



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117412995 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 16

(21) 申请号 202280038616.0

(22) 申请日 2022.06.20

(30) 优先权数据

2021-104860 2021.06.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/024444 2022.06.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/270446 JA 2022.12.29

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 山内健司 松洼龙也 胁屋武司

大塚丈 金子由实 浦所加奈子

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 王永红

(51) Int. Cl.

C08F 8/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂的制造方法及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法

(57) 摘要

本发明提供通过进行缩醛化而得到具有高的强度及透明性的树脂膜的超高分子量的聚乙烯醇树脂。另外,本发明提供聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂的制造方法及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法。本发明涉及一种聚乙烯醇树脂,其主链的至少一个分子末端具有选自磺基、烷基磺酰基、芳香族磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、氨基及羟基中的至少1种,重均分子量(Mw)为100万以上,水溶性表面活性剂的含量为0.02重量%以下。

1. 一种聚乙烯醇树脂, 其主链的至少一个分子末端具有选自磺基、烷基磺酰基、芳香族磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、氨基及羟基中的至少1种, 重均分子量 M_w 为100万以上,

水溶性表面活性剂的含量为0.02重量%以下。

2. 根据权利要求1所述的聚乙烯醇树脂, 其含有阳离子表面活性剂0.0000001重量%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的聚乙烯醇树脂, 其重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为1.0~3.0。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚乙烯醇树脂, 其皂化度为70摩尔%以上且99摩尔%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚乙烯醇树脂, 其浊点为30℃以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚乙烯醇树脂, 其含有选自具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物及具有碳原子数1~10的烷基的三烷基胺化合物中的至少1种。

7. 一种聚乙烯醇缩醛树脂, 其为权利要求1~6中任一项所述的聚乙烯醇树脂的缩醛化物。

8. 一种夹层玻璃用中间膜, 其包含权利要求7所述的聚乙烯醇缩醛树脂。

9. 一种粘合剂组合物, 其包含权利要求7所述的聚乙烯醇缩醛树脂。

10. 一种聚乙烯醇树脂的制造方法, 其具有:

聚合工序, 添加聚合引发剂, 使乙烯基酯聚合而制作聚乙烯基酯; 以及

皂化工序, 添加皂化催化剂, 将聚乙烯基酯皂化而制作水溶性聚乙烯醇树脂,

所述聚合引发剂具有选自磺基、烷基磺酰基、芳香族磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、氨基及羟基中的至少1种。

11. 根据权利要求10所述的聚乙烯醇树脂的制造方法, 其中,

聚合工序中的水溶性表面活性剂的添加量相对于乙烯基酯100重量份为0.02重量份以下。

12. 根据权利要求10或11所述的聚乙烯醇树脂的制造方法, 其中,

聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序, 所述水系乳液聚合浆料中的聚乙烯基酯的平均粒径为0.01 μm 以上且10 μm 以下,

皂化工序是在所述水系乳液聚合浆料中直接添加皂化催化剂而将聚乙烯基酯皂化的工序, 所述皂化催化剂为选自具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物及具有碳原子数1~10的烷基的三烷基胺化合物中的至少1种。

13. 根据权利要求10或11所述的聚乙烯醇树脂的制造方法, 其中,

聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序,

所述制造方法还具有: 回收工序, 对在所述水系乳液聚合浆料中添加了阳离子表面活性剂的浆料进行过滤, 将聚乙烯基酯回收,

皂化工序将在所述回收工序中回收的聚乙烯基酯皂化。

14. 根据权利要求10~13中任一项所述的聚乙烯醇树脂的制造方法, 其中,

聚乙烯基酯的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为1.0~3.0。

15.一种聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法,其在通过权利要求10~14中任一项所述的聚乙烯醇树脂的制造方法而得到的聚乙烯醇树脂中添加醛,将聚乙烯醇树脂缩醛化。

聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂的制造方法 及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂的制造方法及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法。

背景技术

[0002] 将聚乙酸乙烯酯树脂(以下称为PVAc)皂化而得到的聚乙烯醇树脂(以下称为PVA)为无色透明,具有强韧的机械特性,因此,可用于各种用途。另外,将PVA缩醛化而得到的聚乙烯醇缩醛树脂(以下PVB)为无色透明,具有比PVA更强韧的机械强度,因此,可用于汽车前挡风玻璃的夹层玻璃中间膜等。

[0003] 为了提高PVA、PVB的强韧性,必须提高作为原料的PVAc的聚合度,通常在制造PVA时,使用通过溶液聚合法得到的PVAc,但溶液聚合法难以控制放热量,得到的树脂的重均分子量的上限为70万左右。

[0004] 这里,关于PVA的平均分子量,对使用特性粘度 $[\eta]$ (也称为极限粘度)的分子量特性、而非使用GPC等的平均分子量进行评价的情况较多。

[0005] 已知在特性粘度 $[\eta]$ 与分子量M之间,Mark-Houwink的实验式成立。即,通过 $[\eta] = kM^a$ 对分子量进行评价。式中,k及a是根据高分子的种类、溶剂的种类及测定温度而确定的常数,是不依赖高分子的聚合度的常数。如果高分子的种类、溶剂的种类及测定温度确定,则k、a可以通过实验而知道其值。将使用上述实验式求出的分子量称为粘均分子量,粘均分子量表示基于渗透压法或光散射法的平均分子量,即表示分别通过数均分子量、重均分子量求出的值的中间值。这是因为常数a的值为0.5~1,取中间值。

[0006] 在专利文献1中,使用将粒径为5 μm 以下的聚乙烯基酯系聚合物乳液与规定量的甲醇混合而成的溶液得到超高聚合度的PVA。

[0007] 另外,在专利文献2中,公开了如下方法:使用特定的溶剂,将溶剂组成与聚合温度设为规定的条件,从而制作极限粘度为2.3dl/g以上的高聚合度聚乙烯基酯系聚合物,将其皂化而得到高聚合度聚乙烯醇树脂。

[0008] 此外,在专利文献3中公开了如下方法:通过以聚合温度-60℃以上且10℃以下的低温使乙烯基酯单体进行光乳液聚合,从而制作极限粘度1.5dl/g以上的高聚合度聚乙烯基酯,将其皂化而得到高聚合度聚乙烯醇树脂。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利第1945837号公报

[0012] 专利文献2:日本专利第2534294号公报

[0013] 专利文献3:日本专利第2599716号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 然而,在这些方法中,虽能够得到高聚合度的聚乙烯醇树脂,但为了在极低的温度下进行反应,必须大量添加用于形成乳液聚合的胶束的分散剂。这样的分散剂在制作聚乙烯醇缩醛树脂时成为异物而成为树脂膜白浊的原因。

[0016] 本发明的目的在于,提供通过进行缩醛化而得到具有高的强度及透明性的树脂膜的超高分子量的聚乙烯醇树脂。另外,目的在于,提供聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂的制造方法及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 本公开(1)涉及一种聚乙烯醇树脂,其主链的至少一个分子末端具有选自磺基、烷基磺酰基、芳香族磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、氨基及羟基中的至少1种,重均分子量(Mw)为100万以上,水溶性表面活性剂的含量为0.02重量%以下。

[0019] 本公开(2)涉及本公开(1)的聚乙烯醇树脂,其含有阳离子表面活性剂0.0000001重量%以上。

[0020] 本公开(3)涉及本公开(1)或(2)的聚乙烯醇树脂,其重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.0~3.0。

[0021] 本公开(4)涉及本公开(1)~(3)中的任意组合的聚乙烯醇树脂,其皂化度为70摩尔%以上且99摩尔%以下。

[0022] 本公开(5)涉及本公开(1)~(4)中的任意组合的聚乙烯醇树脂,其浊点为30℃以上。

[0023] 本公开(6)涉及本公开(1)~(5)中的任意组合的聚乙烯醇树脂,其含有选自具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物及具有碳原子数1~10的烷基的三烷基胺化合物中的至少1种。

[0024] 本公开(7)涉及一种聚乙烯醇缩醛树脂,其为本公开(1)~(6)中的任一项所涉及的聚乙烯醇树脂的缩醛化物。

[0025] 本公开(8)涉及一种夹层玻璃用中间膜,其包含本公开(7)的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0026] 本公开(9)涉及一种粘合剂组合物,其包含本公开(7)的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0027] 本公开(10)涉及一种聚乙烯醇树脂的制造方法,其具有:

[0028] 聚合工序,添加聚合引发剂,使乙烯基酯聚合而制作聚乙烯基酯;以及

[0029] 皂化工序,添加皂化催化剂,将聚乙烯基酯皂化而制作水溶性聚乙烯醇树脂,

[0030] 上述聚合引发剂具有选自磺基、烷基磺酰基、芳香族磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、氨基及羟基中的至少1种。

[0031] 本公开(11)涉及本公开(10)的聚乙烯醇树脂的制造方法,其中,聚合工序中的水溶性表面活性剂的添加量相对于乙烯基酯100重量份为0.02重量份以下。

[0032] 本公开(12)涉及本公开(10)或(11)的聚乙烯醇树脂的制造方法,其中,聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序,上述水系乳液聚合浆料中的聚乙烯基酯的平均粒径为0.01μm以上且10μm以下,皂化工序是在上述水系乳液聚合浆料中直接添加皂化催化剂而将聚乙烯基酯皂化的工序,上述皂化催化剂为选自具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物及具有碳原

子数1~10的烷基的三烷基胺化合物中的至少1种。

[0033] 本公开(13)涉及本公开(10)或(11)的聚乙烯醇树脂的制造方法,其中,聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序,上述制造方法还具有:回收工序,对在上述水系乳液聚合浆料中添加了阳离子表面活性剂的浆料进行过滤,将聚乙烯基酯回收,皂化工序将在上述回收工序中回收的聚乙烯基酯皂化。

[0034] 本公开(14)涉及本公开(10)~(13)中的任意组合的聚乙烯醇树脂的制造方法,其中,聚乙烯基酯的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.0~3.0。

[0035] 本公开(15)涉及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法,其在通过本公开(10)~(14)中的任一项所涉及的聚乙烯醇树脂的制造方法而得到的聚乙烯醇树脂中添加醛,将聚乙烯醇树脂缩醛化。

[0036] 以下,对本发明进行详细叙述。

[0037] 本发明人等进行了深入研究的结果发现,通过将在分子末端具有特定的取代基、且水溶性表面活性剂的含量相对于树脂整体的重量为规定量的超高分子量的聚乙烯醇树脂缩醛化,能够制成可得到强度优异的成形体并且透明性也优异的树脂膜,从而完成了本发明。

[0038] 本发明的聚乙烯醇树脂在主链的至少一个分子末端具有选自磺基、烷基磺酰基、芳香族磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、氨基及羟基中的至少1种。

[0039] 具有上述取代基的聚乙烯醇树脂具有强韧的机械强度,在将进行缩醛化而得到的聚乙烯醇缩醛树脂成形时,能够制作具有高的强度、并且透明性也优异的成形体。

[0040] 上述聚乙烯醇树脂在主链的至少一个分子末端具有上述官能团即可,作为具有羧基的聚乙烯醇树脂,也可以是:除了羧基以外,在分子末端具有羧基乙基氨基等羧基烷基氨基、羧基乙基脒基等羧基烷基脒基的聚乙烯醇树脂。

[0041] 另外,作为具有羟基的聚乙烯醇树脂,也可以是:除了羟基以外,在分子末端具有羟基乙基氨基等羟基烷基氨基、羟基乙基酰胺基等羟基烷基酰胺基的聚乙烯醇树脂。

[0042] 此外,上述磺基可以是盐、酯。作为上述盐,可举出铵盐、钠盐、钾盐等。作为上述酯,可举出具有碳原子数1~12的脂肪族基、碳原子数6~12的芳香族基的酯等,更优选为烷基酯。

[0043] 作为上述烷基磺酰基,可举出具有碳原子数1~12的烷基的磺酰基,具体可举出甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基等。

[0044] 作为上述芳香族磺酰基,可举出具有碳原子数12以下的芳香族基的磺酰基,具体可举出苯基磺酰基等。

[0045] 上述亚磺酰基可以为盐、酯。作为上述盐,可举出铵盐、钠盐、钾盐等。作为上述酯,可举出具有碳原子数1~12的脂肪族基、碳原子数6~12的芳香族基的酯等,更优选为烷基酯。

[0046] 作为上述氨基,可以为碳原子数1~10(优选为碳原子数1~5、更优选为1~3)的单氨基、二氨基、三氨基。

[0047] 上述聚乙烯醇树脂特别优选在其分子末端具有磺基。

[0048] 在本发明的优选实施方式中,上述聚乙烯醇树脂的主链的至少一个分子末端中的

上述特定的取代基优选来自聚合引发剂。

[0049] 本发明的聚乙烯醇树脂的重均分子量 (Mw) 为100万以上。

[0050] 通过使重均分子量为100万以上,能够提高树脂的强韧性,通过将进行缩醛化而得到的聚乙烯醇缩醛树脂成形,能够得到具有高的强度的成形体。

[0051] 本发明的聚乙烯醇树脂的重均分子量 (Mw) 优选为150万以上、更优选为200万以上,优选为400万以下、更优选为300万以下。

[0052] 另外,本发明的聚乙烯醇树脂的数均分子量 (Mn) 优选为50万以上、更优选为100万以上,优选为200万以下、更优选为150万以下。

[0053] 此外,本发明的聚乙烯醇树脂的重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 之比 (Mw/Mn) 优选为1.0以上、更优选为1.5以上,优选为3.0以下、更优选为2.0以下。

[0054] 通过设为上述范围,能够进一步提高树脂的强韧性。

[0055] 上述重均分子量 (Mw)、数均分子量 (Mn) 例如可以通过以下方式求出:利用凝胶渗透色谱 (GPC) 法进行测定;通过GPC法对皂化前的聚乙烯基酯进行测定;通过GPC法对将聚乙烯醇树脂再酯化而得到的聚乙烯基酯进行测定;基于JIS K6726对水溶液的粘度进行测定。例如,也可以将聚苯乙烯作为标准并使用TSKgel (东曹公司)、PLgel (AMR公司)、KF-806, KF-807 (Shodex公司) 等柱。

[0056] 本发明的聚乙烯醇树脂的皂化度优选为70摩尔%以上、优选为99.9摩尔%以下。

[0057] 通过设为上述范围,能够进一步提高树脂的强韧性。另外,在制成聚乙烯醇树脂膜时,能够以良好的平衡提高耐水性和阻气性这两者。

[0058] 上述皂化度更优选为80摩尔%以上、进一步优选为85%以上、更进一步优选为90摩尔%以上、特别优选为92摩尔%以上、尤其优选为93摩尔%以上、最优选为94摩尔%以上,优选为99摩尔%以下、更优选为98.5摩尔%以下、进一步优选为98摩尔%以下、特别优选为97摩尔%以下、最优选为95摩尔%以下。

[0059] 上述皂化度可以基于JIS K6726来测定。上述皂化度表示:在可以通过皂化而转化成乙烯醇单元的单元中,实际上转化成乙烯醇单元的单元的比例。

[0060] 上述皂化度可以通过皂化条件、即水解条件而适当调整。

[0061] 本发明的聚乙烯醇树脂的浊点优选为30℃以上。

[0062] 通过设为上述范围,能够进一步提高树脂的强韧性。

[0063] 上述浊点更优选为35℃以上、进一步优选为40℃以上,例如为90℃以下。

[0064] 上述浊点除了可以通过目视来确认以外,还可以通过雾度计、静态光散射方法等进行测定。

[0065] 本发明的聚乙烯醇树脂以4重量%的浓度添加时的未溶解成分的比例优选为10重量%以下、更优选为1重量%以下。另外,下限没有特别限定,优选为0重量%。

[0066] 上述未溶解成分的比例可以通过网过滤进行测定。例如,将4重量%的浓度的树脂水溶液静置12小时以上,升温至80℃,然后通过放置而降温至常温,然后,使用金属网(网眼#100目),将水与吸收水而溶胀的树脂分离,将分离后的树脂在60℃的条件下干燥3小时,测定包含干燥后的金属网的树脂的重量,使用下述式,可以计算出未溶解成分的比例。

[0067] 未溶解成分的比例(重量%) = $100 \times (W1 - W2) / W0$

[0068] (W0:初始树脂重量, W1:包含干燥后的金属网的树脂重量, W2:金属网的初始重量)

[0069] 本发明的聚乙烯醇树脂的聚合度优选为10000以上,优选为30000以下。需要说明的是,上述聚乙烯醇树脂的聚合度例如可以如下求出:利用凝胶渗透色谱(GPC)法对皂化前的聚乙酸乙烯酯树脂进行测定,基于JIS K6726对水溶液的粘度进行测定。

[0070] 本发明的聚乙烯醇树脂的水溶性表面活性剂的含量为0.02重量%以下。

[0071] 即,在本发明的聚乙烯醇树脂含有水溶性表面活性剂、其他成分的情况下,本发明的聚乙烯醇树脂可以称为包含聚乙烯醇树脂的聚乙烯醇树脂组合物,水溶性表面活性剂在上述聚乙烯醇树脂组合物的总量中所占的含量为0.02重量%以下。

[0072] 通过设为上述范围,能够制成透明性高的树脂。

[0073] 上述水溶性表面活性剂的含量优选为0.002重量%以下。另外,下限没有特别限定,优选为0重量%、更优选为0.0005重量%以上。

[0074] 上述水溶性表面活性剂的含量的测定方法没有特别限定,例如,可以通过使用以HPLC为代表的液相色谱的方法、使用甲醇等进行萃取的方法来进行测定。

[0075] 上述水溶性表面活性剂优选为在25℃的水中的溶解度为10g/100g以上的表面活性剂。

[0076] 上述水溶性表面活性剂作为在乳液聚合时添加的分散剂使用,例如可举出:烷基磺酸盐等阴离子性表面活性剂、聚亚烷基二醇等高分子表面活性剂。

[0077] 作为上述烷基磺酸盐,可举出辛基磺酸、癸基磺酸、十二烷基磺酸、对甲苯磺酸等的钠盐、钾盐、铵盐等。

[0078] 在对本发明的聚乙烯醇树脂进行树脂溶液化的情况下,根据上述水溶性表面活性剂的含量,即使树脂溶液极少,也会发生白浊。另外,本发明的聚乙烯醇树脂的分子量非常高,因此,即使在溶剂中的溶解性变差,树脂溶液也发生白浊。需要说明的是,在本发明中,水溶性表面活性剂通常为阴离子表面活性剂。

[0079] 本发明的聚乙烯醇树脂可以含有阳离子表面活性剂。

[0080] 通过含有上述阳离子表面活性剂,能够制成透明性更优异的树脂。

[0081] 需要说明的是,上述阳离子表面活性剂与上述水溶性表面活性剂不同,优选为25℃的水中的溶解度为0.05g/100g以上的表面活性剂。

[0082] 作为上述阳离子表面活性剂,可举出季铵盐、脂肪族胺盐、芳香族胺盐、杂环式胺盐等胺盐、磷盐等。

[0083] 作为上述季铵盐,例如可举出:四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、己基三甲基溴化铵、正辛基三甲基溴化铵、正辛基三甲基氯化铵、壬基三甲基溴化铵、癸基三甲基氯化铵、癸基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基铵六氟磷酸盐、十六烷基三甲基铵四氟硼酸盐、十六烷基三甲基铵高氯酸盐、十六烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基铵硫酸氢盐、十七烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、苄基十二烷基二甲基溴化铵、苄基二甲基十四烷基氯化铵、苄基十六烷基二甲基氯化铵、苄基二甲基十八烷基氯化铵、苄基氯铵、苄基氯铵、十二烷-1-基(乙基)(二甲基)铵=乙基=硫酸盐(日文:ドデカン-1-イル(エチル)(ジメチル)アンモニウム=エチル=スルファート)、二硬脂基二甲基氯化铵、二十二烷基三甲基氯化铵、1-十二烷基氯化吡啶、十六烷基氯

化吡啶、溴化十六烷基吡啶鎓、1-十六烷基-4-甲基氯化吡啶、氯化1-乙基-3-甲基咪唑鎓、氯化十六烷基吡啶鎓、苄索氯铵等。

[0084] 作为上述胺盐,可举出:硬脂酸二甲基氨基丙基酰胺、正辛基氯化铵、正辛基溴化铵、十二烷基胺盐酸盐、十二烷基溴化铵、十八烷基胺盐酸盐等。

[0085] 作为上述磷盐,例如可举出:反式-2-丁烯-1,4-双(三苯基氯化磷)、三丁基(氰基甲基)氯化磷、(2-羧基乙基)三苯基溴化磷、三丁基十二烷基溴化磷、三丁基十六烷基溴化磷、三丁基正辛基溴化磷、四(羟基甲基)氯化磷、四苯基溴化磷、四(羟基甲基)硫酸磷、四丁基溴化磷、四苯基氯化磷、四乙基溴化磷、四丁基氯化磷、四正辛基溴化磷、四乙基磷六氟磷酸盐、四乙基磷四氟硼酸盐、四丁基磷四氟硼酸盐、四丁基磷六氟磷酸盐、四丁基磷四苯基硼酸盐、三丁基己基溴化磷等。

[0086] 其中,优选为季铵盐、胺盐、磷盐,更优选为季铵盐、胺盐,进一步优选为氯化1-乙基-3-甲基咪唑鎓、氯化十六烷基吡啶鎓、四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、己基三甲基溴化铵、正辛基三甲基溴化铵、正辛基三甲基氯化铵、壬基三甲基溴化铵、癸基三甲基氯化铵、癸基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、十二烷-1-基(乙基)(二甲基)铵=乙基=硫酸盐、十六烷基三甲基溴化铵、四乙基溴化铵、苄索氯铵、硬脂酸二甲基氨基丙基酰胺,更进一步优选为四丁基溴化铵、硬脂酸二甲基氨基丙基酰胺。

[0087] 在聚乙烯醇树脂包含阳离子表面活性剂的情况下,本发明的聚乙烯醇树脂中的上述阳离子表面活性剂的含量优选为0重量%以上。

[0088] 通过设为上述范围,能够制成透明性更高的树脂。

[0089] 在聚乙烯醇树脂包含阳离子表面活性剂的情况下,上述阳离子表面活性剂的含量更优选大于0重量%、进一步优选为0.0000001重量%以上、特别优选为0.0001重量%以上,优选为0.002重量%以下、更优选为0.0015重量%以下、进一步优选为0.001重量%以下。

[0090] 上述阳离子表面活性剂的含量可以通HPLC法、GC-MS法进行测定。

[0091] 本发明的聚乙烯醇树脂可以含有选自具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物、及具有碳原子数1~10的烷基的三烷基胺化合物中的至少1种。

[0092] 通过含有上述化合物,能够进一步提高树脂的强韧性。

[0093] 其中,优选为具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺、碳原子数1~10的三烷基胺。

[0094] 作为具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物,例如可举出:二甲胺、二乙胺等。

[0095] 作为具有碳原子数1~10的烷基的三烷基胺,例如可举出:三甲胺、三乙胺、三丁胺等。

[0096] 本发明的聚乙烯醇树脂中的上述二烷基胺化合物及上述三烷基胺化合物的含量优选为0.00001重量%以上、更优选为0.0001重量%以上,优选为0.1重量%以下、更优选为0.05重量%以下。

[0097] 上述含量可以通过HPLC法、GC-MS法进行测定。

[0098] 作为制作本发明的聚乙烯醇树脂的方法,优选为具有如下工序的方法:聚合工序,添加具有特定的取代基的聚合引发剂,使乙烯基酯聚合而制作聚乙烯基酯;以及皂化工序,

添加皂化催化剂,将聚乙烯基酯皂化。

[0099] 另外,聚乙烯醇树脂的制造方法也是本发明之一,该制造方法具有:聚合工序,添加聚合引发剂,使乙烯基酯聚合而制作聚乙烯基酯;以及皂化工序,添加皂化催化剂,将聚乙烯基酯皂化而制作水溶性聚乙烯醇树脂,上述聚合引发剂具有选自磺基、烷基磺酰基、芳香族磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基及羟基中的至少1种。

[0100] 上述聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序。

[0101] 上述乙烯基酯没有特别限定,可举出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等,其中,优选为乙酸乙烯酯。

[0102] 上述聚乙烯基酯可以是在不对所得到的聚乙烯醇树脂的聚合度、皂化度造成影响的范围内使乙烯基系单体进行共聚而成的。

[0103] 作为上述乙烯基系单体,例如可举出:乙烯、丁二烯、1,3-丁二烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、异丁烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸、富马酸、衣康酸等的高级脂肪酸乙烯酯、烷基乙烯基醚、N-(2-二甲基氨基乙基)甲基丙烯酰胺类或其季铵化物、N-乙烯基咪唑、或其季铵化物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-正丁氧基甲基丙烯酰胺、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、丙烯腈、甲基丙烯酰胺衍生物、丙烯酰胺衍生物、偏氟乙烯、 α -甲基苯乙烯、N-烷基取代马来酰亚胺、茚烯、碳酸乙烯酯等。

[0104] 上述聚乙烯基酯的重均分子量优选为100万以上。

[0105] 通常,非常难以实现100万级的高聚合度化。聚合后的树脂的T_g高,因此,由于分子末端的运动性欠缺,与自由基的碰撞概率非常低,因此,通常难以得到重均分子量为100万以上的高分子量的聚乙烯基酯。

[0106] 通常,在乳液聚合中,在分散剂胶束中进行单体的聚合,但为了得到高分子量的树脂,必须形成巨大的胶束,因此,需要大量的分散剂,得到的树脂包含大量的分散剂作为异物,因此,树脂透明、树脂强度也低。在制作上述聚乙烯基酯的聚合工序中,不使用在通常的乳液聚合中使用的分散剂。使分散于水中的乙烯基酯单体以具有磺基、磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、羟基的水溶性自由基聚合引发剂为基点引发聚合,以低浓度进行分散聚合,使得各个单体区域(日文:モノマードメイン)不会碰撞、粘着(日文:合着)。

[0107] 由此,可得到各区域的大小均匀、粒径一致的聚合物。

[0108] 在上述聚合工序中,也能够合成粒子内的分子的生长同等、分子量非常高、重均分子量为400万以上的树脂。重均分子量变高的理由是因为:通过将具有磺基、磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基、羟基的水溶性自由基聚合引发剂以低浓度进行聚合,能够将脱氢等歧化反应最低限度化,因此,多个聚合物不易在区域内生长。

[0109] 作为上述聚合引发剂,可以使用具有选自磺基、磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基及羟基中的至少1种的水溶性自由基聚合引发剂。

[0110] 通过在使用上述聚合引发剂的聚合中,使用上述水溶性自由基聚合引发剂,从而可以不像通常的乳液聚合那样大量添加分散剂,而制作高分子量的聚乙烯基酯。

[0111] 作为上述水溶性自由基聚合引发剂,例如可举出:2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸盐水合物、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]等咪唑系偶氮化合物的酸混合物、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二

盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸等水溶性偶氮化合物、过硫酸钾(过氧二硫酸钾)、过硫酸铵(过氧二硫酸铵)、过硫酸钠(过氧二硫酸钠)等含氧酸类、过氧化氢、过乙酸、过甲酸、过丙酸等过氧化物等。

[0112] 其中,优选为咪唑系偶氮化合物的酸混合物、水溶性偶氮化合物、含氧酸类。另外,更优选为2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠。此外,从能够减少残渣的方面出发,进一步优选为过硫酸钾、过硫酸铵。

[0113] 另外,根据上述方法,能够制作具有规定范围的重均分子量的聚乙烯基酯,通过添加链转移剂、聚合终止剂,可以调整聚乙烯基酯的重均分子量。

[0114] 作为上述链转移剂、聚合终止剂,没有特别限定,可举出3-巯基-1-丙磺酸钠、巯基琥珀酸、巯基丙二醇、(烯丙基磺酰基)苯、2-巯基乙烷亚磺酸乙酯、3-巯基丙酰胺等。

[0115] 通过添加上述链转移剂、聚合终止剂,能够制作在主链的至少一个分子末端具有选自磺基、磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基及羟基中的至少1种、重均分子量为规定范围的聚乙烯基酯。

[0116] 这些水溶性自由基聚合引发剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0117] 相对于原料单体100重量份,上述水溶性自由基聚合引发剂的添加量优选设为0.03~0.2重量份、更优选设为0.05~0.15重量份。

[0118] 通过将上述添加量设为0.03重量份以上,能够充分地提高原料单体的反应率。通过将上述添加量设为0.2重量份以下,能够充分地提高聚乙烯基酯的分子量。

[0119] 另外,通过设为上述范围,能够使在分子末端(ω 位)具有选自磺基、磺酰基、亚磺酰基、咪唑啉基、羧基、酰胺基及羟基中的至少1种的聚乙烯基酯在水中以低浓度分散而得到均匀的粒径的树脂。

[0120] 此外,在通常的乳液聚合中,相对于原料单体100重量份,添加水溶性表面活性剂1重量份以上,但水溶性表面活性剂在将树脂片成形的情况下作为异物而起作用,因此,期望较少。然而,仅减少水溶性表面活性剂时,难以实现分子量高的树脂的聚合。通过将水溶性自由基聚合引发剂的添加量设为上述范围,从而即使几乎不添加乳化剂,聚合区域也能够在水中保持分散状态,制作具有非常高的分子量的聚乙烯基酯。

[0121] 另外,相对于水1000重量份,原料单体的添加量优选设为50~300重量份。

[0122] 通过设为上述范围,能够防止聚合过程中的凝聚、树脂对反应容器的附着。

[0123] 另外,相对于水1000重量份,原料单体的添加量更优选设为70~200重量份。

[0124] 通过设为上述范围,能够减少残留单体,均匀地进行聚合。

[0125] 作为上述使乙烯基酯单体在水中分散的方法,不需要高速旋转型混合器等。加入单体后,仅使叶片以100~250rpm进行旋转而使单体分散于水中即可。

[0126] 上述聚合工序中的反应温度优选为50℃以上,优选为70℃以下。

[0127] 作为乙烯基酯单体的乙酸乙烯酯的反应热高,因此,不太优选高温下的反应。通过设为50℃以上,使自由基充分地产生,能够充分地进行反应。另外,通过设为70℃以下,能够抑制污垢对反应容器的附着,防止聚合不良。

- [0128] 在上述聚合工序中,可以少量添加水溶性表面活性剂。
- [0129] 水溶性表面活性剂用作在乳液聚合时添加的分散剂,可举出上述的水溶性表面活性剂。
- [0130] 相对于原料单体100重量份,上述水溶性表面活性剂的添加量优选设为0~0.02重量份,更优选设为0.002~0.01重量份。
- [0131] 上述聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序,优选还具有:回收工序,对在上述水系乳液聚合浆料中添加了阳离子表面活性剂的浆料进行过滤,将聚乙烯基酯回收。
- [0132] 作为上述阳离子表面活性剂,可举出上述阳离子表面活性剂。
- [0133] 相对于原料单体100重量份,上述阳离子表面活性剂的添加量优选为 1×10^{-6} ~ 10000×10^{-6} 重量份。
- [0134] 通过设为上述范围,能够充分地吸附于得到的聚乙烯基酯,提高所得到的树脂的再溶解性。
- [0135] 上述水系乳液聚合浆料中的聚乙烯基酯的平均粒径优选为0.001 μm 以上,优选为50 μm 以下。
- [0136] 通过设为上述范围,能够进一步提高所得到的树脂的透明性。
- [0137] 上述平均粒径更优选为0.005 μm 以上、进一步优选为0.01 μm 以上、更进一步优选为0.1 μm 以上,更优选为30 μm 以下、进一步优选为10 μm 以下、更进一步优选为5 μm 以下、特别优选为1 μm 以下、尤其优选为0.8 μm 以下、最优选为0.5 μm 以下。
- [0138] 上述聚乙烯基酯的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)优选为1.0以上,优选为3.0以下。
- [0139] 通过设为上述范围,能够进一步提高所得到的树脂的透明性。
- [0140] 上述比更优选为1.5以上,更优选为2.0以下。
- [0141] 作为上述皂化工序,可举出:在通过上述聚合工序而得到的水系乳液聚合浆料直接添加皂化催化剂的方法、将在上述回收工序中回收的聚乙烯基酯皂化的方法等。
- [0142] 作为上述皂化催化剂,例如可举出:氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠、碳酸钠的碱催化剂、硫酸、磷酸、盐酸等酸催化剂,其中,从能够加快皂化速度、提高生产率的角度出发,优选碱催化剂,特别优选氢氧化钠。
- [0143] 另外,在直接添加于上述水系乳液聚合浆料的情况下,作为皂化催化剂,优选使用二烷基胺化合物、三烷基胺化合物等胺。
- [0144] 作为二烷基胺化合物,可举出具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物,作为三烷基胺化合物,可举出具有碳原子数1~10的烷基的三烷基胺化合物等。具体而言,例如可举出二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺、三丁胺等。
- [0145] 对于将在上述回收工序中回收的聚乙烯基酯皂化的方法而言,优选将聚乙烯基酯添加于有机溶剂中,进一步添加皂化催化剂。
- [0146] 作为上述方法中的皂化催化剂,例如可举出:氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠、碳酸钠等碱催化剂、硫酸、磷酸、盐酸等酸催化剂,其中,从能够加快皂化速度、提高生产率的角度出发,优选碱催化剂,特别优选为氢氧化钠。
- [0147] 皂化催化剂的使用量以相对于乙烯基酯共聚物的乙烯基酯单体单元的摩尔比计

而优选为0.002~0.50、更优选为0.003~0.30、特别优选为0.004~0.10。皂化催化剂可以在皂化反应的初期一并添加,或可以在皂化反应的初期添加一部分,并在皂化反应的过程中追加添加剩余部分。

[0148] 皂化反应优选以5~80℃、更优选以20~70℃的温度进行。皂化反应优选进行5分钟~10小时,更优选进行10分钟~5小时。皂化反应可以通过间歇法及连续法中的任意方式进行。在皂化反应结束后,可以根据需要而将残存的催化剂中和。作为可使用的中和剂,可举出乙酸、乳酸等有机酸、及乙酸甲酯等酯化合物等。

[0149] 皂化、中和后,可以根据需要而设置对上述PVA树脂进行清洗的工序。作为清洗液,可以使用以甲醇等低级醇作为主成分、还含有水和/或在皂化工序中生成的乙酸甲酯等酯的溶液。

[0150] 作为上述有机溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、叔丁醇、异丁醇、异丙醇、正丙醇、己醇、2-乙基己醇、苄基醇、乙二醇、丙二醇、甘油、二乙二醇等醇类、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯类、甲苯、二甲苯、环己烷、异辛烷、异戊烷等烃类、丙酮、甲乙酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等酮类、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、1,4-二噁烷等醚类、以及四氢呋喃、2-吡咯烷酮、NMP、DMF等。

[0151] 另外,聚乙烯醇树脂的制造方法也是本发明之一,其中,上述聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序,上述水系乳液聚合浆料中的聚乙烯基酯的平均粒径为0.01 μ m以上0.5 μ m以下,皂化工序是在水系乳液聚合浆料中直接添加皂化催化剂而将聚乙烯基酯皂化的工序,上述皂化催化剂为选自具有碳原子数1~10的烷基的二烷基胺化合物及具有碳原子数1~10的烷基的三烷基胺化合物中的至少1种。

[0152] 此外,聚乙烯醇树脂的制造方法也是本发明之一,其中,上述聚合工序是在含有乙烯基酯及水的单体水溶液中添加聚合引发剂而制作包含聚乙烯基酯的水系乳液聚合浆料的工序,上述制造方法还具有对在上述水系乳液聚合浆料中添加了阳离子表面活性剂的浆料进行过滤的回收工序,将聚乙烯基酯回收,皂化工序将在上述回收工序中回收的聚乙烯基酯皂化。

[0153] 上述聚乙烯醇树脂为超高分子量,因此,可优选地用于膜用途等。

[0154] 在使用上述聚乙烯醇树脂制作包装用膜、拉伸加工用膜的情况下,能够有效地提高阻气性,另外,能够制成均匀的膜。

[0155] 上述膜含有上述聚乙烯醇树脂。

[0156] 另外,上述膜可以根据需要而包含表面张力调整剂、消泡剂、表面活性剂、防腐剂、甘油、聚乙二醇等水溶性增塑剂等。

[0157] 另外,上述膜可以为层叠于支撑构件上的层叠膜。

[0158] 上述支撑构件的材料没有特别限定,例如可举出聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸类树脂等。作为上述聚烯烃系树脂,可举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙醇共聚物等。作为上述聚酯系树脂,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等。上述支撑构件的材料优选不为聚乙烯醇树脂。

[0159] 上述膜可以在表面吸附有二色性色素。通过具有上述构成,能够适合用作偏振板的偏振层。

[0160] 作为上述二色性色素,例如除了碘以外,还可以举出偶氮系染料、蒽醌系染料、四嗪系染料等二色性染料等。从偏振板的光学特性及耐久性的观点考虑,优选为偶氮系染料。

[0161] 作为上述偶氮系染料,例如可举出:C.I.Direct Yellow 12、C.I.Direct Yellow 28、C.I.Direct Yellow 44、C.I.Direct Yellow 142、C.I.Direct Orange 26、C.I.Direct Orange 39、C.I.Direct Orange 71、C.I.Direct Orange 107、C.I.Direct Red 2、C.I.Direct Red 31、C.I.Direct Red 79、C.I.Direct Red 81、C.I.Direct Red 117、C.I.Direct Red 247、C.I.Direct Green 80、C.I.Direct Green 59、C.I.Direct Blue 71、C.I.Direct Blue 78、C.I.Direct Blue 168、C.I.Direct Blue 202、C.I.Direct Violet 9、C.I.Direct Violet 51、C.I.Direct Brown 106、C.I.Direct Brown 223等。

[0162] 上述染料可以使用通过公知的方法而制造的染料。作为制造方法,例如可举出:日本特开平3-12606号公报中记载的方法、日本特开昭59-145255号公报中记载的方法等。

[0163] 上述膜的厚度优选为30 μm 以下、更优选为20 μm 以下、进一步优选为15 μm 以下、特别优选为10 μm 以下。

[0164] 为上述范围时,能够进一步提高阻气性。另外,能够进一步提高透明性。此外,能够缩短制造时的干燥时间,提高生产率。

[0165] 上述膜的厚度的下限没有特别限定,例如为1 μm 以上。

[0166] 为了得到厚度为30 μm 以下的包装用膜、拉伸加工用膜而适合使用上述聚乙烯醇树脂,特别是为了得到厚度为20 μm 以下的包装用膜、拉伸加工用膜而适合使用上述聚乙烯醇树脂。通常,厚度为30 μm 以下的薄的包装用膜、拉伸加工用膜容易因气泡、液滴而引起拉伸时的膜的断裂。与此相对,通过使用上述聚乙烯醇树脂,即使在得到厚度为30 μm 以下的包装用膜、拉伸加工用膜的情况下,也能够充分地抑制在膜中包含气泡、液滴的情形,防止拉伸时的膜的断裂。

[0167] 另外,在使用上述膜作为偏振板的偏振层的情况下,上述偏振板中的偏振层的厚度可以根据使用偏振板的LCD的目的、用途而适当设定,一般为5 μm 以上且80 μm 以下。

[0168] 在上述偏振板中,经拉伸、染色的包含聚乙烯醇树脂的偏振层对于热、水分是脆弱的,因此,优选在表面设置保护层。

[0169] 上述保护层的材料没有特别限定,例如可举出三乙酰纤维素等纤维素系树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂、环烯烃聚合物等环状聚烯烃系树脂、丙烯酸类树脂等。

[0170] 上述使用聚乙烯醇树脂将膜成形的的方法没有特别限定,例如可以利用涂敷聚乙烯醇树脂水溶液并进行干燥的方法等。

[0171] 作为涂敷的方法,可举出溶液流延法(铸造法)、辊涂法、旋涂法、丝网涂布法、喷注式涂布法、浸涂法、喷雾法等。作为上述辊涂法,可举出线棒涂布法、反向涂布法、凹版涂布法等。

[0172] 另外,作为干燥的方法,可举出自然干燥的方法、以聚乙烯醇树脂的玻璃化转变温度以下的温度进行加热干燥的方法等。

[0173] 上述聚乙烯醇树脂水溶液的组成没有特别限定,可以根据需要而添加表面张力调整剂、消泡剂、表面活性剂、防腐剂、甘油、聚乙二醇等水溶性增塑剂等。

[0174] 另外,上述膜可以以层叠于支撑构件上的状态提供。

[0175] 上述支撑构件优选能够在涂敷聚乙烯醇树脂水溶液时将聚乙烯醇树脂水溶液保

持于表面,并且能够支撑所得到的聚乙烯醇树脂膜。

[0176] 上述支撑构件的材料没有特别限定,例如可举出聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸类树脂等。作为上述聚烯烃系树脂,可举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物等。作为上述聚酯系树脂,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等。上述支撑构件的材料优选不为聚乙烯醇树脂。

[0177] 上述膜可以适合用作农药等的药剂包装用的水溶性包装用膜等包装用膜、拉伸加工用膜等。

[0178] 另外,通过在对上述膜进行拉伸后进行染色,能够制作偏振板。

[0179] 作为对上述膜进行染色的方法,例如可举出:将膜沿着单轴方向进行拉伸并使碘等二色性色素吸附取向的方法等。

[0180] 在上述偏振板中,偏振层优选为将上述膜沿着单轴方向拉伸2~8倍左右并使二色性色素吸附取向而得到的偏振膜。

[0181] 通过在酸催化剂存在下在上述聚乙烯醇树脂中添加醛类而使缩醛化反应进行,能够得到聚乙烯醇缩醛树脂。

[0182] 另外,聚乙烯醇缩醛树脂也是本发明之一,该聚乙烯醇缩醛树脂为本发明的聚乙烯醇树脂的缩醛化物。

[0183] 上述聚乙烯醇缩醛树脂的聚合度优选为10000以上,优选为40000以下。

[0184] 通过设为上述范围,能够充分地提高涂敷浆料组合物而得到的涂膜的强度。

[0185] 上述聚合度更优选为15000以上,更优选为25000以下。

[0186] 通过制成这样的聚乙烯醇缩醛树脂,可以得到具有前所未有的高强度的聚乙烯醇缩醛树脂,能够进一步提高夹层玻璃的强度,或者生产更薄的陶瓷片。

[0187] 上述聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度优选为50摩尔%以上,优选为80摩尔%以下。

[0188] 通过设为上述范围,能够充分地提高在溶剂中的溶解性。另外,可充分地提高与增塑剂的相容性,容易将聚乙烯醇缩醛树脂成形。

[0189] 上述缩醛化度更优选为60摩尔%以上,更优选为75摩尔%以下。

[0190] 上述聚乙烯醇缩醛树脂的羟基量优选为16摩尔%以上,优选为50摩尔%以下。

[0191] 通过设为上述范围,在陶瓷分散片的制作时,无机粉的分散性变得良好,另外,能够提高与增塑剂的相容性。

[0192] 上述羟基量更优选为20摩尔%以上,更优选为33摩尔%以下。

[0193] 另外,聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法也是本发明之一,上述制造方法在通过上述聚乙烯醇树脂的制造方法而得到的聚乙烯醇树脂中添加醛,将聚乙烯醇树脂缩醛化。

[0194] 本发明的聚乙烯醇树脂为超高分子量,另外,强韧性、透明性优异,通过进行缩醛化,能够制成超高分子量、且强韧性、透明性优异的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0195] 上述缩醛化可以利用公知的方法,优选在水溶剂中、水和与水具有相容性的有机溶剂的混合溶剂中、或有机溶剂中进行。

[0196] 作为上述与水具有相容性的有机溶剂,例如可使用醇系有机溶剂。

[0197] 作为上述有机溶剂,例如可举出:醇系有机溶剂、芳香族有机溶剂、脂肪族酯系溶剂、酮系溶剂、低级烷烃系溶剂、醚系溶剂、酰胺系溶剂、胺系溶剂等。

[0198] 作为上述醇系有机溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇

等。

[0199] 作为上述芳香族有机溶剂,例如可举出:二甲苯、甲苯、乙苯、苯甲酸甲酯等。

[0200] 作为上述脂肪族酯系溶剂,例如可举出:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等。

[0201] 作为上述酮系溶剂,例如可举出:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、二苯甲酮、苯乙酮等。

[0202] 作为上述低级烷烃系溶剂,可举出:己烷、戊烷、辛烷、环己烷、癸烷等。

[0203] 作为上述醚系溶剂,可举出:二乙醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二乙醚等。

[0204] 作为上述酰胺系溶剂,可举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酰苯胺等。

[0205] 作为上述胺系溶剂,可举出:氨、三甲胺、三乙胺、正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶等。

[0206] 它们可以单独使用,也可以将2种以上溶剂混合而使用。这些当中,从在树脂中的溶解性及纯化时的简易性的观点考虑,特别优选为乙醇、正丙醇、异丙醇、四氢呋喃。

[0207] 上述缩醛化优选在酸催化剂的存在下进行。

[0208] 上述酸催化剂没有特别限定,可举出:硫酸、盐酸、硝酸、磷酸等无机酸、甲酸、乙酸、丙酸等羧酸、甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸等磺酸。这些酸催化剂可以单独使用,也可以将2种以上化合物组合使用。其中,优选盐酸、硝酸、硫酸,特别优选盐酸。

[0209] 作为用于上述缩醛化的醛,可举出具有碳原子数1~10的链状脂肪族基团、环状脂肪族基团或芳香族基团的醛。作为这些醛,可使用现有公知的醛。用于上述缩醛化反应的醛没有特别限定,例如可举出脂肪族醛、芳香族醛等。

[0210] 作为上述脂肪族醛,可举出:甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛、正戊醛、正己醛、2-乙基丁醛、2-乙基己醛、正庚醛、正辛醛、正壬醛、正癸醛、戊醛等。

[0211] 作为上述芳香族醛,可举出:苯甲醛、肉桂醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、苯基乙醛、 β -苯基丙醛等。

[0212] 这些醛可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为醛,其中,优选缩醛化反应性优异、能够给生成的树脂带来充分的内部增塑效果、结果是能够赋予良好的柔软性的甲醛、乙醛、丁醛、2-乙基己醛、正壬醛。另外,从得到耐冲击性及与金属的粘接性特别优异的粘接剂组合物的角度出发,更优选甲醛、乙醛、丁醛。

[0213] 作为上述醛的添加量,可以根据作为目标的聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度而适当设定。特别是相对于聚乙烯醇树脂100摩尔%,优选设为50摩尔%以上且95摩尔%以下、更优选设为55摩尔%以上且90摩尔%以下时,缩醛化反应以良好的效率进行,未反应的醛也容易除去,因而优选。

[0214] 另外,反应后的保持时间也取决于其他条件,优选为1.5小时以上、更优选为2小时以上。通过设为上述保持时间,能够使缩醛化反应充分地进行。

[0215] 反应后的保持温度优选为15℃以上、更优选为20℃以上。通过设为上述保持温度,能够使缩醛化反应充分地进行。

[0216] 上述聚乙烯醇缩醛树脂的强韧性、透明性优异,可用于发挥其特性的用途。

[0217] 例如,上述聚乙烯醇缩醛树脂可以用于夹层玻璃用中间膜用途。另外,包含上述聚乙烯醇缩醛树脂的夹层玻璃用中间膜也是本发明之一。

[0218] 上述夹层玻璃用中间膜可以通过利用挤出机将上述聚乙烯醇缩醛树脂和增塑剂形成为片状而得到。

[0219] 另外,通过用两片玻璃板夹入上述夹层玻璃用中间膜并进行热压,可以得到夹层玻璃。

[0220] 上述聚乙烯醇缩醛树脂的强韧性、透明性优异,因此,在为了对夹层玻璃赋予特性而制成具有其他树脂层的中间膜的情况下,也能够具有充分的强度。另外,能够制成更薄的夹层玻璃。

[0221] 此外,上述聚乙烯醇缩醛树脂可以适合用于层叠陶瓷电容器制造用粘合剂、涂料用粘合剂、二次电池用粘合剂等粘合剂组合物。

[0222] 例如,将多个层叠陶瓷电容器搭载于智能电话等电子机器,需要小型化,通过使用上述聚乙烯醇缩醛树脂,能够得到强度更高的陶瓷片。

[0223] 另外,在层叠陶瓷电容器中,粘合剂被热分解,烧成残渣多时,电容器的可靠性降低。通过使用上述聚乙烯醇缩醛树脂,能够减少粘合剂的添加量,减少烧成残渣。

[0224] 发明效果

[0225] 根据本发明,可以提供通过进行缩醛化而得到具有高的强度及透明性的树脂膜的超高分子量的聚乙烯醇树脂。另外,可以提供聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂的制造方法及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法。

具体实施方式

[0226] 以下,举出实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明不仅限于这些实施例。

[0227] (实施例1)

[0228] (聚乙酸乙烯酯树脂(PVAc)的制作)

[0229] (聚合工序)

[0230] 准备具备搅拌机、冷凝器、温度计、热水浴及氮气导入口的2L可分离式烧瓶,在2L可分离式烧瓶中投入水900重量份、作为单体的乙酸乙烯酯(VAc)100重量份。然后,通过搅拌叶片在150rpm的条件下进行搅拌,使单体分散于水中而得到单体混合液。

[0231] 通过使用氮气对所得到的单体混合液进行20分钟的鼓泡,从而将溶解氧除去后,用氮气对可分离式烧瓶体系内进行置换,一边搅拌一边升温至热水浴达到60℃。另外,相对于水20重量份,溶解作为水溶性表面活性剂的十二烷基磺酸铵(DSA、在25℃的水中的溶解度10g/100g)0.03重量份、作为聚合引发剂的过硫酸铵(APS)0.12重量份而制备聚合引发剂溶液。在单体混合液中添加聚合引发剂溶液,开始聚合,从聚合开始起经12小时后,冷却至室温,结束聚合,得到包含在主链的一个分子末端具有磺基的聚乙酸乙烯酯树脂(PVAc)的水溶液(聚合浆料)。

[0232] 将得到的水溶液2g用150℃烘箱干燥,对树脂固体成分进行评价,结果确认了水溶液中的树脂固体成分浓度为10重量%,使用的单体全部进行了反应。

[0233] 通过Zetasizer对聚合浆料进行评价,结果聚乙酸乙烯酯树脂的平均粒径为0.2 μ m,粒径的CV值为4%。

[0234] (回收工序)

[0235] 在得到的包含聚乙酸乙烯酯树脂的水溶液中进一步添加作为阳离子表面活性剂的正辛基溴化铵(TOAB、在25℃的水中的溶解度0.005g/100g、东京化成工业公司制)0.01重量份,得到树脂水溶液。

[0236] 使用滤布对所得到的树脂水溶液进行脱水,用设定为27℃的真空干燥机干燥18小时,将聚乙酸乙烯酯树脂回收。

[0237] 对于得到的聚乙酸乙烯酯树脂,使用LF-804(SHOKO公司制)作为柱,通过凝胶渗透色谱对基于聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)进行测定,结果Mw为180万,Mn为90万。

[0238] (聚乙烯醇树脂(PVA)的制作)

[0239] 将所得到的聚乙酸乙烯酯树脂以浓度成为6重量%的方式添加于作为溶剂的甲醇(MeOH)中,在该甲醇溶液中,以使作为对于树脂的皂化催化剂的氢氧化钠(NaOH)的添加量成为0.05摩尔/树脂1摩尔的方式添加氢氧化钠的甲醇溶液,在40℃下进行皂化。然后,进行利用乙酸乙酯的清洗、真空烘箱中的干燥,得到聚乙烯醇树脂(PVA)。

[0240] 基于JIS K6726进行测定,结果皂化度为87.7摩尔%。

[0241] 另外,通过目视对浊点进行测定,结果浊点为90℃以上。

[0242] 此外,通过过滤法测定在水中以4重量%的浓度添加时的未溶解成分的比例,结果未溶解成分的比例为0重量%。未溶解成分的比例具体通过以下的方法进行测定。首先,将4重量%的浓度的树脂水溶液静置12小时以上,升温至80℃,然后通过放置而降温至常温。然后,使用金属网(网眼#100目),将水与吸收水而溶胀的树脂分离,在60℃的条件下将分离后的树脂干燥3小时,测定包含干燥后的金属网的树脂的重量,使用下述式计算出未溶解成分的比例。

[0243] 未溶解成分的比例(重量%) = $100 \times (W1 - W2) / W0$

[0244] (W0:初始树脂重量,W1:包含干燥后的金属网的树脂重量,W2:金属网的初始重量)

[0245] 另外,通过GPC同样地测定重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn),结果Mw为180万,Mn为90万。

[0246] GPC分析使用昭和电工公司制Shodex KF-807作为分离柱。对样品进行0.01~0.05wt% THF稀释并进行评价。基于使用GL Science公司制高分子量标准聚苯乙烯EasiVial PS-H作为标准物质而制作的校准曲线,计算出重均分子量(Mw)以及数均分子量(Mn)。

[0247] (聚乙烯醇缩醛树脂(PVB)的制作)

[0248] 在纯水2890重量份中添加所得到的聚乙烯醇树脂275重量份,进行加热溶解。将反应体系调节至12℃,添加35重量%的盐酸催化剂201重量份和正丁醛148重量份,一边保持该温度一边使反应物析出。

[0249] 然后,将反应体系设为45℃,保持3小时,使反应完成,用过量的水进行清洗,将未反应的正丁醛冲洗,将盐酸催化剂中和,经过水洗及干燥,得到白色粉末状的聚乙烯醇缩醛树脂(PVB)。

[0250] 对于得到的聚乙烯醇缩醛树脂,使用LF-804(SHOKO公司制)作为柱,利用凝胶渗透色谱对基于聚苯乙烯换算的重均分子量进行测定,结果重均分子量为182万。

[0251] (实施例2~10)

[0252] 以成为如表1所示的种类及配合的方式添加水溶性表面活性剂及聚合引发剂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇树脂。

[0253] 以成为如表3所示的配合的方式添加正丁醛,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇缩醛树脂。

[0254] 需要说明的是,作为水溶性表面活性剂、聚合引发剂,使用以下的水溶性表面活性剂、聚合引发剂。

[0255] <水溶性表面活性剂>

[0256] 对甲苯磺酸铵,在25℃的水中的溶解度为63g/100g

[0257] <聚合引发剂>

[0258] VA-057:2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物(富士胶片和光纯药公司制)

[0259] 过氧二硫酸四甲基铵

[0260] 对甲苯磺酸过氧化物

[0261] 过氧二亚磺酸

[0262] VA-61:2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]

[0263] V-50:2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐(富士胶片和光纯药公司制)

[0264] VA-086:2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺](富士胶片和光纯药公司制)

[0265] (实施例11~16)

[0266] 以成为如表1所示的配合的方式添加乙酸乙烯酯、水、水溶性表面活性剂、聚合引发剂,未进行回收工序,除此以外,与实施例1同样地得到包含聚乙酸乙烯酯树脂(PVAc)的水溶液(聚合浆料)。

[0267] 在得到的聚合浆料中添加表2所示的化合物作为皂化催化剂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇树脂。

[0268] 使用所得到的聚乙烯醇树脂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇缩醛树脂。

[0269] 需要说明的是,作为皂化催化剂,使用以下的皂化催化剂。

[0270] <皂化催化剂>

[0271] 二烷基胺化合物:二乙胺

[0272] 三烷基胺化合物:三乙胺:在25℃的水中的溶解度8g/100g

[0273] 三丁胺:在25℃的水中的溶解度0.3g/100g

[0274] (实施例17~23)

[0275] 以成为如表1所示的配合的方式添加乙酸乙烯酯、水、水溶性表面活性剂、聚合引发剂、阳离子表面活性剂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙酸乙烯酯树脂。

[0276] 如表2所示,变更溶剂的种类、皂化催化剂的配合量,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇树脂。

[0277] 使用所得到的聚乙烯醇树脂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇缩醛树脂。

[0278] 需要说明的是,作为阳离子表面活性剂,使用以下的阳离子表面活性剂。

[0279] <阳离子表面活性剂>

[0280] 硬脂酸二甲基氨基丙基酰胺:在25℃的水中的溶解度1mg/100g

[0281] (比较例1)

[0282] 准备具备搅拌机、冷凝器、温度计、热水浴及氮气导入口的2L可分离式烧瓶。添加离子交换水300重量份、作为表面活性剂的Nonipol 400(三洋化成工业公司制)12重量份、硫酸铁(II)七水合物0.05重量份及甲醛次硫酸钠0.5重量份,一边搅拌一边溶解。在氮气气流下,添加在60℃下经脱气的乙酸乙烯酯300重量份和甲醇100重量份,在室温下搅拌30分钟。然后,在氮气气氛下,将混合液冷却至20℃,以12份/hr均匀且连续地滴加用另行脱气后的离子交换水进行调整后的0.03%的双氧水,由此开始聚合。2小时后聚合率达到48%时,停止双氧水的添加,添加氢醌1.0份,停止聚合,得到包含聚乙酸乙烯酯树脂的水溶液(聚合浆料)。

[0283] 通过Zetasizer对聚合浆料进行评价,结果聚乙酸乙烯酯树脂的平均粒径为0.2 μ m,CV值为20%。

[0284] 对所得到的聚合浆料进行喷雾干燥,得到聚乙酸乙烯酯树脂组合物。

[0285] 将所得到的聚乙酸乙烯酯树脂溶解于丙酮、甲醇。另外,所得到的聚乙酸乙烯酯树脂的分子量为100万。

[0286] 使用所得到的聚乙酸乙烯酯树脂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂。

[0287] (比较例2)

[0288] 准备具备搅拌机、冷凝器、温度计、热水浴及氮气导入口的2L可分离式烧瓶。在2L可分离式烧瓶中投入水900重量份、作为单体的乙酸乙烯酯100重量份。然后,添加作为聚合引发剂的偶氮双异丁腈(AIBN)2.0重量份,添加作为乳化剂的十二烷基磺酸钠12重量份,使用均化器使反应体系乳化。

[0289] 通过使用氮气对乳化后的单体混合液进行20分钟的鼓泡,从而将溶解氧除去后,用氮气对可分离式烧瓶内进行置换,一边搅拌一边升温至热水浴达到60℃,开始聚合。然后,从聚合开始起经12小时后,冷却至室温,使聚合结束,得到包含在主链的一个分子末端具有异丁腈基的聚乙酸乙烯酯树脂的水溶液(聚合浆料)。

[0290] 用150℃烘箱使得到的水溶液2g干燥,对树脂固体成分进行评价,结果水溶液中的树脂固体成分浓度为3重量%,确认了所使用的单体的一部分进行了反应。

[0291] 通过Zetasizer对聚合浆料进行评价,结果聚乙酸乙烯酯树脂的平均粒径为10 μ m,CV值为40%。

[0292] 使用滤布对所得到的聚合浆料进行脱水,在设定为27℃的真空干燥机中干燥18小时,得到聚乙酸乙烯酯树脂。

[0293] 将所得到的聚乙酸乙烯酯树脂溶解于丙酮、甲醇。所得到的聚乙酸乙烯酯树脂的分子量为15万。

[0294] 使用所得到的聚乙酸乙烯酯树脂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇树脂。

[0295] 使用所得到的聚乙烯醇树脂、将聚乙烯醇树脂、水、醛的添加量如表3所示地设定,

除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇缩醛树脂。

[0296] (比较例3~5)

[0297] 将水溶性表面活性剂的种类及添加量如表1所示地设定,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙酸乙烯酯树脂。

[0298] 将溶剂的种类及皂化催化剂的添加量如表2所示地设定,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇树脂。

[0299] 使用所得到的聚乙烯醇树脂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇缩醛树脂。

[0300] 需要说明的是,作为水溶性表面活性剂,使用以下的水溶性表面活性剂。

[0301] <水溶性表面活性剂>

[0302] 聚羧酸:DEMOL P(花王公司)

[0303] (比较例6)

[0304] 准备具备搅拌机、冷凝器、温度计、热水浴及氮气导入口的2L可分离式烧瓶。在2L可分离式烧瓶中投入水700重量份、作为单体的乙酸乙烯酯100重量份。然后,添加作为乳化剂的十二烷基磺酸钠2.3重量份,使用均化器使反应体系乳化。

[0305] 将作为聚合引发剂的过硫酸铵(APS)1.2重量份溶解于水200重量份而制备聚合引发剂溶液。通过使用氮气对经乳化的单体混合液进行20分钟的鼓泡,从而将溶解氧除去后,用氮气对可分离式烧瓶内进行置换,一边搅拌一边升温至热水浴达到60℃,滴加聚合引发剂溶液,开始聚合。然后,从聚合起经12小时后,冷却至室温,使聚合结束,得到包含在主链的一个分子末端具有磺酸基的聚乙酸乙烯酯树脂的水溶液(聚合浆料)。

[0306] 将所得到的水溶液2g用150℃烘箱干燥,对树脂固体成分进行评价,结果水溶液中的树脂固体成分浓度为3重量%,确认了所使用的单体的一部分进行了反应。

[0307] 通过Zetasizer对聚合浆料进行评价,结果聚乙酸乙烯酯树脂的平均粒径为0.2 μ m,CV值为20%。

[0308] 使用滤布对所得到的聚合浆料进行脱水,用设定为27℃的真空干燥机干燥18小时,得到聚乙酸乙烯酯树脂。

[0309] 将所得到的聚乙酸乙烯酯树脂溶解于丙酮、甲醇。所得到的聚乙酸乙烯酯树脂的分子量为90万。

[0310] 使用得到的聚乙酸乙烯酯树脂,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇树脂。

[0311] 使用得到的聚乙烯醇树脂,将聚乙烯醇树脂、水、醛的添加量如表3所示地进行设定,除此以外,与实施例1同样地得到聚乙烯醇缩醛树脂。

[0312] (评价)

[0313] (聚乙烯醇树脂的测定)

[0314] 对于得到的聚乙烯醇树脂,使用热重量质量分析装置(TG-MS装置、Netzsch公司制),基于由水溶性表面活性剂的燃烧引起的400~600℃的分解气体量和由聚乙烯醇树脂本身的分解引起的200~300℃的分解气体量,计算出水溶性表面活性剂的含量。

[0315] 另外,通过GC-MS计算出阳离子表面活性剂的含量、二烷基胺化合物、三烷基胺化合物的含量。

[0316] (PVA膜)

[0317] 相对于水190重量份,添加所得到的聚乙烯醇树脂10重量份、作为增塑剂的甘油40重量份、作为消泡剂的聚醚硅酮(信越化学工业公司制KF-642)0.4重量份,制作聚乙烯醇树脂水溶液。将所得到的水溶液涂敷于脱模PET膜上,形成液态被膜,使液态被膜流延至加热到80℃的镀铬转鼓上,干燥3分钟,得到40 μ m的PVA膜。

[0318] 将得到的PVA膜在23℃、50%RH的环境下放置24小时后,将膜裁切成100mm $\times$ 15mm的尺寸,制作测定用样品(PVA膜)。对于所得到的测定用样品,基于JIS K7113在温度23℃、湿度50%及剥离速度100mm/分钟的条件下进行拉伸试验,测定断裂强度(kgf/mm²)、断裂伸长率(%)。

[0319] (PVB树脂片)

[0320] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂10重量份添加于乙醇/甲苯混合溶剂(重量比1:1)90重量份中,进行搅拌溶解,得到树脂片用组合物。

[0321] 通过使用涂布器以使干燥后的厚度成为20 μ m的方式将所得到的树脂片用组合物涂敷于经脱模处理的PET膜上,进行加热干燥,从而制作测定用样品(树脂片)。

[0322] 对于得到的测定用样品,通过基于JIS K7113的方法,使用AUTOGRAPH(AGS-J、岛津制作所公司制)在拉伸速度20mm/分钟的条件下进行伸展,对断裂应力进行测定,按照以下的基准对强度进行评价。

[0323] ○:断裂应力为100MPa以上

[0324] ×:断裂应力小于100MPa

[0325] (夹层玻璃用中间膜)

[0326] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂100重量份与作为增塑剂的三乙二醇-二-2-乙基丁酸酯40重量份混合,利用混合辊将其充分的进行熔融混炼后,利用压制成型机在150℃的条件下进行30分钟的压制成型,得到厚度0.3mm的树脂(夹层玻璃用中间膜)。

[0327] 用两片透明的浮法玻璃(纵30cm $\times$ 横30cm $\times$ 厚度3mm)夹入所得到的树脂膜,将其放入橡胶袋内,在20torr的真空度下进行了20分钟的脱气后,转移至90℃的烘箱,一边保持30分钟一边进行真空压制,由此得到夹层玻璃。

[0328] 对于得到的夹层玻璃,基于JIS R3205确认透明度。另外,基于JIS R3205确认落球冲击剥离特性,测定在落球试验中产生可目视到的裂纹的高度,按照以下的基准对强度进行评价。

[0329] ○:6.0m以上

[0330] ×:小于6.0m

[0331]

[表1]

	聚合工序				聚合引发剂			回收工序		PVAc				
	VAc 重量份	水 重量份	水性表面活性剂		种类	重量份	末端基	种类	重量份	平均粒径 μm	CV值 %	Mw 万	Mn 万	Mw/Mn
			种类	重量份										
实施例1	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	4	180	90	2
实施例2	100	900	DSA	0.03	VA-057	0.12	2-羧基乙基磷基 (羧基)	TOAB	0.01	0.5	6	260	100	2.6
实施例3	100	900	DSA	0.03	过氧二硫酸四甲基铵	0.12	烷基磷酞基	TOAB	0.01	0.4	5	200	90	2.2
实施例4	100	900	DSA	0.03	对甲苯磺酸过氧化物	0.12	芳香族磷酞基	TOAB	0.01	0.7	6	380	160	2.4
实施例5	100	900	DSA	0.03	过氧二亚磺酸	0.12	亚磷酞基	TOAB	0.01	0.01	5	100	35	2.9
实施例6	100	900	DSA	0.03	VA-61	0.12	咪唑磷基	TOAB	0.01	0.2	5	200	110	1.8
实施例7	100	900	DSA	0.03	V-50	0.12	磷酞基	TOAB	0.01	0.01	4	270	90	3
实施例8	100	900	DSA	0.03	VA-086	0.12	羧基	TOAB	0.01	0.2	7	210	100	2.1
实施例9	100	900	对甲苯磺酸铵	0.03	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	4	200	100	2
实施例10	100	900	-	0	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	7	200	80	2.5
实施例11	10	990	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	无		0.005	4	100	50	2
实施例12	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基							
实施例13	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基							
实施例14	100	900	DSA	0.03	APS	0.04	磷基	无		0.5	7	410	150	2.7
实施例15	100	900	DSA	0.03	APS	0.02	磷基							
实施例16	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基							
实施例17	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	硬脂酸二甲基 氨基丙基磷酞基	0.01	0.2	4	180	90	2
实施例18	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	TOAB	0.001	0.2	4	180	90	2
实施例19	200	900	-	0	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	15	180	52	3.5
实施例20	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	4	180	90	2
实施例21	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	4	180	90	2
实施例22	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	4	180	90	2
实施例23	100	900	DSA	0.03	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	0.2	4	180	90	2
比较例1	现有的方法(基于硫酸铁(II)与过氧化氢的氧化还原聚合)													
比较例2	100	900	DSA	12	AIBN	2	异丁腈基	无		0.2	20	100	20	5
比较例3	100	900	DSA	0.03	2,2'-偶氮双 (2-甲基丙腈)	0.12	丙腈	TOAB	0.01	20	50	15	3	5
比较例4	100	900	DSA	0.5	APS	0.12	磷基	TOAB	0.01	30	30	30	10	3
比较例5	100	900	羧酸	0.3	APS	0.4	磷基	TOAB	0.01	40	30	30	7	4.3
比较例6	100	700	DSA	2.3	APS	1.2	磷基	TOAB	0.01	0.2	20	90	30	3

[0332]

[表2]

	皂化工序				PVA								评价			
	PVAc 浓度 (重量%)	溶剂 种类	皂化催化剂		末端基	Mw		Mw/Mn	皂化度 摩尔%	熔点 ℃	水溶性 (未溶解成分 的比例)	水溶性 表面活性剂 重量%	阳离子 表面活性剂 重量%	二烷基胺/ 三烷基胺含量 重量%	PVA膜强度	
			种类	量比 摩尔/PVAc		万	Mn 万								断裂强度 kgf/mm ²	断裂伸长率 %
实施例1	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基	180	90	2	87.7	90℃以上	0	0.01	0.0002	0	9.4	400
实施例2	6	MeOH	NaOH	0.05	羧基	260	100	2.6	97	90℃以上	0	0.01	0.0002	0	10.4	460
实施例3	6	MeOH	NaOH	0.05	烷基磺酰基	200	90	2.2	81	45	0	0.01	0.0002	0	9.4	400
实施例4	6	MeOH	NaOH	0.05	芳香族磺酰基	380	160	2.4	95	90℃以上	0	0.02	0.0002	0	16.6	730
实施例5	6	MeOH	NaOH	0.05	亚磺酰基	100	35	2.9	93	90℃以上	0	0.01	0.0002	0	4	160
实施例6	6	MeOH	NaOH	0.05	噻唑啉基	200	110	1.8	79	43	0	0.01	0.0002	0	11.4	500
实施例7	6	MeOH	NaOH	0.05	酯基	270	90	3	77	38	0	0.01	0.0002	0	9.4	400
实施例8	6	MeOH	NaOH	0.05	羧基	210	100	2.1	90	90℃以上	0	0.01	0.0002	0	10.4	460
实施例9	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基	200	100	2	95	90℃以上	0	0.02	0.0002	0	10.4	460
实施例10	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基	200	80	2.5	95	90℃以上	0	0	0.0002	0	8.3	368
实施例11	6	—	二乙醇	0.05	磺基	100	50	2	72	36	0	0.01	0	0.002	5.2	230
实施例12	6	—	二乙醇	0.05	磺基	180	90	2	74	39	0	0.01	0	0.002	9.4	400
实施例13	6	—	三乙醇	0.05	磺基	180	90	2	74	39	0	0.01	0	0.002	9.4	400
实施例14	6	—	二乙醇	0.05	磺基	410	150	2.7	73	37	0	0.01	0	0.002	15.6	690
实施例15	6	—	二乙醇	0.05	磺基	440	120	3.7	75	40	0	0.02	0	0.002	12.5	550
实施例16	6	—	三乙醇	0.05	磺基	180	90	2	70	35	0	0.01	0	0.002	9.4	400
实施例17	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基	180	90	2	89	90℃以上	0	0.01	0.0002	0	9.4	400
实施例18	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基	180	90	2	92	90℃以上	0	0.01	0.0001	0	9.4	400
实施例19	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基	180	52	3.5	88	90℃以上	0	0	0.0002	0	5.4	240
实施例20	6	丙酮	NaOH	0.05	磺基	180	90	2	70	35	0	0.01	0.0002	0	9.4	400
实施例21	6	丙酮	NaOH	0.05	磺基	180	90	2	75	40	0	0.01	0.0002	0	9.4	400
实施例22	6	MeOH	NaOH	0.08	磺基	180	90	2	99	不溶于水	5	0.01	0.0002	0	9.4	400
实施例23	6	MeOH	NaOH	0.12	磺基	180	90	2	99.5	不溶于水	61	0.01	0.0002	0	9.4	400
比较例1	6	MeOH	NaOH	0.05	—	100	20	5	98.5	90℃以上	0	1.2	0	0	2	90
比较例2	6	MeOH	NaOH	0.05	异丁基酯基	15	2.4	6.3	97	90℃以上	0	4	0	0	0.2	11
比较例3	6	MeOH	NaOH	0.05	丙基酯基	15	3	3	97	90℃以上	0	0.01	0	0	0.3	14
比较例4	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基等	30	10	3	95	90℃以上	0	0.15	0	0	1	45
比较例5	6	丙酮	NaOH	0.03	磺基等	30	7	4.3	65	常温下白浊	30	0.2	0	0	0.7	30
比较例6	6	MeOH	NaOH	0.05	磺基等	90	30	3	88	90℃以上	0	0.01	0.0002	0	3	140

[0333]

[表3]

	缩醛化工序					评价			
	PVA 重量份	水 重量份	种类	重量份	PVB Mw(万)	PVB树脂片		夹层玻璃用中间膜	
						强度	判定	透明性	强度
实施例1	275	2890	正丁醛	148	182	124	○	良好	6.5
实施例2	314	2900	正丁醛	172	257	147	○	良好	7
实施例3	275	2890	正丁醛	148	212	131	○	良好	6.5
实施例4	275	2890	正丁醛	148	390	168	○	良好	7
实施例5	275	2890	正丁醛	148	108	109	○	良好	6
实施例6	275	2890	正丁醛	148	199	127	○	良好	6.5
实施例7	275	2890	正丁醛	148	267	149	○	良好	7
实施例8	275	2890	正丁醛	148	205	126	○	良好	6.5
实施例9	275	2890	正丁醛	148	209	129	○	良好	6.5
实施例10	275	2890	正丁醛	148	210	131	○	良好	6.5
实施例11	275	2890	正丁醛	148	105	106	○	稍带黄色	6
实施例12	275	2890	正丁醛	148	185	127	○	良好	6.5
实施例13	275	2890	正丁醛	148	184	124	○	良好	6.5
实施例14	275	2890	正丁醛	148	400	180	○	良好	7
实施例15	275	2890	正丁醛	148	420	181	○	黄色	7
实施例16	275	2890	正丁醛	148	178	120	○	稍带黄色	6.5
实施例17	275	2890	正丁醛	148	180	123	○	良好	6.5
实施例18	275	2890	正丁醛	148	180	123	○	稍有白油	6.5
实施例19	275	2890	正丁醛	148	182	124	○	良好	6.5
实施例20	275	2890	正丁醛	148	183	124	○	良好	6.5
实施例21	275	2890	正丁醛	148	182	124	○	良好	6.5
实施例22	275	2890	正丁醛	148	98	101	○	良好	6
实施例23	275	2890	正丁醛	148	95	100	○	良好	6
比较例1	275	2890	正丁醛	148	102	51	×	白油	2.5
比较例2	314	2900	正丁醛	172	16	38	×	白油	2
比较例3	275	2890	正丁醛	148	15	36	×	稍带黄色	2
比较例4	275	2890	正丁醛	148	31	44	×	白油	2
比较例5	275	2890	正丁醛	148	32	24	×	白油	1
比较例6	275	2890	正丁醛	148	84	96	×	良好	5

[0334] 产业上的可利用性

[0335] 根据本发明,能够提供通过进行缩醛化而得到具有高的强度及透明性的树脂膜的超高分子量的聚乙烯醇树脂。另外,能够提供聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇树脂的制造方法及聚乙烯醇缩醛树脂的制造方法。