.25	2.18×10^{-3}	0.33	1.24×10^{-3}	3.5	A	B
実施例 13	PVA-1	1700	87.4	0.9	11.7	0.27	2.14×10^{-3}	0.35	1.21×10^{-3}	3.6	B	C
比較例 1	比較PVA-1	1700	68.2	0.8	31.0	0.57	0.36×10^{-3}	0.61	0.20×10^{-3}	2.9	D	A
比較例 2	比較PVA-2	1700	68.4	0.9	30.7	0.09	10.88×10^{-3}	0.15	7.17×10^{-3}	3.7	A	E
比較例 3	比較PVA-3	1700	68.7	1.9	29.4	0.64	0.37×10^{-3}	0.68	0.19×10^{-3}	6.8	E	A
比較例 4	比較PVA-4	1700	68.9	0.8	30.3	0.24	10.49×10^{-3}	0.29	7.16×10^{-3}	7.4	B	E
比較例 5	比較PVA-5	1700	68.3	0.8	30.9	0.12	10.66×10^{-3}	0.17	6.31×10^{-3}	3.5	A	D
比較例 6	比較PVA-1	1700	48.5	0.8	50.7	0.53	0.41×10^{-3}	0.56	0.26×10^{-3}	2.5	E	A
比較例 7	比較PVA-1	1700	56.8	0.8	42.4	0.54	0.39×10^{-3}	0.59	0.24×10^{-3}	2.7	E	A
比較例 8	比較PVA-1	1700	79.8	0.8	19.4	0.58	0.34×10^{-3}	0.63	0.18×10^{-3}	3.2	E	A
比較例 9	比較PVA-2	1700	48.3	0.8	50.9	0.07	10.98×10^{-3}	0.12	7.25×10^{-3}	3.2	B	E
比較例 10	比較PVA-2	1700	56.6	0.8	42.6	0.08	10.93×10^{-3}	0.14	7.21×10^{-3}	3.5	B	E
比較例 11	比較PVA-2	1700	79.6	0.8	19.6	0.11	10.77×10^{-3}	0.18	7.09×10^{-3}	3.9	A	E

[0176] 表12に重合度1700の完全けん化PVAを原料としたポリビニルアセタールの評価結果を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例1～13）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例1～11）は、いずれかの性能が低下した。

[0177] 実施例14

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水8100g、PVA-9を660g仕込み（PVA濃度7.5%）、内容物を95℃に昇温してPVAを完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、1℃まで約30分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド422gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を120分間行った。その後60分かけて45℃まで昇温し、45℃にて120分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0178] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例1と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は68.1モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は1.1モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は30.8モル%であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例1と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を61.4質量部に変更し、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を7.6質量部に変更した。また、「フィルムの着色性」の評価において、混練物に追加で添加するポリビニルブチラール粉体の量を30.7質量部に変更し、トリエチレン

グリコールージ２－エチルヘキサノエートの量を３．８質量部に変更した。
結果を表１３に示す。

[0179] 比較例１２～１４

原料ＰＶＡを表１３に示すものに変更したこと以外は、実施例１４と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表１３に示す。

[0180]

[表13]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 14	PVA-9	300	68.1	1.1	30.8	0.10	3.44×10^{-3}	0.15	2.25×10^{-3}	3.4	B	B
比較例 12	比較PVA-6	300	68.1	1.5	30.4	0.45	0.41×10^{-3}	0.51	0.22×10^{-3}	3.3	E	A
比較例 13	比較PVA-7	300	68.2	1.4	30.4	0.06	11.21×10^{-3}	0.10	6.90×10^{-3}	3.7	B	E
比較例 14	比較PVA-8	150	68.1	1.1	30.8	0.51	4.70×10^{-3}	0.54	3.00×10^{-3}	3.3	E	E

[0181] 表13には重合度300又は重合度150の完全けん化PVAを原料としたポリビニルアセタールの評価結果を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例14）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例12及び13）は、いずれかの性能が低下した。また、重合度が本発明で規定した下限より小さい重合度150のポリビニルアセタール（比較例14）は、いずれの性能も不十分であった。

[0182] 実施例15

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8100g、PVA-10を660g仕込み（PVA濃度7.5%）、内容物を95℃に昇温してPVAを完全に溶解させた。次に120rpmで攪拌下、5℃まで約30分かけて徐々に冷却後、n-ブチルアルデヒド402gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を120分間行った。その後60分かけて50℃まで昇温し、50℃にて120分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0183] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例1と同様にして測定した。得られたポリビニルブチラールのブチラール化度（アセタール化度）は68.5モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は1.5モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は30.0モル%であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例1と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を57.5質量部に変更し、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を11.5質量部に変更した。また、「フィルムの着色性」の

評価において、混練物に対して添加するポリビニルブチラール粉体の量を 28.8 質量部に変更し、トリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエートの量を 5.8 質量部に変更した。結果を表 14 に示す。

[0184] 比較例 15 および 16

原料 PVA を表 14 に示すものに変更したこと以外は、実施例 15 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表 14 に示す。

[0185]

[表14]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 15	PVA-10	500	68.5	1.5	30.0	0.20	2.59×10^{-3}	0.33	1.45×10^{-3}	3.6	A	A
比較例 15	比較PVA-9	500	68.4	1.5	30.1	0.46	0.39×10^{-3}	0.53	0.22×10^{-3}	3.2	E	A
比較例 16	比較PVA-10	500	68.6	1.4	30.0	0.08	10.98×10^{-3}	0.12	6.63×10^{-3}	3.7	B	E

[0186] 表 1 4 には重合度 5 0 0 の完全けん化 P V A を原料としたポリビニルアセタールの評価結果を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例 1 5）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例 1 5 及び 1 6）は、いずれかの性能が低下した。

[0187] 実施例 1 6

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 1 0 リットルのガラス製容器に、イオン交換水を 8 2 3 4 g、P V A - 1 1 を 5 2 6 g 仕込み（P V A 濃度 6 . 0 %）、内容物を 9 5 °C に昇温して完全に溶解させた。次に内容物を 1 2 0 r p m で攪拌しながら、1 5 °C まで約 3 0 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n - ブチルアルデヒド 3 0 7 g と 2 0 % の塩酸 5 4 0 m L を添加し、ブチラール化反応を 1 2 0 分間行った。その後 6 0 分かけて 6 0 °C まで昇温し、6 0 °C にて 1 2 0 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。得られたポリビニルブチラールのブチラール化度（アセタール化度）は 6 8 . 2 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 1 . 3 モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 3 0 . 5 モル%であった。

[0188] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例 1 と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は 6 8 . 2 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 1 . 3 モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 3 0 . 5 モル%であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（G P C 測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例 1 と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を 4 6 質量部に変更し、トリエチレングリコールジ 2 - エチルヘキサノエートの量を 2 3 質量部に変更した

。また、「フィルムの着色性」の評価において、混練物に対して添加するポリビニルブチラル粉体の量を23質量部に変更し、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を11.5質量部に変更した。評価結果を表15に示す。

[0189] 比較例17および18

原料PVAを表15に示すものに変更したこと以外は、実施例16と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表15に示す。

[0190]

[表15]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 16	PVA-11	2400	68.2	1.3	30.5	0.51	1.98×10^{-3}	0.56	1.36×10^{-3}	3.4	A	A
比較例 17	比較PVA-11	2400	68.2	1.7	30.1	0.62	0.32×10^{-3}	0.68	0.19×10^{-3}	3.1	D	A
比較例 18	比較PVA-12	2400	68.3	1.7	30.0	0.14	10.27×10^{-3}	0.21	6.62×10^{-3}	3.8	A	E

[0191] 表 1 5 には重合度 2 4 0 0 の完全けん化 P V A を原料としたポリビニルアセタールの評価結果を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例 1 6）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例 1 7 及び 1 8）は、いずれかの性能が低下した。

[0192] 実施例 1 7

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 1 0 リットルのガラス製容器に、イオン交換水を 8 3 2 2 g、P V A - 1 2 を 4 3 8 g 仕込み（P V A 濃度 5 . 0 %）、内容物を 9 5 °C に昇温して P V A を完全に溶解させた。次に内容物を 1 2 0 r p m で攪拌しながら、2 0 °C まで約 3 0 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n - ブチルアルデヒド 2 5 6 g と 2 0 % の塩酸 5 4 0 m L を添加し、ブチラール化反応を 1 2 0 分間行った。その後 6 0 分かけて 6 0 °C まで昇温し、6 0 °C にて 1 2 0 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0193] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例 1 と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は 6 8 . 1 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 1 . 5 モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 3 0 . 4 モル%であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC 測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例 1 と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を 4 0 . 6 質量部に変更し、トリエチレングリコールジ 2 - エチルヘキサノエートの量を 2 8 . 4 質量部に変更した。また、「フィルムの着色性」の評価において、混練物に対して添加するポリビニルブチラール粉体の量を 2 0 . 3 質量部に変更し、トリエチ

レングリコールジ２－エチルヘキサノエートの量を１４．２質量部に変更した。評価結果を表１６に示す。

[0194] 比較例１９～２１

原料ＰＶＡを表１６に示すものに変更したこと以外は、実施例１７と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表１６に示す。但し、比較例２１については、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性の評価において、ラボプラストミルでの混練の際にトルクが高すぎて溶融混練できず、評価できなかった。

[0195]

[表16]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 17	PVA-12	3600	68.1	1.5	30.4	0.53	1.73×10^{-3}	0.59	1.12×10^{-3}	3.2	A	B
比較例 19	比較PVA-13	3600	68.3	1.7	30.0	0.64	0.31×10^{-3}	0.70	0.18×10^{-3}	2.9	D	A
比較例 20	比較PVA-14	3600	68.4	1.7	29.9	0.17	10.11×10^{-3}	0.21	6.80×10^{-3}	4.0	A	E
比較例 21	比較PVA-15	5500	68.8	0.8	30.4	0.55	1.67×10^{-3}	0.61	1.09×10^{-3}	3.1		

[0196] 表16には重合度3600又は重合度5500の完全けん化PVAを原料としたポリビニルアセタールの評価を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例17）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例19及び20）は、いずれかの性能が低下した。また、重合度が5000を超えるポリビニルアセタール（比較例21）は、溶融粘度が高くなりすぎラボプラストミルにて溶融混練できず評価できなかった。

[0197] 実施例18

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8100g、PVA-13を660g仕込み（PVA濃度7.5%）、内容物を95℃に昇温して完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、15℃まで約30分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド432gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を90分間行った。その後30分かけて45℃まで昇温し、45℃にて180分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0198] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例1と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は74.1モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は8.1モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は17.8モル%であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC測定、フィルム中の未溶解分）を実施例1と同様にして行った。このとき、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を40質量部に、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を24質量部に、溶融混練温度を160℃に、熱プレス温度を140℃にそれぞれ変更した。結果を

表 17 に示す。

[0199] さらに、以下の方法により得られたポリビニルアセタールを評価した。

[0200] (フィルムの着色性)

合成したポリビニルアセタールの粉体 40 質量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート 24 質量部とを、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、160℃、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素(100mL/分)を吹き込み続けた。得られた混練物を140℃、5MPa、30分間熱プレスして、厚み800μmのシート(原料の樹脂としてバージンのポリビニルアセタールのみ使用)を作製した。当該シート32質量部、ポリビニルブチラルの粉体(バージン樹脂)20質量部およびトリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート12質量部を混合した。得られた混合物を、再度溶融混練した後、混練物をシートに成形した。得られたシートを原料の一部として用いて再度シートを作製する操作をさらに1回繰り返した。こうして得られたシートを用いて合わせガラスを作製した。比較のため、上述した、原料の樹脂としてバージンのポリビニルアセタールのみを使用したシートを用いた合わせガラスも作製した。これらの合わせガラスは、シートが異なること以外は、実施例1と同様にして作製した。各合わせガラスの黄色度(YI)を測定し、両者の黄色度の差(ΔYI)から以下の判定基準で着色性を評価した。測定は、スガ試験機株式会社製SMカラーコンピュータ「SM-T-H」を用い、JIS K 7105に従って行った。評価結果を表17に示す。

A : 0.5 未満

B : 0.5 以上 1.0 未満

C : 1.0 以上 2.0 未満

D : 2.0 以上 3.0 未満

E : 3.0 以上

[0201] 実施例 19~24

原料PVAを表17に示すものに変更したこと以外は、実施例18と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表17に示す。

[0202] 実施例25

n-ブチルアルデヒドの添加量を225gに変更したこと以外は実施例18と同様にしてポリビニルブチラルの合成を行った。「フィルム中の未溶解分」の評価および「フィルムの着色性」の評価において、可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は実施例18と同様にして得られたポリビニルブチラルを評価した。結果を表17に示す。

[0203] 実施例26

n-ブチルアルデヒドの添加量を269gに変更したこと以外は実施例18と同様にしてポリビニルブチラルの合成を行った。「フィルム中の未溶解分」の評価および「フィルムの着色性」の評価において、可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は実施例18と同様にして得られたポリビニルブチラルを評価した。結果を表17に示す。

[0204] 実施例27

n-ブチルアルデヒドの添加量を307gに変更したこと以外は実施例18と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表17に示す。

[0205] 実施例28

n-ブチルアルデヒドの添加量を458gに変更したこと以外は実施例18と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表17に示す。

[0206] 実施例29

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8100g、PVA-13を660g仕込み（PVA濃度7.5%）、内容物を95℃に昇温して完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、15℃まで約30分かけて徐々に冷却した

後、前記容器に *n*-ブチルアルデヒド 837 g と 20% の塩酸 810 mL を添加し、ブチラール化反応を 90 分間行った。その後 60 分かけて 60℃ まで昇温し、60℃ にて 24 時間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。実施例 18 と同様にして得られたポリビニルブチラールの評価を実施した。結果を表 17 に示す。

[0207] 比較例 22～25

原料 PVA を表 17 に示すものに変更したこと以外は、実施例 18 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表 17 に示す。

[0208] 比較例 26

原料 PVA を比較 PVA-16 に変更したことと、*n*-ブチルアルデヒドの添加量を 225 g に変更したこと以外は実施例 18 と同様にしてポリビニルブチラールの合成を行った。「フィルム中の未溶解分」の評価および「フィルムの着色性」の評価において、可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は実施例 18 と同様にして得られたポリビニルブチラールを評価した。結果を表 17 に示す。

[0209] 比較例 27

原料 PVA を比較 PVA-16 に変更したこと以外は、実施例 26 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表 17 に示す。

[0210] 比較例 28

原料 PVA を比較 PVA-16 に変更したこと以外は、実施例 28 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表 17 に示す。

[0211] 比較例 29

原料 PVA を比較 PVA-17 に変更したことと、*n*-ブチルアルデヒド

の添加量を 225 g に変更したこと以外は実施例 18 と同様にしてポリビニルブチラルの合成を行った。「フィルム中の未溶解分」の評価および「フィルムの着色性」の評価において、可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は実施例 18 と同様にして得られたポリビニルブチラルを評価した。結果を表 17 に示す。

[0212] 比較例 30

原料 PVA を比較 PVA-17 に変更したこと以外は、実施例 26 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表 17 に示す。

[0213] 比較例 31

原料 PVA を比較 PVA-17 に変更したこと以外は、実施例 28 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表 17 に示す。

[0214]

[表17]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 18	PVA-13	1700	74.1	8.1	17.8	0.21	4.62×10^{-3}	0.42	1.68×10^{-3}	5.5	A	A
実施例 19	PVA-14	1700	74.3	8.0	17.7	0.48	2.76×10^{-3}	0.56	0.85×10^{-3}	5.1	B	A
実施例 20	PVA-15	1700	74.2	7.9	17.9	0.15	8.76×10^{-3}	0.37	4.08×10^{-3}	5.6	A	B
実施例 21	PVA-16	1700	74.4	8.2	17.4	0.48	6.12×10^{-3}	0.56	2.35×10^{-3}	11.8	B	B
実施例 22	PVA-17	1700	74.3	8.3	17.4	0.45	4.08×10^{-3}	0.51	1.70×10^{-3}	9.3	A	B
実施例 23	PVA-18	1700	74.3	8.1	17.6	0.52	6.92×10^{-3}	0.58	2.65×10^{-3}	13.3	B	C
実施例 24	PVA-19	1700	74.2	8.0	17.8	0.09	1.76×10^{-3}	0.29	0.57×10^{-3}	4.5	C	A
実施例 25	PVA-13	1700	46.3	9.1	44.6	0.18	4.79×10^{-3}	0.38	1.74×10^{-3}	5.2	C	B
実施例 26	PVA-13	1700	55.3	8.8	35.9	0.19	4.73×10^{-3}	0.40	1.72×10^{-3}	5.3	B	A
実施例 27	PVA-13	1700	63.2	8.5	28.3	0.20	4.68×10^{-3}	0.41	1.70×10^{-3}	5.4	B	A
実施例 28	PVA-13	1700	78.5	7.5	14.0	0.49	4.59×10^{-3}	0.57	1.66×10^{-3}	5.6	A	B
実施例 29	PVA-13	1700	86.1	5.8	8.1	0.50	4.52×10^{-3}	0.58	1.64×10^{-3}	5.7	B	C
比較例 22	比較PVA-16	1700	74.1	8.2	17.7	0.54	0.46×10^{-3}	0.66	0.28×10^{-3}	4.9	D	A
比較例 23	比較PVA-17	1700	74.3	8.0	17.7	0.07	16.48×10^{-3}	0.17	6.13×10^{-3}	6.2	A	E
比較例 24	比較PVA-18	1700	74.4	8.1	17.5	0.58	0.42×10^{-3}	0.68	0.30×10^{-3}	11.1	E	A
比較例 25	比較PVA-19	1700	74.3	8.0	17.7	0.15	15.28×10^{-3}	0.32	5.70×10^{-3}	12.2	B	E
比較例 26	比較PVA-16	1700	46.2	9.2	44.6	0.52	0.45×10^{-3}	0.63	0.32×10^{-3}	4.6	E	A
比較例 27	比較PVA-16	1700	55.5	8.9	35.6	0.58	0.48×10^{-3}	0.65	0.31×10^{-3}	4.7	E	A
比較例 28	比較PVA-16	1700	78.6	7.4	14.0	0.61	0.45×10^{-3}	0.68	0.25×10^{-3}	5.0	E	A
比較例 29	比較PVA-17	1700	46.3	9.1	44.6	0.05	16.64×10^{-3}	0.14	6.24×10^{-3}	5.9	B	E
比較例 30	比較PVA-17	1700	55.2	9.0	35.8	0.06	16.59×10^{-3}	0.16	6.16×10^{-3}	6.0	B	E
比較例 31	比較PVA-17	1700	78.6	7.4	14.0	0.09	16.33×10^{-3}	0.19	6.07×10^{-3}	6.3	A	E

[0215] 表 17 には重合度 1700 の部分けん化 PVA（けん化度約 88 モル%）を原料にしたポリビニルアセタールの評価を示した。重合度 1700 の完全けん化 PVA を原料としたポリビニルアセタールと同様に本発明のポリビニルアセタール（実施例 18～29）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例 22～31）は、いずれかの性能が低下した。

[0216] 実施例 30

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 10 リットルのガラス製容器に、イオン交換水を 8100 g、PVA-20 を 660 g 仕込み（PVA 濃度 7.5%）、内容物を 95℃ に昇温して完全に PVA を溶解させた。次に内容物を 120 rpm で攪拌しながら、1℃ まで約 60 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n-ブチルアルデヒド 468 g と 20% の塩酸 540 mL を添加し、ブチラール化反応を 90 分間行った。その後 30 分かけて 25℃ まで昇温し、25℃ にて 180 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0217] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例 1 と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は 73.2 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 8.0 モル% であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 18.8 モル% であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC 測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例 18 と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を 55.7 質量部に変更し、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエートの量を 8.3 質量部に変更した。また、「フィルムの着色性」の評価において、最初に作製するシ

ート（原料の樹脂としてバージンのポリビニルアセタールのみ使用）の原料のポリビニルブチラール粉体の量を55.7質量部に、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を8.3質量部にそれぞれ変更するとともに、得られたシートに対して混合する、ポリビニルブチラールの粉体の量を27.9質量部に、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を4.2質量部にそれぞれ変更した。評価結果を表18に示す。

[0218] 比較例32および33

原料PVAを表18に示すものに変更したこと以外は、実施例30と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表18に示す。

[0219] 参考例1

原料PVAを比較PVA-22に変更したこと以外は、実施例30と同様にしてポリビニルブチラールの合成を試みた。しかしながら、比較PVA-22の水溶性が不足し、水溶液が得られなかったため、合成を中止した。

[0220] 比較例34

原料PVAを比較PVA-23に変更したこと以外は、実施例30と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表18に示す。

[0221]

[表18]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 30	PVA-20	300	73.2	8.0	18.8	0.08	7.44×10^{-3}	0.21	2.72×10^{-3}	6.2	B	B
比較例 32	比較PVA-20	300	73.2	8.0	18.8	0.47	0.46×10^{-3}	0.58	0.27×10^{-3}	5.6	E	A
比較例 33	比較PVA-21	300	73.9	8.1	18.0	0.07	19.40×10^{-3}	0.19	6.67×10^{-3}	6.2	B	E
参考例 1	比較PVA-22	300										
比較例 34	比較PVA-23	300	54.3	33.3	12.4	0.06	12.42×10^{-3}	0.19	4.32×10^{-3}	7.0	C	D

[0222] 表18には重合度300の部分けん化PVAを原料にしたポリビニルアセ

タールの評価を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例 30）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例 32～34）は、いずれかの性能が低下した。

[0223] 実施例 31

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 10 L リットルのガラス製容器に、イオン交換水を 8100 g、PVA-21 を 660 g 仕込み（PVA 濃度 7.5%）、内容物を 95℃ に昇温して PVA を完全に溶解させた。次に内容物を 120 rpm で攪拌しながら、5℃ まで約 60 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n-ブチルアルデヒド 450 g と 20% の塩酸 540 mL を添加し、ブチラール化反応を 90 分間行った。その後 30 分かけて 30℃ まで昇温し、30℃ にて 180 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0224] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例 1 と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は 74.3 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 7.9 モル% であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 17.8 モル% であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC 測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例 18 と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を 49.2 質量部に変更し、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を 14.8 質量部に変更した。また、「フィルムの着色性」の評価において、最初に作製するシート（原料の樹脂としてバージンのポリビニルアセタールのみ使用）の原料のポリビニルブチラール粉体の量を 49.2 質量部に、トリエチレングリ

コールージ２－エチルヘキサノエートの量を１４．８質量部にそれぞれ変更するとともに、得られたシートに対して混合する、ポリビニルブチラルの粉体の量を２４．６質量部に、トリエチレングリコールージ２－エチルヘキサノエートの量を７．４質量部にそれぞれ変更した。結果を表１９に示す。

[0225] 比較例３５および３６

原料ＰＶＡを表１９に示すものに変更したこと以外は、実施例３１と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。結果を表１９に示す。

[0226]

[表19]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 31	PVA-21	500	74.3	7.9	17.8	0.16	4.851×10^{-3}	0.31	1.63×10^{-3}	5.7	A	A
比較例 35	比較PVA-24	500	74.2	8.2	17.6	0.56	0.48×10^{-3}	0.65	0.27×10^{-3}	5.4	D	A
比較例 36	比較PVA-25	500	74.3	8.1	17.6	0.06	18.64×10^{-3}	0.19	6.43×10^{-3}	6.4	A	E

[0227] 表19には重合度500の部分けん化PVA（けん化度約88モル%）を原料にしたポリビニルアセタールの評価を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例31）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例35及び36）は、いずれかの性能が低下した。

[0228] 実施例32

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10Lリットルのガラス製容器に、イオン交換水を8234g、PVA-22を526g仕込み（PVA濃度6.0%）、内容物を95℃に昇温してPVAを完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、15℃まで約60分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド344gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を90分間行った。その後30分かけて45℃まで昇温し、45℃にて180分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0229] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例1と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は74.6モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は8.3モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は17.1モル%であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例18と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を36.6質量部に変更し、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を27.4質量部に変更した。また、「フィルムの着色性」の評価において、最初に作製するシート（原料の樹脂としてバージンのポリビニルアセタールのみ使用）の原

料のポリビニルブチラール粉体の量を 36.6 質量部に、トリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエートの量を 27.4 質量部にそれぞれ変更するとともに、得られたシートに対して混合する、ポリビニルブチラールの粉体の量を 18.3 質量部に、トリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエートの量を 13.7 質量部にそれぞれ変更した。結果を表 20 に示す。

[0230] 比較例 37 および 38

原料 PVA を表 20 に示すものに変更したこと以外は、実施例 32 と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表 20 に示す。

[0231]

[表20]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 32	PVA-22	2400	74.6	8.3	17.1	0.48	5.84×10^{-3}	0.56	2.32×10^{-3}	6.3	A	A
比較例 37	比較PVA-26	2400	74.6	8.2	17.2	0.63	0.42×10^{-3}	0.73	0.30×10^{-3}	5.1	D	A
比較例 38	比較PVA-27	2400	74.5	8.1	17.4	0.10	13.12×10^{-3}	0.27	4.761×10^{-3}	6.4	A	E

[0232] 表20には重合度2400の部分けん化PVA（けん化度約88モル%）を原料にしたポリビニルアセタールの評価を示した。本発明のポリビニルアセタール（実施例32）を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール（比較例37及び38）は、いずれかの性能が低下した。

[0233] 実施例33

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8234g、PVA-23を438g仕込み（PVA濃度5.0%）、内容物を95℃に昇温してPVAを完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、15℃まで約60分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド265gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を90分間行った。その後30分かけて45℃まで昇温し、45℃にて180分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

[0234] 得られたポリビニルブチラールの組成を実施例1と同様にして測定した。ポリビニルブチラールのブチラール化度（平均アセタール化度）は73.2モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は8.1モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は18.7モル%であった。次に、得られたポリビニルアセタールの評価（GPC測定、フィルム中の未溶解分およびフィルムの着色性）を実施例18と同様にして行った。このとき、「フィルム中の未溶解分」の評価において、混練に用いるポリビニルブチラール粉体の量を32質量部に変更し、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を32質量部に変更した。また、「フィルムの着色性」の評価において、最初に作製するシート（原料の樹脂としてバージンのポリビニルアセタ

ールのみ使用)の原料のポリビニルブチラール粉体の量を32質量部に、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を32質量部にそれぞれ変更するとともに、得られたシートに対して混合する、ポリビニルブチラールの粉体の量を16質量部に、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートの量を16質量部にそれぞれ変更した。結果を表21に示す。

[0235] 比較例39および40

原料PVAを表21に示すものに変更したこと以外は、実施例33と同様にしてポリビニルブチラールの合成及び評価を実施した。結果を表21に示す。

[0236]

[表21]

実施例	使用PVA	重合度	アセタール 化度 (mol%)	酢酸 ビニル 単位 (mol%)	ビニル アルコール 単位 (mol%)	(A-B)/A	吸光度 (280nm)	(A-C)/A	吸光度 (320nm)	Mw/Mn	PVBフィルムの評価	
											フィルム中 の未溶解分	フィルム 着色性
実施例 33	PVA-23	3600	73.2	8.1	18.7	0.54	3.84×10^{-3}	0.62	1.41×10^{-3}	5.4	A	B
比較例 39	比較PVA-28	3600	73.8	7.9	18.3	0.64	0.38×10^{-3}	0.74	0.28×10^{-3}	5.1	D	A
比較例 40	比較PVA-29	3600	73.6	8.2	18.2	0.21	13.52×10^{-3}	0.43	4.96×10^{-3}	6.4	A	E

[0237] 表 2 1 には重合度 3 6 0 0 の部分けん化 P V A (けん化度約 8 8 モル%) を原料にしたポリビニルアセタールの評価を示した。本発明のポリビニルアセタール (実施例 3 3) を含有する組成物からなるフィルム中の未溶解分の発生が抑制された。また、本発明のポリビニルアセタールを繰り返し加熱したものを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少なかった。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタール (比較例 3 9 及び 4 0) は、いずれかの性能が低下した。

[0238] 以上の結果から示されるとおり、本発明のポリビニルアセタールを含有する組成物からなるフィルムは、その中に含まれる未溶解分が少ない。さらに、繰り返し加熱されたポリビニルアセタールを原料に用いた場合でも、得られるフィルムの着色が少ない。一方、本発明で規定した条件を満たさないポリビニルアセタールは、いずれかの性能が明らかに低下する。

請求の範囲

[請求項1] アセタール化度が40～90モル%、ビニルエステル単量体単位の含有量が0.1～20モル%、粘度平均重合度が200～5000であるポリビニルアセタールであって、

230℃において3時間加熱された前記ポリビニルアセタールをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量(A)と、吸光光度検出器(測定波長280nm)で測定されるピークトップ分子量(B)が下記式(1)

$$(A - B) / A < 0.60 \quad (1)$$

を満たし、かつピークトップ分子量(B)における吸光度が $0.50 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-2}$ となるポリビニルアセタール。

[請求項2] 前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定における、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量(A)と、吸光光度検出器(測定波長320nm)で測定されるピークトップ分子量(C)が下記式(2)

$$(A - C) / A < 0.65 \quad (2)$$

を満たし、かつピークトップ分子量(C)における吸光度が $0.35 \times 10^{-3} \sim 4.50 \times 10^{-3}$ となる請求項1に記載のポリビニルアセタール。

[請求項3] 前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定における、示差屈折率検出器によって求められる、前記ポリビニルアセタールの数平均分子量M_nに対する重量平均分子量M_wの比M_w/M_nが2.8～12.0となる請求項1又は2に記載のポリビニルアセタール。

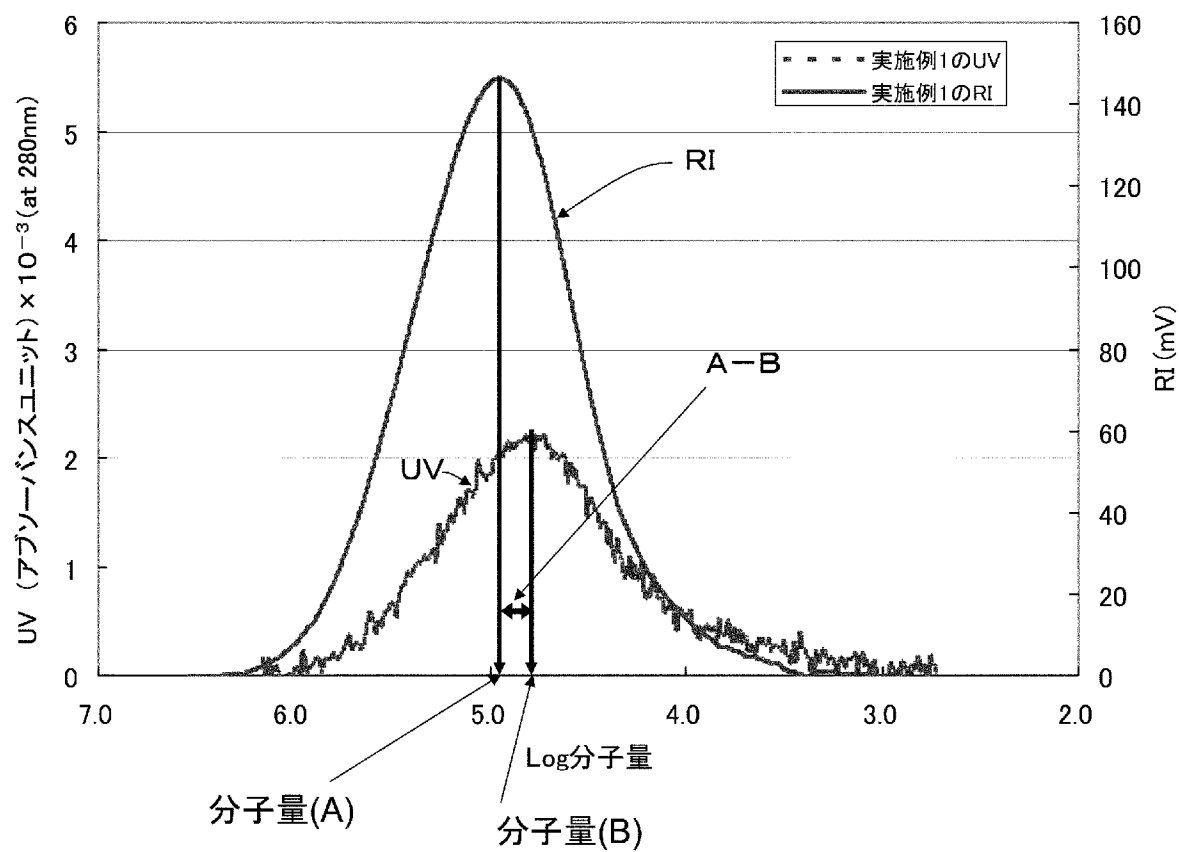
[請求項4] 前記ポリビニルアセタールがポリビニルブチラールである請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアセタール。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のポリビニルアセタール及び可塑剤を含有するポリビニルアセタール組成物。

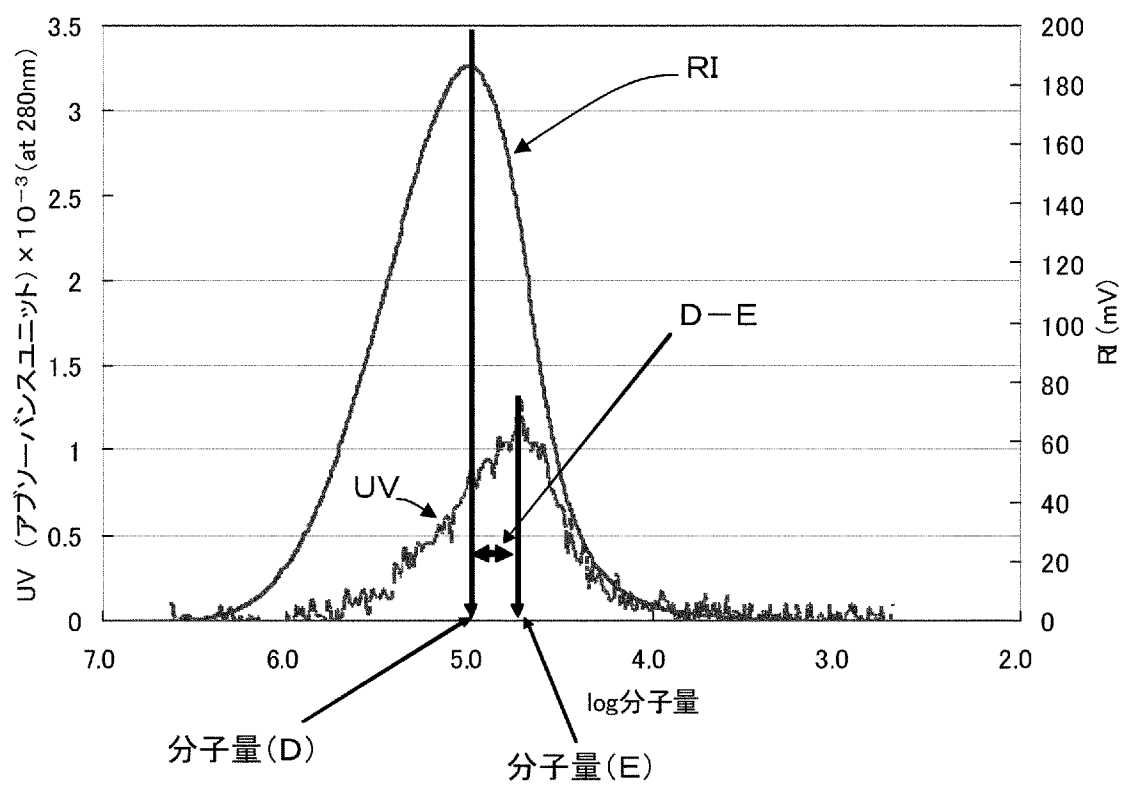
- [請求項6] 前記可塑剤としてトリエチレングリコールジ２－エチルヘキサノエートを含む請求項５に記載のポリビニルアセタール組成物。
- [請求項7] 請求項５又は６に記載のポリビニルアセタール組成物からなる合わせガラス用中間膜。
- [請求項8] 請求項７に記載の合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラス。
- [請求項9] ポリビニルアルコールをアセタール化する請求項１～４のいずれかに記載のポリビニルアセタールの製造方法であって、
前記ポリビニルアルコールの、けん化度が５０～９９．９９モル％、粘度平均重合度が２００～５０００、カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属の質量換算で０．５質量％以下であって、
１２０℃において３時間加熱された前記ポリビニルアルコールをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量（Ｄ）と、吸光光度検出器（測定波長２８０ｎｍ）で測定されるピークトップ分子量（Ｅ）が下記式（３）
$$(D - E) / D < 0.75 \quad (3)$$

を満たし、かつピークトップ分子量（Ｅ）における吸光度が $0.25 \times 10^{-3} \sim 3.00 \times 10^{-3}$ となることを特徴とする製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/28(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08F16/38(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i

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)

C08F8/00-8/50, C08F6/00-6/28, C03C27/12, C08F16/38, C08F116/38, C08F216/38, C08K5/10, C08L29/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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.
A	JP 2011-508802 A (Sekisui Specialty Chemicals America, LLC), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; paragraphs [0010] to [0013], [0025]; examples & WO 2009/142616 A1 & US 2009/163658 A1 & EP 2222461 A1	1-9
A	JP 2011-241234 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; paragraphs [0006] to [0009], [0031], [0051] to [0060]; examples & WO 2010/126041 A1 & US 2012/041118 A1 & EP 2426172 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2013 (17.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-29764 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 February 2005 (03.02.2005), claims; paragraphs [0013] to [0018], [0034] to [0035]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 9-316110 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 December 1997 (09.12.1997), claims; paragraphs [0004], [0012] to [0013]; examples & EP 0798316 A2 & US 5728788 A	1-9
A	JP 11-80272 A (NOF Corp.), 26 March 1999 (26.03.1999), claims; paragraph [0009]; examples (Family: none)	1-9
A	WO 2011/108152 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; paragraphs [0006] to [0008], [0019] to [0028]; examples & EP 2543692 A1 & US 2012/329949 A1 & JP 2011-178964 A	1-9
A	JP 2008-214435 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; paragraphs [0017] to [0019], [0036]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 9-31124 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 February 1997 (04.02.1997), claims; paragraphs [0006] to [0015], [0021] to [0022]; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/28(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08F16/38(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/00-8/50, C08F6/00-6/28, C03C27/12, C08F16/38, C08F116/38, C08F216/38, C08K5/10, C08L29/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-508802 A（セキスイ・スペシャルティ・ケミカルズ・アメリカ・エルエルシー）2011.03.17, 特許請求の範囲, [0010]-[0013], [0025], 実施例 & WO 2009/142616 A1 & US 2009/163658 A1 & EP 2222461 A1	1-9
A	JP 2011-241234 A（日本合成化学工業株式会社）2011.12.01, 特許請求の範囲, [0006]-[0009], [0031], [0051]-[0060], 実施例 & WO 2010/126041 A1 & US 2012/041118 A1 & EP 2426172 A1	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-29764 A (株式会社クラレ) 2005.02.03, 特許請求の範囲, [0013]-[0018], [0034]-[0035], 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-316110 A (株式会社クラレ) 1997.12.09, 特許請求の範囲, [0004], [0012]-[0013], 実施例 & EP 0798316 A2 & US 5728788 A	1-9
A	JP 11-80272 A (日本油脂株式会社) 1999.03.26, 特許請求の範囲, [0009], 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2011/108152 A1 (電気化学工業株式会社) 2011.09.09, 特許請求の範囲, [0006]-[0008], [0019]-[0028], 実施例 & EP 2543692 A1 & US 2012/329949 A1 & JP 2011-178964 A	1-9
A	JP 2008-214435 A (電気化学工業株式会社) 2008.09.18, 特許請求の範囲, [0017]-[0019], [0036], 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-31124 A (積水化学工業株式会社) 1997.02.04, 特許請求の範囲, [0006]-[0015], [0021]-[0022], 実施例 (ファミリーなし)	1-9