



(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2022/270446**  
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2  
IntPatÜbkG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 003 265.0**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2022/024444**  
(86) PCT-Anmeldetag: **20.06.2022**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **29.12.2022**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **04.04.2024**

(51) Int Cl.: **C08F 116/06** (2006.01)

**C08F 8/12** (2006.01)  
**C08F 8/28** (2006.01)  
**C08F 4/32** (2006.01)  
**C08F 118/08** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**2021-104860**      **24.06.2021**      **JP**  
  
(71) Anmelder:  
**Sekisui Chemical Co., Ltd., Osaka-shi, JP**  
  
(74) Vertreter:  
**CBDL Patentanwälte GbR, 80538 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Yamauchi, Kenji, Koka-shi, Shiga, JP; Matsukubo,  
Tatsuya, Shunan-Shi, Yamaguchi, JP; Wakiya,  
Takeshi, Shimamotocho, Osaka, JP; Otsuka, Jo,  
Shunan-Shi, Yamaguchi, JP; Kaneko, Yumi,  
Shunan-Shi, Yamaguchi, JP; Uradokoro, Kanako,  
Shimamotocho, Osaka, JP**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Polyvinylalkoholharz, Polyvinylacetalharz, Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkoholharz und Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalharz**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung stellt ein Polyvinylalkoholharz mit ultrahohem Molekulargewicht bereit, das eine Harzfolie mit hoher Festigkeit und hoher Transparenz bereitstellen kann, wenn es acetalisiert wird. Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Polyvinylacetalharz, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes und ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes bereit. Bereitgestellt wird ein Polyvinylalkoholharz, das wenigstens eine, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, einer aromatischen Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolringgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist, an wenigstens einem molekularen Ende einer Hauptkette aufweist, die ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 1.000.000 oder mehr aufweist und ein wasserlösliches Tensid in einer Menge von 0,02 Gew.-% oder weniger enthält.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyvinylalkoholharz, ein Polyvinylacetalharz, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes und ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes.

## STAND DER TECHNIK

**[0002]** Polyvinylalkoholharz (im Folgenden als PVA bezeichnet), das durch Verseifung von Polyvinylacetat-harz (im Folgenden als PVAc bezeichnet) erhalten werden kann, ist farblos und transparent und weist zähe mechanische Eigenschaften auf und wird daher in zahlreichen Anwendungen verwendet. Polyvinylacetalharz (im Folgenden als PVB bezeichnet), das durch Acetalisierung von PVA erhalten werden kann, ist farblos und transparent und weist eine höhere mechanische Festigkeit auf als PVA und wird daher in Anwendungen wie Zwischenschichtfolien für Verbundglas für Windschutzscheiben von Automobilen verwendet.

**[0003]** Um die Zähigkeit von PVA und PVB noch weiter zu erhöhen, ist es notwendig, den Polymerisierungsgrad von PVAc als ein Rohmaterial zu erhöhen. Bei der Herstellung von PVA wird normalerweise PVAc verwendet, das durch Lösungspolymerisation gewonnen wird. Es ist jedoch schwierig, die Menge an Wärme zu steuern, die durch Lösungspolymerisation erzeugt wird, und die obere Grenze des Gewichtsmittels des Molekulargewichts des resultierenden Harzes beträgt etwa 700.000.

**[0004]** Was das mittlere Molekulargewicht von PVA betrifft, so werden die Molekulargewichtseigenschaften, die unter Verwendung der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  (auch als Grenzviskosität bezeichnet) bestimmt werden, oft anstatt des mittleren Molekulargewichts bewertet, das zum Beispiel durch GPC bestimmt wird.

**[0005]** Es ist bekannt, dass die Mark-Houwink-Gleichung eine Beziehung zwischen der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  und dem Molekulargewicht  $M$  herstellt. Mit anderen Worten wird das Molekulargewicht durch  $[\eta] = kM^a$  bewertet. In der Gleichung sind  $k$  und  $a$  Konstanten, die von dem Typ des Polymers, dem Typ des Lösungsmittels und der Messtemperatur abhängen und unabhängig vom Polymerisationsgrad des Polymers sind. Wenn der Typ des Polymers, der Typ des Lösungsmittels und die Messtemperatur bestimmt werden, können die Werte von  $k$  und  $a$  aus Experimenten bekannt sein. Das unter Verwendung der obigen Gleichung ermittelte Molekulargewicht wird als viskositätsmittleres Molekulargewicht bezeichnet. Das viskositätsmittlere Molekulargewicht ist der Wert zwischen den Werten des mittleren Molekulargewichts, die durch Osmometrie und das Lichtstreuungsverfahren bestimmt werden, d. h., der Wert zwischen dem Zahlenmittel des Molekulargewichts und dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts. Dies deshalb, da der Wert der Konstanten einen Zwischenwert zwischen 0,5 und 1 annimmt.

**[0006]** Patentdokument 1 stellt fest, dass PVA mit einem ultrahohen Polymerisationsgrad durch Verwendung einer Lösung erhalten werden kann, die eine Polyvinylesterpolymer-Emulsion mit einer Teilchengröße von 5  $\mu\text{m}$  oder weniger enthält, die mit einer vorbestimmten Menge Methanol gemischt wird.

**[0007]** Patentdokument 2 offenbart ein Verfahren zum Erhalt eines Polyvinylalkoholharzes mit einem hohen Polymerisationsgrad. Das Verfahren umfasst die Herstellung eines Polyvinylesterpolymers mit einem hohen Polymerisationsgrad mit einer Grenzviskosität von 2,3 dl/g oder höher unter Verwendung eines spezifischen Lösungsmittels mit einer vorbestimmten Zusammensetzung unter vorbestimmten Polymerisationstemperaturbedingungen und Verseifung des Polyvinylesterpolymers, um ein Polyvinylalkoholharz mit einem hohen Polymerisationsgrad zu erhalten.

**[0008]** Patentdokument 3 offenbart ein Verfahren zum Erhalt eines Polyvinylalkoholharzes mit einem hohen Polymerisationsgrad. Das Verfahren umfasst die Fotoemulsionspolymerisation eines Vinylestermonomers bei einer niedrigen Polymerisationstemperatur von  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  oder höher und  $10\text{ }^\circ\text{C}$  oder niedriger, um einen Polyvinylester mit einem hohen Polymerisationsgrad herzustellen, der eine Grenzviskosität von 1,5 dl/g oder höher aufweist, und die Verseifung des Polyvinylesters, um ein Polyvinylalkoholharz mit einem hohen Polymerisationsgrad herzustellen.

## LISTE DER ZITATE

## - Patentreliteratur

Patentdokument 1: JP 1945837 B

Patentdokument 2: JP 2534294 B

Patentdokument 3: JP 2599716 B

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

## - Technisches Problem

**[0009]** Diese Verfahren können ein Polyvinylalkoholharz mit einem hohen Polymerisationsgrad bereitstellen. Da die Reaktion jedoch bei einer extrem niedrigen Temperatur abläuft, ist für die Mizellenbildung bei der Emulsionspolymerisation die Zugabe einer großen Menge an Dispergiermittel erforderlich. Ein solches Dispergiermittel dient als Fremdstoff bei der Herstellung eines Polyvinylacetalharzes und verursacht eine Trübung der entstehenden Harzfolie.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, ein Polyvinylalkoholharz mit ultrahohem Molekulargewicht bereitzustellen, das eine Harzfolie mit hoher Festigkeit und hoher Transparenz bereitstellen kann, wenn es acetalisiert wird. Die vorliegende Erfindung zielt auch darauf ab, ein Polyvinylacetalharz, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes und ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes bereitzustellen.

## - Lösung des Problems

**[0011]** Die vorliegende Offenbarung (1) ist ein Polyvinylalkoholharz, das wenigstens eine, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, einer aromatischen Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolringgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist, an wenigstens einem molekularen Ende einer Hauptkette aufweist, die ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 1.000.000 oder mehr aufweist, und ein wasserlösliches Tensid in einer Menge von 0,02 Gew.-% oder weniger enthält.

**[0012]** Die vorliegende Offenbarung (2) ist das Polyvinylalkoholharz gemäß der vorliegenden Offenbarung (1), enthaltend 0,0000001 Gew.-% oder mehr eines kationischen Tensids.

**[0013]** Die vorliegende Offenbarung (3) ist das Polyvinylalkoholharz gemäß der vorliegenden Offenbarung (1) oder (2), wobei ein Verhältnis (Mw/Mn) des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (Mw) zu einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) 1,0 bis 3,0 beträgt.

**[0014]** Die vorliegende Offenbarung (4) ist das Polyvinylalkoholharz in beliebiger Kombination mit einer beliebigen der vorliegenden Offenbarungen (1) bis (3), wobei das Polyvinylalkoholharz einen Verseifungsgrad von 70 Mol-% oder mehr und 99 Mol-% oder weniger aufweist.

**[0015]** Die vorliegende Offenbarung (5) ist das Polyvinylalkoholharz in beliebiger Kombination mit einer beliebigen der vorliegenden Offenbarungen (1) bis (4), wobei das Polyvinylalkoholharz eine Trübungstemperatur von 30 °C oder höher aufweist.

**[0016]** Die vorliegende Offenbarung (6) ist das Polyvinylalkoholharz in beliebiger Kombination mit einer beliebigen der vorliegenden Offenbarungen (1) bis (5), wobei das Polyvinylalkoholharz wenigstens eine enthält, die aus der aus einer C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Dialkylaminverbindung und einer C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Trialkylaminverbindung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0017]** Die vorliegende Offenbarung (7) ist ein Polyvinylacetalharz, das ein acetalisiertes Produkt des Polyvinylalkoholharzes gemäß einer der vorliegenden Offenbarungen (1) bis (6) ist.

**[0018]** Die vorliegende Offenbarung (8) ist eine Zwischenschichtfolie für ein Verbundglas, enthaltend das Polyvinylacetalharz nach der vorliegenden Offenbarung (7).

**[0019]** Die vorliegende Offenbarung (9) ist eine Bindemittelzusammensetzung, enthaltend das Polyvinylacetalharz gemäß der vorliegenden Offenbarung (7).

**[0020]** Die vorliegende Offenbarung (10) ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes, das beinhaltet: einen Polymerisationsschritt des Polymerisierens eines Vinylesters mit Zugabe eines Polymerisationsinitiators, um einen Polyvinylester herzustellen; einen Verseifungsschritt des Verseifens des Polyvinylesters mit Zugabe eines Verseifungskatalysators, um ein wasserlösliches Polyvinylalkoholharz herzustellen, wobei der Polymerisationsinitiator wenigstens eine enthält, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, einer aromatischen Sulfonylgruppe, einer Sulfinogruppe, einer Imidazolringgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0021]** Die vorliegende Offenbarung (11) ist das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes gemäß der vorliegenden Offenbarung (10), wobei in dem Polymerisationsschritt ein wasserlösliches Tensid in einer Menge von 0,02 Gewichtsteilen oder weniger je 100 Gewichtsteile des Vinylesters zugegeben wird.

**[0022]** Die vorliegende Offenbarung (12) ist das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes gemäß der vorliegenden Offenbarung (10) oder (11), wobei der Polymerisationsschritt das Zugeben eines Polymerisationsinitiators zu einer einen Vinylester und Wasser enthaltenden wässrigen Monomerlösung beinhaltet, um eine einen Polyvinylester enthaltende wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlämmung herzustellen, wobei der Polyvinylester in der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlämmung eine mittlere Teilchengröße von 0,01  $\mu\text{m}$  oder mehr und 10  $\mu\text{m}$  oder weniger aufweist, und der Verseifungsschritt das direkte Zugeben eines Verseifungskatalysators zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlämmung beinhaltet, um den Polyvinylester zu verseifen, wobei der Verseifungskatalysator wenigstens einer ist, der aus der aus einer C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Dialkylaminverbindung und einer C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Trialkylaminverbindung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0023]** Die vorliegende Offenbarung (13) ist das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes gemäß der vorliegenden Offenbarung (10) oder (11), wobei der Polymerisationsschritt das Zugeben eines Polymerisationsinitiators zu einer einen Vinylester und Wasser enthaltenden wässrigen Monomerlösung beinhaltet, um eine einen Polyvinylester enthaltende wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlämmung herzustellen, und ferner einen Rückgewinnungsschritt des Filterns einer durch Zugeben eines kationischen Tensids zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlämmung hergestellten Aufschlämmung umfasst, um den Polyvinylester zurückzugewinnen, und der Verseifungsschritt das Verseifen des in dem Rückgewinnungsschritt zurückgewonnenen Polyvinylesters beinhaltet.

**[0024]** Die vorliegende Offenbarung (14) ist das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes gemäß einer der vorliegenden Offenbarungen (10) bis (13), wobei ein Verhältnis ( $M_w/M_n$ ) eines Gewichtsmittels des Molekulargewichts ( $M_w$ ) zu einem Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) des Polyvinylesters 1,0 bis 3,0 beträgt.

**[0025]** Die vorliegende Offenbarung (15) ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes, das das Acetalisieren des Polyvinylalkoholharzes, das durch das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes gemäß einer beliebigen der vorliegenden Offenbarungen (10) bis (14) mit Zugabe eines Aldehyds erhalten wurde, beinhaltet.

**[0026]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im Detail beschrieben.

**[0027]** Als Ergebnis intensiver Studien haben die vorliegenden Erfinder herausgefunden, dass ein Polyvinylalkoholharz mit ultrahohem Molekulargewicht, das einen spezifischen Substituenten an einem molekularen Ende aufweist und ein wasserlösliches Tensid in einer vorbestimmten Menge bezogen auf das Gewicht des gesamten Harzes enthält, einen Formgegenstand mit hervorragender Festigkeit und eine Harzfolie mit hervorragender Transparenz bereitstellen kann, wenn es acetalisiert wird. Somit wurde die vorliegende Erfindung erreicht.

**[0028]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung weist wenigstens eine, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, einer aromatischen Sulfonylgruppe, einer Sulfinogruppe, einer Imidazolringgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist, an wenigstens einem molekularen Ende einer Hauptkette auf.

**[0029]** Das Polyvinylalkoholharz, das den Substituenten enthält, weist eine zähe mechanische Festigkeit auf und wird zu einem Polyvinylacetalharz acetalisiert, das in der Lage ist, beim Formen einen Formgegenstand mit hoher Festigkeit und hervorragender Transparenz bereitzustellen.

**[0030]** Das Polyvinylalkoholharz weist die funktionelle Gruppe an wenigstens einem molekularen Ende der Hauptkette auf. Eine, die eine Carboxygruppe aufweist, kann zusätzlich zu der Carboxygruppe eine Carboxyalkylaminogruppe wie eine Carboxyethylaminogruppe oder eine Carboxyalkylamidogruppe wie eine Carboxyethylamidogruppe an einem molekularen Ende aufweisen.

**[0031]** Eine, die eine Hydroxygruppe aufweist, kann zusätzlich zu der Hydroxygruppe eine Hydroxyalkylaminogruppe wie eine Hydroxyethylaminogruppe oder eine Hydroxyalkylamidogruppe wie eine Hydroxyethylamidogruppe an einem molekularen Ende aufweisen.

**[0032]** Die Sulfongruppe kann ein Salz oder ein Ester sein. Beispiele des Salzes beinhalten Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz. Beispiele für die Ester beinhalten Ester, die aliphatische C1-C12-Gruppen oder aromatische C6-C12-Gruppen enthalten. Noch bevorzugter sind Alkylester.

**[0033]** Beispiele für die Alkylsulfonylgruppe beinhalten Sulfonylgruppen, die eine C1-C12-Alkylgruppe beinhalten. Spezifische Beispiele dafür beinhalten eine Methylsulfonylgruppe, eine Ethylsulfonylgruppe und eine Propylsulfonylgruppe.

**[0034]** Beispiele für die aromatischen Sulfonylgruppe beinhalten Sulfonylgruppen, die aromatische Gruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 12 oder weniger enthalten. Spezifische Beispiele dafür beinhalten eine Phenylsulfonylgruppe.

**[0035]** Die Sulfinogruppe kann ein Salz oder ein Ester sein. Beispiele des Salzes beinhalten Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz. Beispiele für die Ester beinhalten Ester, die aliphatische C1-C12-Gruppen oder aromatische C6-C12-Gruppen enthalten. Noch bevorzugter sind Alkylester.

**[0036]** Die Aminogruppe kann eine C1-C10-Monoamino-, -Diamino-, oder -Triaminogruppe sein (vorzugsweise C1-C5, noch bevorzugter C1-C3).

**[0037]** Unter diesen weist das Polyvinylalkoholharz vorzugsweise eine Sulfongruppe an einem molekularen Ende auf.

**[0038]** In einer geeigneten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der spezifische Substituent an wenigstens einem molekularen Ende der Hauptkette des Polyvinylalkoholharzes vorzugsweise von einem Polymerisationsinitiator abgeleitet.

**[0039]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung weist ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) von 1.000.000 oder mehr auf.

**[0040]** Wenn das Gewichtsmittel des Molekulargewichts 1.000.000 oder mehr beträgt, kann die Zähigkeit des Harzes verbessert sein. Ein Polyvinylacetalharz, das durch Acetalisieren eines solchen Polyvinylalkoholharzes erhalten wird, kann, wenn es geformt wird, einen Formgegenstand mit hoher Festigkeit ergeben.

**[0041]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung weist vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) von 1.500.000 oder mehr, vorzugsweise 2.000.000 oder mehr und vorzugsweise 4.000.000 oder weniger, besonders bevorzugt 3.000.000 oder weniger auf.

**[0042]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung weist vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) von 500.000 oder mehr, vorzugsweise 1.000.000 oder mehr und vorzugsweise 2.000.000 oder weniger, besonders bevorzugt 1.500.000 oder weniger auf.

**[0043]** Das Verhältnis ( $M_w/M_n$ ) des Gewichtsmittels des Molekulargewichts ( $M_w$ ) zu dem Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) des Polyvinylalkoholharzes der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 1,0 oder mehr, noch bevorzugter 1,5 oder mehr, und vorzugsweise 3,0 oder weniger, noch bevorzugter 2,0 oder weniger.

**[0044]** Wenn das Verhältnis innerhalb des vorstehend genannten Bereichs eingestellt wird, kann die Zähigkeit des Harzes weiter verbessert werden.

**[0045]** Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) und das Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) können beispielsweise durch Messung an dem Polyvinylalkoholharz mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), durch Messung an dem Polyvinylester vor der Verseifung mittels GPC, durch Messung an einem Polyvinylester, der durch Umesterung des Polyvinylalkoholharzes erhalten wurde, mittels GPC oder durch Messung der Viskosität einer wässrigen Lösung des Polyvinylalkoholharzes in Übereinstimmung mit JIS K6726 bestimmt werden. Bei der Messung wird zum Beispiel Polystyrol als Standard verwendet, und es können Säulen wie TSKgel (Tosoh Corporation), PLgel (AMR Inc.), KF-806 und KF-807 (Shodex) eingesetzt werden.

**[0046]** Der Verseifungsgrad des Polyvinylalkoholharzes der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 70 Mol-% oder mehr und vorzugsweise 99,9 Mol-% oder weniger.

**[0047]** Wenn der Verseifungsgrad innerhalb des vorstehend genannten Bereichs eingestellt wird, kann die Zähigkeit des Harzes weiter verbessert werden. Wenn das Polyvinylalkoholharz zu einer Polyvinylalkoholharzfolie verarbeitet wird, können sowohl die Wasserbeständigkeit als auch die Gasbarriereigenschaften in einer gut ausgeglichenen Weise verbessert werden.

**[0048]** Der Verseifungsgrad beträgt vorzugsweise 80 Mol-% oder mehr, noch bevorzugter 85 Mol-% oder mehr, noch bevorzugter 90 Mol-% oder mehr, besonders bevorzugt 92 Mol-% oder mehr, noch bevorzugter 93 Mol-% oder mehr, am meisten bevorzugt 94 Mol-% oder mehr. Der Verseifungsgrad beträgt vorzugsweise 99 Mol-% oder weniger, noch bevorzugter 98,5 Mol-% oder weniger, noch bevorzugter 98 Mol-% oder weniger, besonders bevorzugt 97 Mol-% oder weniger, am meisten bevorzugt 95 Mol-% oder weniger.

**[0049]** Der Verseifungsgrad kann in Übereinstimmung mit JIS K6726 gemessen werden. Der Verseifungsgrad gibt den Anteil der tatsächlich in Vinylalkoholeinheiten umgewandelten Einheiten an den Einheiten an, die durch Verseifung in Vinylalkoholeinheiten umgewandelt werden können.

**[0050]** Der Verseifungsgrad kann durch die Verseifungsbedingungen, d. h. die Hydrolysebedingungen, auf geeignete Weise eingestellt werden.

**[0051]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung weist vorzugsweise einen Trübungspunkt von 30 °C oder höher auf.

**[0052]** Wenn der Trübungspunkt innerhalb des vorstehend genannten Bereichs eingestellt wird, kann die Zähigkeit des Harzes weiter verbessert werden.

**[0053]** Der Trübungspunkt beträgt noch bevorzugter 35 °C oder mehr, noch bevorzugter 40 °C oder mehr, und kann zum Beispiel 90 °C oder weniger betragen.

**[0054]** Der Trübungspunkt kann visuell bestätigt werden, und kann auch zum Beispiel unter Verwendung eines Trübungs-Messgeräts oder durch ein statisches Lichtstreuungsverfahren gemessen werden.

**[0055]** Wenn das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung in einer Konzentration von 4 Gew.-% in Wasser gelöst wird, beträgt der Anteil der ungelösten Komponenten vorzugsweise 10 Gew.-% oder weniger, noch bevorzugter 1 Gew.-% oder weniger. Der untere Grenzwert ist nicht beschränkt und beträgt vorzugsweise 0 Gewichtsprozent.

**[0056]** Der Anteil der ungelösten Komponenten kann z. B. durch Siebfiltration wie folgt gemessen werden. Eine wässrige Harzlösung mit einer Konzentration von 4 Gew.-% wird 12 Stunden oder länger stehen gelassen und die Temperatur davon auf 80 °C erhöht. Die Lösung wird erneut stehen gelassen, um sie auf Raumtemperatur abzukühlen. Anschließend werden Wasser und Harz, das Wasser absorbiert hatte und aufgequollen war, mit Hilfe eines Metallsiebs (#100 mesh) getrennt. Das abgetrennte Harz wird für drei Stunden bei 60 °C getrocknet, und das Gewicht des Harzes einschließlich des Metallsiebs wird nach dem Trocknen gemessen. Der Anteil der ungelösten Komponenten wird anhand der folgenden Formel berechnet.

Anteil der ungelösten Komponenten (Gew.-%) =  $100 \times (W_1 - W_2) / W_0$

(W0: Anfangsgewicht des Harzes, W1: Gewicht des Harzes einschließlich Metallsieb nach dem Trocknen, W2: Anfangsgewicht des Metallsiebs)

**[0057]** Der Polymerisationsgrad des Polyvinylalkoholharzes der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 10.000 oder mehr, vorzugsweise 30.000 oder weniger. Der Polymerisationsgrad des Polyvinylalkoholharzes kann z. B. durch Messung an dem Polyvinylacetatharz vor der Verseifung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) oder durch Messung der Viskosität einer wässrigen Lösung des Polyvinylalkoholharzes in Übereinstimmung mit JIS K6726 gemessen werden.

**[0058]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung enthält ein wasserlösliches Tensid in einer Menge von 0,02 Gew.-% oder weniger.

**[0059]** Mit anderen Worten, wenn das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung ein wasserlösliches Tensid und andere Komponenten enthält, kann das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung als eine Polyvinylalkoholharz-Zusammensetzung angesehen werden, die das Polyvinylalkoholharz enthält, und die Menge des wasserlöslichen Tensids in der Gesamtmenge der Zusammensetzung beträgt 0,02 Gew.-% oder weniger.

**[0060]** Wenn die Menge des wasserlöslichen Tensids innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, kann das Harz eine hohe Transparenz aufweisen.

**[0061]** Die Menge des wasserlöslichen Tensids beträgt vorzugsweise 0,002 Gew.-% oder weniger. Der untere Grenzwert dafür ist nicht beschränkt und beträgt vorzugsweise 0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,0005 Gew.-% oder mehr.

**[0062]** Das Verfahren zur Messung der Menge des wasserlöslichen Tensids ist nicht beschränkt. Die Messung kann z. B. durch eine Flüssigkeitschromatographisches Verfahren wie HPLC oder durch ein Extraktionsverfahren mit Methanol erfolgen.

**[0063]** Das wasserlösliche Tensid ist vorzugsweise ein Tensid mit einer Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 10 g/100 g oder mehr.

**[0064]** Das wasserlösliche Tensid wird als ein Dispergiermittel verwendet, das während der Emulsionspolymerisation zugegeben wird. Beispiele dafür beinhalten anionische Tenside wie etwa Alkylsulfonate und polymere Tenside wie etwa Polyalkylenglykol.

**[0065]** Beispiele für die Alkylsulfonate beinhalten Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Octylsulfonsäure, Decylsulfonsäure, Dodecylsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

**[0066]** Wenn das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung zu einer Harzlösung verarbeitet wird, wird die Harzlösung auch dann trüb, wenn die Menge des wasserlöslichen Tensids sehr gering ist. Da außerdem das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung ein sehr hohes Molekulargewicht aufweist, wird die Harzlösung auch trüb, wenn die Löslichkeit in einem Lösungsmittel gering ist. In der vorliegenden Erfindung ist das wasserlösliche Tensid in der Regel ein anionisches Tensid.

**[0067]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung kann ein kationisches Tensid enthalten.

**[0068]** Das Polyvinylalkoholharz, welches das kationische Tensid enthält, kann eine höhere Transparenz aufweisen.

**[0069]** Das kationische Tensid unterscheidet sich von dem wasserlöslichen Tensid und weist vorzugsweise eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 0,05 g/100 g oder mehr auf.

**[0070]** Beispiele für das kationische Tensid beinhalten quaternäre Ammoniumsalze, Aminsalze wie etwa aliphatische Aminsalze, aromatische Aminsalze und heterocyclische Aminsalze sowie Phosphoniumsalze. Beispiele für die quaternären Ammoniumsalze beinhalten Tetraethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Hexyltrimethylammoniumbromid, n-Octyltrimethylammoniumbromid, n-Octyltrimethylammoniumchlorid, Nonyltrimethylammoniumbromid, Decyltrimethylammoniumchlorid, Decyltrimethylammoniumbromid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumbromid, Tetradecyltrimethylammoniumbromid, Tetradecyltrimethylammoniumchlorid, Hexa-

decyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumbromid, Hexadecyltrimethylammoniumhexafluorophosphat, Hexadecyltrimethylammoniumtetrafluorborat, Hexadecyltrimethylammoniumperchlorat, Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid, Hexadecyltrimethylammoniumhydrogensulfat, Heptadecyltrimethylammoniumbromid, Octadecyltrimethylammoniumchlorid, Octadecyltrimethylammoniumbromid, Benzylododecyldimethylammoniumchlorid, Benzylododecyldimethylammoniumbromid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Benzylhexadecyldimethylammoniumchlorid, Benzyltrimethyloctadecylammoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid, Benzethoniumchlorid, Dodecan-1-yl(ethyl)(dimethyl)ammoniummethylsulfat, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Docosyltrimethylammoniumchlorid, 1-Dodecylpyridiniumchlorid, Hexadecylpyridiniumchlorid, Hexadecylpyridiniumbromid, 1-Hexadecyl-4-methylpyridiniumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid und Benzethoniumchlorid.

**[0071]** Beispiele für die Aminsalze beinhalten Stearinsäure-Dimethylaminopropylamid, n-Octylammoniumchlorid, n-Octylammoniumbromid, Dodecylaminhydrochlorid, Dodecylammoniumbromid und Octadecylaminhydrochlorid.

**[0072]** Beispiele für Phosphoniumsalze beinhalten trans-2-Buten-1,4-bis(triphenylphosphoniumchlorid), Tributyl(cyanomethyl)phosphoniumchlorid, (2-Carboxyethyl)triphenylphosphoniumbromid, Tributylododecylphosphoniumbromid, Tributylhexadecylphosphoniumbromid, Tributyl-n-octylphosphoniumbromid, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat, Tetrabutylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetraethylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetra-n-octylphosphoniumbromid, Tetraethylphosphoniumhexafluorophosphat, Tetraethylphosphoniumtetrafluorborat, Tetrabutylphosphoniumtetrafluorborat, Tetrabutylphosphoniumhexafluorophosphat, Tetrabutylphosphoniumtetraphenylborat und Tributylhexylphosphoniumbromid.

**[0073]** Unter diesen werden quaternäre Ammoniumsalze, Aminsalze und Phosphoniumsalze bevorzugt, und quaternäre Ammoniumsalze und Aminsalze werden noch mehr bevorzugt. Noch mehr bevorzugt werden 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Hexyltrimethylammoniumbromid, n-Octyltrimethylammoniumbromid, n-Octyltrimethylammoniumchlorid, Nonyltrimethylammoniumbromid, Decyltrimethylammoniumchlorid, Decyltrimethylammoniumbromid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumbromid, Tetradecyltrimethylammoniumbromid, Tetradecyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, Octadecyltrimethylammoniumchlorid, Benzylododecyldimethylammoniumchlorid, Dodecan-1-yl(ethyl)(dimethyl)ammoniummethylsulfat, Hexadecyltrimethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumbromid, Benzethoniumchlorid und Stearinsäure-Dimethylaminopropylamid. Tetrabutylammoniumbromid und Stearinsäure-Dimethylaminopropylamid werden sogar noch mehr bevorzugt.

**[0074]** Wenn das Polyvinylalkoholharz ein kationisches Tensid enthält, beträgt die Menge des kationischen Tensids in dem Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 0 Gew.-% oder mehr.

**[0075]** Das Polyvinylalkoholharz, das ein kationisches Tensid in einer Menge innerhalb des vorstehend genannten Bereichs enthält, kann eine höhere Transparenz aufweisen.

**[0076]** Wenn das Polyvinylalkoholharz ein kationisches Tensid enthält, ist die Menge des kationischen Tensids vorzugsweise größer als 0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,0000001 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 0,0001 Gew.-% oder mehr, und vorzugsweise 0,002 Gew.-% oder weniger, noch bevorzugter 0,0015 Gew.-% oder weniger, noch bevorzugter 0,001 Gew.-% oder weniger.

**[0077]** Die Menge an dem kationischen Tensid kann mit dem HPLC-Verfahren oder dem GC-MS-Verfahren gemessen werden.

**[0078]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung kann wenigstens eine enthalten, die aus der aus einer C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Dialkylaminverbindung und einer C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Trialkylaminverbindung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0079]** Das Polyvinylalkoholharz, das eine beliebige der Verbindungen enthält, kann eine höhere Zähigkeit aufweisen.

**[0080]** Unter diesen werden ein Dialkylamin, das eine C1-C10-Alkylgruppe enthält, und ein C1-C10-Trialkylamin bevorzugt.

- [0081]** Beispiele für die Dialkylaminverbindung, die eine C1-C10-Alkylgruppe enthält, beinhalten Dimethylamin und Diethylamin.
- [0082]** Beispiele für die Trialkylaminverbindung, die eine C1-C10-Alkylgruppe enthält, beinhalten Trimethylamin, Triethylamin und Tributylamin.
- [0083]** Die Gesamtmenge der Dialkylaminverbindung und der Trialkylaminverbindung in dem Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 0,00001 Gew.-% oder mehr, noch bevorzugter 0,0001 Gew.-% oder mehr, und vorzugsweise 0,1 Gew.-% oder weniger, noch bevorzugter 0,05 Gew.-% oder weniger.
- [0084]** Die Menge kann mit dem HPLC-Verfahren oder dem GC-MS-Verfahren gemessen werden.
- [0085]** Ein Verfahren zur Herstellung des Polyvinylalkoholharzes der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise ein Verfahren, das einen Polymerisationsschritt des Polymerisierens eines Vinylesters mit Zugabe eines Polymerisationsinitiators, der einen spezifischen Substituenten enthält, um einen Polyvinylester herzustellen, und einen Verseifungsschritt des Verseifens des Polyvinylesters mit Zugabe eines Verseifungskatalysators beinhaltet.
- [0086]** Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes, das beinhaltet: einen Polymerisationsschritt des Polymerisierens eines Vinylesters mit Zugabe eines Polymerisationsinitiators, um einen Polyvinylester herzustellen; einen Verseifungsschritt des Verseifens des Polyvinylesters mit Zugabe eines Verseifungskatalysators, um ein wasserlösliches Polyvinylalkoholharz herzustellen, wobei der Polymerisationsinitiator wenigstens eine enthält, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, einer aromatischen Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
- [0087]** Der Polymerisationsschritt schließt die Zugabe eines Polymerisationsinitiators zu einer wässrigen Monomerlösung, die einen Vinylester und Wasser enthält, ein, um eine wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlämmung herzustellen, die einen Polyvinylester enthält.
- [0088]** Es kann jeder beliebige Vinylester verwendet werden. Beispiele beinhalten Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylpivalat. Unter diesen wird Vinylacetat bevorzugt.
- [0089]** Der Polyvinylester kann durch Copolymerisation mit einem Vinylmonomer erhalten werden, solange der Polymerisationsgrad und der Verseifungsgrad des resultierenden Polyvinylalkoholharzes nicht beeinträchtigt werden.
- [0090]** Beispiele für die Vinylmonomere beinhalten Ethylen, Butadien, 1,3-Butadien, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, Isopren, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylester höherer Fettsäuren von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und dergleichen, Alkylvinylether, N-(2-Dimethylaminoethyl)methacrylamide oder quaternisierte Produkte davon, N-Vinylimidazol oder quaternisierte Produkte davon, N-Vinylpyrrolidon, N-n-Butoxymethylacrylamid, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyl dimethylmethoxysilan, Acrylnitril, Methacrylamidderivate, Acrylamidderivate, Vinylidenfluorid,  $\alpha$ -Methylstyrol, N-alkylsubstituiertes Maleimid, Acenaphthylen und Vinylencarbonat.
- [0091]** Der Polyvinylester weist vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1.000.000 oder mehr auf.
- [0092]** Normalerweise ist es sehr schwierig, den Polymerisationsgrad auf etwa 1.000.000 zu erhöhen. Da das polymerisierte Harz eine hohe Tg aufweist, sind die molekularen Enden wenig beweglich und haben daher eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, mit Radikalen zusammenzutreffen. Daher ist es in der Regel schwierig, einen Polyvinylester mit hohem Molekulargewicht zu erhalten, der ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1.000.000 oder mehr aufweist.
- [0093]** Bei der Emulsionspolymerisation findet die Monomerpolymerisation normalerweise in Dispergiermittel-Mizellen statt. Um ein Harz mit hohem Molekulargewicht zu erhalten, müssen große Mizellen gebildet werden, was eine große Menge an Dispergiermittel erfordert. In einem solchen Fall enthält das resultierende Harz eine große Menge an Dispergiermittel als Fremdstoff und hat daher eine schlechte Transparenz und eine geringe Festigkeit. In dem Polymerisationsschritt zur Herstellung des Polyvinylesters wird das bei der

normalen Emulsionspolymerisation verwendete Dispergiemittel nicht verwendet. Ein in Wasser dispergiertes Vinylestermonomer wird ausgehend von dem wasserlöslichen radikalischen Polymerisationsinitiator, der eine Sulfonylgruppe, eine Sulfingruppe, eine Imidazolgruppe, eine Carboxygruppe, eine Amidgruppe oder eine Hydroxygruppe enthält, polymerisiert. Bei der Polymerisation wird der wasserlösliche radikalische Polymerisationsinitiator in niedriger Konzentration zur Dispersion verwendet, um eine Kollision oder Agglomeration der Monomerdomänen zu vermeiden.

**[0094]** Eine solche Reaktion kann ein Polymer mit einer einheitlichen Domänengröße und einer einheitlichen Teilchengröße bereitstellen.

**[0095]** Der Polymerisationsschritt erlaubt ein gleichmäßiges Wachstum der Moleküle in den Teilchen und ermöglicht die Synthese eines Harzes mit einem sehr hohen Molekulargewicht, wie etwa einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 4.000.000 oder mehr. Der Grund, warum das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ansteigt, ist, dass die Polymerisation unter Verwendung eines wasserlöslichen radikalischen Polymerisationsinitiators, der eine Sulfongruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Sulfingruppe, eine Imidazolgruppe, eine Carboxygruppe, eine Amidgruppe oder eine Hydroxygruppe enthält, bei einer niedrigen Konzentration die Disproportionierungsreaktion, wie z. B. die Wasserstoffabstraktion, minimieren kann und es weniger wahrscheinlich ist, dass mehrere Polymere in dem Bereich wachsen.

**[0096]** Der verwendete Polymerisationsinitiator kann ein wasserlöslicher radikalischer Polymerisationsinitiator sein, der wenigstens eine enthält, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0097]** Bei der Polymerisation mit dem Polymerisationsinitiator kann, da der wasserlösliche radikalische Polymerisationsinitiator verwendet wird, ein Polyvinylester mit hohem Molekulargewicht hergestellt werden, ohne dass eine große Menge an Dispergiemittel wie bei der normalen Emulsionspolymerisation zugegeben werden muss.

**[0098]** Beispiele für den wasserlöslichen radikalischen Polymerisationsinitiator beinhalten Säuregemische von Imidazol-Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]sulfatohydrat und 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]; wasserlösliche Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] und 4,4'-Azobis-4-cyanovaleriansäure; Oxosäuren wie Kaliumpersulfat (Kaliumperoxodisulfat), Ammoniumpersulfat (Ammoniumperoxodisulfat) und Natriumpersulfat (Natriumperoxodisulfat); und Peroxide wie Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Perameisensäure und Perpropionsäure.

**[0099]** Unter diesen sind Säuregemische aus Imidazol-Azoverbindungen, wasserlöslichen Azoverbindungen und Oxosäuren bevorzugt. Noch bevorzugter sind 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Natriumpersulfat. Zur Verringerung von Rückständen werden Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat noch mehr bevorzugt.

**[0100]** Gemäß dem vorstehenden Verfahren kann ein Polyvinylester mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts innerhalb eines vorgegebenen Bereichs hergestellt werden. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Polyvinylesters kann durch Zugabe eines Kettenübertragungsmittels oder eines Polymerisationsterminators eingestellt werden.

**[0101]** Es kann beliebig jedes Kettenübertragungsmittel oder jeder Polymerisationsterminator verwendet werden. Beispiele dafür beinhalten Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat, Mercaptobernsteinsäure, Mercaptopropandiol, (Allylsulfonyl)benzol, Ethyl-2-mercaptoethansulfinat und 3-Mercaptopropionamid.

**[0102]** Durch Zugeben des Kettenübertragungsmittels oder des Polymerisationsterminators kann ein Polyvinylester hergestellt werden, der wenigstens eine, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist, an wenigstens einem molekularen Ende der Hauptkette aufweist und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts innerhalb eines vorbestimmten Bereichs aufweist.

- [0103]** Diese wasserlöslichen radikalischen Polymerisationsinitiatoren können allein verwendet werden, oder zwei oder mehr davon können in Kombination verwendet werden.
- [0104]** Die Menge des zugegebenen wasserlöslichen radikalischen Polymerisationsinitiators beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Monomer-Rohmaterials.
- [0105]** Wenn die Menge 0,03 Gewichtsteile oder mehr beträgt, kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Monomer-Rohmaterials ausreichend erhöht werden. Wenn die Menge 0,2 Gewichtsteile oder weniger beträgt, kann das Molekulargewicht des Polyvinylesters ausreichend erhöht werden.
- [0106]** Wenn die Menge innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, wird der Polyvinylester der wenigstens eine, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolgruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist, an dem molekularen Ende (w-Position) aufweist, in Wasser in niedriger Konzentration dispergiert, um die Herstellung eines Harzes mit einer einheitlichen Teilchengröße zu ermöglichen.
- [0107]** Bei der Emulsionspolymerisation wird normalerweise ein wasserlösliches Tensid in einer Menge von 1 Gewichtsteil oder mehr pro 100 Gewichtsteile des Monomer-Rohmaterials zugegeben. Die Menge ist vorzugsweise geringer, da ein wasserlösliches Tensid bei der Bildung eines Harz-Flächengebilde als Fremdstoff dient. Eine einfache Verringerung der Menge eines wasserlöslichen Tensids reicht jedoch nicht aus, um die Polymerisation eines Harzes mit hohem Molekulargewicht zu ermöglichen. Wenn die Menge des wasserlöslichen radikalischen Polymerisationsinitiators innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, bleiben die Polymerisationsdomänen ohne oder mit nur geringem Zusatz eines Emulgators in Wasser dispergiert, was die Herstellung eines Polyvinylesters mit einem sehr hohen Molekulargewicht ermöglicht.
- [0108]** Die Menge des zugegebenen Monomer-Rohmaterials beträgt vorzugsweise 50 bis 300 Gewichtsteile pro 1.000 Gewichtsteile Wasser.
- [0109]** Wenn die Menge innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, kann eine Aggregation während der Polymerisation oder ein Anhaften des Harzes am Reaktionsgefäß verhindert werden.
- [0110]** Die Menge des zugegebenen Monomer-Rohmaterials beträgt noch bevorzugter 70 bis 200 Gewichtsteile pro 1.000 Gewichtsteile Wasser.
- [0111]** Wenn die Menge innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, können die Restmonomere verringert werden, um eine gleichmäßige Polymerisation zu erreichen.
- [0112]** Für das Dispergieren des Vinylestermonomers in Wasser ist keine Vorrichtung wie ein Hochgeschwindigkeits-Rotationsmischer erforderlich. Das geladene Monomer kann durch die Rotation eines Rührflügels bei 100 bis 250 U/min dispergiert werden.
- [0113]** Die Reaktionstemperatur in dem Polymerisationsschritt beträgt vorzugsweise 50 °C oder mehr und vorzugsweise 70 °C oder weniger.
- [0114]** Da die Reaktionswärme von Vinylacetat, einem Vinylestermonomer, hoch ist, wird die Reaktion bei einer sehr hohen Temperatur nicht bevorzugt. Wenn die Reaktionstemperatur 50 °C oder mehr beträgt, können ausreichend Radikale erzeugt werden, wodurch ein ausreichendes Fortschreiten der Reaktion ermöglicht wird. Wenn die Reaktionstemperatur 70 °C oder weniger beträgt, kann das Anhaften von Rückständen am Reaktionsgefäß unterdrückt werden, wodurch eine fehlerhafte Polymerisation verhindert wird.
- [0115]** In dem Polymerisationsschritt kann eine geringe Menge eines wasserlöslichen Tensids zugegeben werden.
- [0116]** Das wasserlösliche Tensid wird als ein Dispergiermittel verwendet, um während der Emulsionspolymerisation zugegeben zu werden. Beispiele dafür beinhalten die vorstehend bereits erwähnten.
- [0117]** Die zugegebene Menge des wasserlöslichen Tensids beträgt vorzugsweise 0 bis 0,02 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,002 bis 0,01 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Monomer-Rohmaterials.

**[0118]** In dem Polymerisationsschritt wird ein Polymerisationsinitiator zu einer wässrigen Monomerlösung, die einen Vinylester und Wasser enthält, zugegeben, um eine wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlammung herzustellen, die einen Polyvinylester enthält. Der Polymerisationsschritt umfasst vorzugsweise ferner einen Rückgewinnungsschritt, bei dem eine Aufschlammung gefiltert wird, die durch Zugabe eines kationischen Tensids zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlammung hergestellt wird, um den Polyvinylester zurückzugewinnen.

**[0119]** Beispiele für das kationische Tensid beinhalten jene, die vorstehend bereits genannt wurden.

**[0120]** Die zugegebene Menge des kationischen Tensids beträgt vorzugsweise  $1 \times 10^{-6}$  bis  $10.000 \times 10^{-6}$  Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Monomer-Rohmaterials.

**[0121]** Wenn die Menge innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, kann das kationische Tensid vollständig an den resultierenden Polyvinylester adsorbiert werden, was die Wiederlöslichkeit des resultierenden Harzes verbessert.

**[0122]** Die mittlere Teilchengröße des Polyvinylesters in der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlammung beträgt vorzugsweise  $0,001 \mu\text{m}$  oder mehr und vorzugsweise  $50 \mu\text{m}$  oder weniger.

**[0123]** Wenn die Menge innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, kann das resultierende Harz eine höhere Transparenz aufweisen.

**[0124]** Die mittlere Teilchengröße ist vorzugsweise  $0,005 \mu\text{m}$  oder größer, noch bevorzugter  $0,01 \mu\text{m}$  oder größer, noch bevorzugter  $0,1 \mu\text{m}$  oder größer, und noch bevorzugter  $30 \mu\text{m}$  oder kleiner, noch bevorzugter  $10 \mu\text{m}$  oder kleiner, noch bevorzugter  $5 \mu\text{m}$  oder kleiner, besonders bevorzugt  $1 \mu\text{m}$  oder kleiner, ganz besonders bevorzugt  $0,8 \mu\text{m}$  oder kleiner, am meisten bevorzugt  $0,5 \mu\text{m}$  oder kleiner.

**[0125]** Das Verhältnis ( $M_w/M_n$ ) des Gewichtsmittels des Molekulargewichts ( $M_w$ ) zu dem Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) des Polyvinylesters beträgt vorzugsweise 1,0 oder mehr und vorzugsweise 3,0 oder weniger.

**[0126]** Wenn das Verhältnis innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, kann das resultierende Harz eine höhere Transparenz aufweisen.

**[0127]** Das Verhältnis beträgt vorzugsweise 1,5 oder mehr, und noch bevorzugter 2,0 oder weniger.

**[0128]** Der Verseifungsschritt kann beispielsweise durch ein Verfahren des direkten Zugebens eines Verseifungskatalysators zu der in dem Polymerisationsschritt erhaltenen wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlammung oder durch ein Verfahren des Verseifens des im Rückgewinnungsschritt gewonnenen Polyvinylesters durchgeführt werden.

**[0129]** Beispiele für den Verseifungskatalysator beinhalten Alkalkatalysatoren wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumalkoholat und Natriumcarbonat sowie Säurekatalysatoren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Um die Verseifungsgeschwindigkeit zu erhöhen und die Produktivität zu verbessern, werden alkalische Katalysatoren bevorzugt, wobei Natriumhydroxid besonders bevorzugt wird.

**[0130]** In dem Verfahren des direkten Zugebens eines Verseifungskatalysators zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlammung ist der verwendete Verseifungskatalysator vorzugsweise ein Amin wie eine Dialkylaminverbindung oder eine Trialkylaminverbindung.

**[0131]** Beispiele für die Dialkylaminverbindung beinhalten eine Dialkylaminverbindung, die eine C1-C10-Alkylgruppe enthält. Beispiele für die Trialkylaminverbindung beinhalten eine Trialkylaminverbindung, die eine C1-C10-Alkylgruppe enthält. Spezifische Beispiele beinhalten Dimethylamin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin und Tributylamin.

**[0132]** In dem Verfahren zur Verseifung des in dem Rückgewinnungsschritt gewonnenen Polyvinylesters wird der Polyvinylester vorzugsweise in ein organisches Lösungsmittel zugegeben, gefolgt von der Zugabe eines Verseifungskatalysators.

**[0133]** Beispiele für den Verseifungskatalysator in diesem Verfahren beinhalten Alkalikatalysatoren wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumalkoholat und Natriumcarbonat, sowie Säurekatalysatoren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Um die Verseifungsgeschwindigkeit zu erhöhen und die Produktivität zu verbessern, werden alkalische Katalysatoren bevorzugt, wobei Natriumhydroxid besonders bevorzugt wird.

**[0134]** Die verwendete Menge des Verseifungskatalysators beträgt vorzugsweise 0,002 bis 0,50, noch bevorzugter 0,003 bis 0,30, besonders bevorzugt 0,004 bis 0,10, bezogen auf das molare Verhältnis zu der Vinylestermonomereinheit eines Vinylester-Copolymers. Der Verseifungskatalysator kann zu Beginn der Verseifungsreaktion auf einmal zugegeben werden, oder er kann teilweise zu Beginn der Verseifungsreaktion zugegeben werden und der Rest kann später während der Verseifungsreaktion zugegeben werden.

**[0135]** Die Verseifungsreaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 5 °C bis 80 °C, vorzugsweise von 20 °C bis 70 °C durchgeführt. Die Verseifungsreaktion wird vorzugsweise für 5 Minuten bis 10 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 5 Stunden durchgeführt. Die Verseifungsreaktion kann entweder im Chargen-Verfahren oder im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Nach Abschluss der Verseifungsreaktion kann der restliche Katalysator sofern erforderlich neutralisiert werden. Beispiele für verwendbare Neutralisationsmittel sind organische Säuren wie Essig- und Milchsäure und Esterverbindungen wie Methylacetat.

**[0136]** Nach der Verseifung und Neutralisierung kann das PVA-Harz falls erforderlich gewaschen werden. Die verwendete Waschflüssigkeit kann eine Lösung sein, die einen niederen Alkohol wie Methanol als Hauptbestandteil enthält und außerdem Wasser und/oder einen Ester wie Methylacetat enthält, der in der Verseifungsstufe hergestellt wurde.

**[0137]** Beispiele für das organische Lösungsmittel beinhalten Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, tertiäres Butanol, Isobutanol, Isopropylalkohol, n-Propylalkohol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol; Ester wie etwa Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Methylactat und Ethylactat; Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Cyclohexan, Isooctan und Isopentan; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Diacetonalkohol; Ether wie Methylcellosolve, Ethylcellosolve, Butylcellosolve und 1,4-Dioxan; und Tetrahydrofuran, 2-Pyrrolidon, NMP und DMF.

**[0138]** Die vorliegende Erfindung schließt auch das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes ein, wobei der Polymerisationsschritt das Zugeben eines Polymerisationsinitiators zu einer einen Vinylester und Wasser enthaltenden wässrigen Monomerlösung einschließt, um eine ein Polyvinylester enthaltende wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlämmung herzustellen, wobei der Polyvinylester in der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlämmung eine mittlere Teilchengröße von 0,01 µm oder mehr und 0,5 µm oder weniger aufweist, und der Verseifungsschritt das direkte Zugeben eines Verseifungskatalysators zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlämmung beinhaltet, um den Polyvinylester zu verseifen, wobei der Verseifungskatalysator wenigstens einer ist, der aus der aus einer eine C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Dialkylaminverbindung und einer eine C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Trialkylaminverbindung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0139]** Die vorliegende Erfindung schließt auch das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes ein, wobei der Polymerisationsschritt die Zugabe eines Polymerisationsinitiators zu einer wässrigen Monomerlösung, die einen Vinylester und Wasser enthält, einschließt, um eine wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlämmung herzustellen, die einen Polyvinylester enthält, und ferner einen Rückgewinnungsschritt des Filterns einer durch Zugeben eines kationischen Tensids zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlämmung hergestellten Aufschlämmung beinhaltet, um den Polyvinylester zurückzugewinnen, und der Verseifungsschritt das Verseifen des in dem Rückgewinnungsschritt zurückgewonnenen Polyvinylesters beinhaltet.

**[0140]** Das Polyvinylalkoholharz hat ein ultrahohes Molekulargewicht und kann daher vorzugsweise für Anwendungen wie Folienanwendungen eingesetzt werden.

**[0141]** Wenn eine Verpackungsfolie oder eine zu streckende Folie unter Verwendung des Polyvinylalkoholharzes hergestellt wird, können die Gasbarriereigenschaften effektiv verbessert werden und eine gleichmäßige Folie erhalten werden.

**[0142]** Die Folie enthält das Polyvinylalkoholharz.

**[0143]** Die Folie kann gegebenenfalls Zusätze wie einen Oberflächenspannungsmodifikator, ein Antischaummittel, ein Tensid, ein Konservierungsmittel und einen wasserlöslichen Weichmacher wie Glycerin oder Polyethylenglykol enthalten.

**[0144]** Die Folie kann als laminierte Folie geliefert werden, wobei die Folie auf ein Trägerelement laminiert ist.

**[0145]** Das Material des Trägerelements ist nicht beschränkt. Beispiele dafür beinhalten ein Polyolefinharz, ein Polyesterharz und ein Acrylharz. Beispiele für das Polyolefinharz beinhalten Polyethylen, Polypropylen, ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer. Beispiele für das Polyesterharz beinhalten Polyethylenterephthalat und Polyethylnaphthalat. Das Material des Trägerelements ist vorzugsweise kein Polyvinylalkoholharz.

**[0146]** An der Oberfläche kann die Folie ein dichroitische Pigment adsorbiert haben. Die Folie mit der vorstehenden Struktur kann als polarisierende Schicht eines Polarisators verwendet werden.

**[0147]** Beispiele für das dichroitische Pigment beinhalten Jod und dichroitische Farbstoffe wie Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Tetrazinfarbstoffe. Azofarbstoffe werden unter dem Gesichtspunkt der optischen Eigenschaften und der Haltbarkeit des Polarisators bevorzugt.

**[0148]** Beispiele für die Azo-Farbstoffe beinhalten 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, und C.I. Direct Brown 223.

**[0149]** Der verwendete Farbstoff kann ein Farbstoff sein, der nach einem bekannten Verfahren hergestellt wird. Beispiele für das Herstellungsverfahren beinhalten das in JP H03-12606 A beschriebene Verfahren und das in JP S59-145255 A beschriebene Verfahren.

**[0150]** Die Dicke der Folie beträgt vorzugsweise 30 µm oder weniger, noch bevorzugter 20 µm oder weniger, noch bevorzugter 15 µm oder weniger, besonders bevorzugt 10 µm oder weniger.

**[0151]** Wenn die Dicke innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, können die Gasbarriereeigenschaften weiter verbessert werden. Auch die Transparenz kann weiter verbessert werden. Darüber hinaus kann die Trocknungszeit während der Produktion verkürzt werden, um die Produktivität zu verbessern.

**[0152]** Die untere Grenze der Dicke der Folie ist nicht begrenzt und beträgt zum Beispiel 1 µm oder mehr.

**[0153]** Das Polyvinylalkoholharz wird in geeigneter Weise für die Herstellung einer Verpackungsfolie oder einer zu streckenden Folie mit einer Dicke von 30 µm oder weniger verwendet, insbesondere für die Herstellung einer Verpackungsfolie oder einer zu streckenden Folie mit einer Dicke von 20 µm oder weniger. Normalerweise reißt eine dünne Verpackungsfolie oder eine zu streckende Folie mit einer Dicke von 30 µm oder weniger beim Strecken wahrscheinlich aufgrund von Luftblasen oder Flüssigkeitströpfchen. Die Verwendung des Polyvinylalkoholharzes kann den Einschluss von Luftblasen und Flüssigkeitströpfchen in der Folie sogar bei der Herstellung einer Verpackungsfolie oder einer zu streckenden Folie mit einer Dicke von 30 µm oder weniger ausreichend unterdrücken, so dass ein Reißen der Folie während des Streckens verhindert wird.

**[0154]** Wenn die Folie als polarisierende Schicht eines Polarisators verwendet wird, kann die Dicke der polarisierenden Schicht in dem Polarisator entsprechend dem Zweck und der Anwendung des LCDs, das den Polarisator beinhaltet, eingestellt werden. Normalerweise beträgt die Dicke 5 µm oder mehr und 80 µm oder weniger.

**[0155]** In dem Polarisator ist die polarisierende Schicht aus gestrecktem und gefärbtem Polyvinylalkoholharz anfällig für Hitze und Feuchtigkeit und wird daher vorzugsweise mit einer Schutzschicht auf der Oberfläche versehen.

**[0156]** Das Material der Schutzschicht ist nicht beschränkt. Beispiele dafür beinhalten Celluloseharze wie Triacetylcellulose, Polyesterharze wie Polyethylenphthalat, zyklische Polyolefinharze wie ein Cycloolefinpolymer und Acrylharze.

**[0157]** Eine Folie unter Verwendung des Polyvinylalkoholharzes kann nach einem beliebigen Verfahren hergestellt werden. Eine Folie kann zum Beispiel durch Aufbringen einer wässrigen Polyvinylalkoholharzlösung und anschließendes Trocknen hergestellt werden.

**[0158]** Beispiele für das Aufbringungsverfahren beinhalten ein Lösungsgießverfahren (Gießverfahren), ein Walzenbeschichtungsverfahren, ein Schleuderbeschichtungsverfahren, ein Siebbeschichtungsverfahren, ein Gießbeschichtungsverfahren, ein Tauchverfahren und ein Sprühverfahren. Beispiele für das Walzenbeschichtungsverfahren beinhalten ein Drahtstangenbeschichtungsverfahren, ein Umkehrbeschichtungsverfahren und ein Tiefdruckbeschichtungsverfahren.

**[0159]** Beispiele für das Trocknungsverfahren beinhalten ein natürliches Trocknungsverfahren und ein Wärmetrocknungsverfahren bei einer Temperatur, die nicht höher ist als die Glasübergangstemperatur des Polyvinylalkoholharzes.

**[0160]** Die wässrige Lösung des Polyvinylalkoholharzes kann eine beliebige Zusammensetzung haben und gegebenenfalls Zusätze wie einen Oberflächenspannungsmodifikator, ein Antischaummittel, ein Tensid, ein Konservierungsmittel und einen wasserlöslichen Weichmacher wie Glycerin oder Polyethylenglykol enthalten.

**[0161]** Die Folie kann in einem auf ein Trägerelement laminierten Zustand bereitgestellt werden.

**[0162]** Das Trägerelement ist vorzugsweise so beschaffen, dass es in der Lage ist, die wässrige Polyvinylalkoholharzlösung auf seiner Oberfläche zu halten, wenn die wässrige Polyvinylalkoholharzlösung darauf aufgebracht wird, und dass es in der Lage ist, den entstandenen Polyvinylalkoholharzfilm zu tragen.

**[0163]** Das Material des Trägerelements ist nicht beschränkt. Beispiele dafür beinhalten Polyolefinharze, Polyesterharze und Acrylharze. Beispiele für die Polyolefinharze beinhalten Polyethylen, Polypropylen, ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer. Beispiele für die Polyesterharze beinhalten Polyethylenterephthalat und Polyethylenphthalat. Das Material des Trägerelements ist vorzugsweise kein Polyvinylalkoholharz.

**[0164]** Die vorstehende Folie kann als Verpackungsfolie, wie zum Beispiel als wasserlösliche Verpackungsfolie für Chemikalien, wie zum Beispiel Chemikalien für die Landwirtschaft, als zu streckende Folie und ähnliches verwendet werden.

**[0165]** Ein Polarisator kann durch Einfärben der Folie nach dem Strecken hergestellt werden.

**[0166]** Die Folie kann beispielsweise durch ein Verfahren gefärbt werden, welches das uniaxiale Strecken der Folie und das Adsorbieren und Orientieren eines dichroitischen Farbstoffs wie Jod auf der Folie beinhaltet.

**[0167]** Eine polarisierende Schicht des Polarisators ist vorzugsweise eine polarisierende Folie, die durch uniaxiales Strecken der Folie auf das 2- bis 8-Fache der ursprünglichen Größe und durch Adsorption und Orientierung des dichroitischen Farbstoffs auf der Folie erhalten wird.

**[0168]** Ein Polyvinylacetalharz kann durch Zugeben eines Aldehyds zum Polyvinylalkoholharz in Gegenwart eines sauren Katalysators erhalten werden, um eine Acetalisierungsreaktion durchzuführen.

**[0169]** Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Polyvinylacetalharz, das ein acetalisiertes Produkt des Polyvinylalkoholharzes der vorliegenden Erfindung ist.

**[0170]** Der Polymerisationsgrad des Polyvinylacetalharzes der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 10.000 oder mehr, vorzugsweise 40.000 oder weniger.

**[0171]** Wenn der Polymerisationsgrad innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, kann die Festigkeit der Beschichtungsfolie, die durch Aufbringen einer das Polyvinylacetalharz enthaltenden Aufschlammungszusammensetzung erhalten wird, auf zufriedenstellende Weise verbessert werden.

**[0172]** Das Polymerisationsgrad beträgt vorzugsweise 15.000 oder mehr, und noch bevorzugter 25.000 oder weniger.

**[0173]** Ein solches Polyvinylacetalharz hat eine bisher nicht erreichte hohe Festigkeit und kann die Festigkeit eines Verbundglases weiter erhöhen und dünnere Keramik-Flächengebilde ermöglichen.

**[0174]** Der Acetalisierungsgrad des Polyvinylacetalharzes beträgt vorzugsweise 50 Mol-% oder mehr, vorzugsweise 80 Mol-% oder weniger.

**[0175]** Wenn der Acetalisierungsgrad innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, kann das Polyvinylacetalharz eine umfassend verbesserte Löslichkeit in einem Lösungsmittel aufweisen. Darüber hinaus weist das Polyvinylacetalharz eine hinreichend verbesserte Kompatibilität mit einem Weichmacher auf, was das Formen des Polyvinylacetalharzes erleichtert.

**[0176]** Der Acetalisierungsgrad beträgt vorzugsweise 60 Mol-% oder mehr und noch bevorzugter 75 Mol-% oder weniger.

**[0177]** Der Gehalt des Polyvinylacetalharzes an Hydroxygruppen beträgt vorzugsweise 16 Mol-% oder mehr und vorzugsweise 50 Mol-% oder weniger.

**[0178]** Wenn der Gehalt an Hydroxygruppen innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, kann ein anorganisches Pulver bei der Herstellung einer keramischen Dispersionsschicht besser dispergiert werden. Auch kann die Kompatibilität des Polyvinylacetalharzes mit einem Weichmacher verbessert werden.

**[0179]** Der Gehalt an Hydroxygruppen beträgt vorzugsweise 20 Mol-% oder mehr und noch bevorzugter 33 Mol-% oder weniger.

**[0180]** Die vorliegende Erfindung schließt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes ein, welches das Acetalisieren des Polyvinylalkoholharzes, das durch das vorstehende Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes erhalten wurde, mit Zugabe eines Aldehyds beinhaltet.

**[0181]** Das Polyvinylalkoholharz der vorliegenden Erfindung weist ein ultrahohes Molekulargewicht auf und hat eine ausgezeichnete Zähigkeit und Transparenz. Das Polyvinylalkoholharz kann durch Acetalisierung ein Polyvinylacetalharz mit ultrahohem Molekulargewicht, hervorragender Zähigkeit und ausgezeichneter Transparenz bereitstellen.

**[0182]** Die Acetalisierung kann nach einem bekannten Verfahren durchgeführt werden und wird vorzugsweise in einem Wasserlösungsmittel, einem Lösungsmittelgemisch, das Wasser und ein mit Wasser kompatibles organisches Lösungsmittel enthält, oder einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

**[0183]** Das mit Wasser kompatible organische Lösungsmittel kann zum Beispiel ein alkoholisches organisches Lösungsmittel sein.

**[0184]** Beispiele für das organische Lösungsmittel beinhalten alkoholische organische Lösungsmittel, aromatische organische Lösungsmittel, aliphatische Esterlösungsmittel, Ketonlösungsmittel, niedere Paraffinlösungsmittel, Etherlösungsmittel, Amidlösungsmittel und Aminlösungsmittel.

**[0185]** Beispiele für die alkoholischen organischen Lösungsmittel beinhalten Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert-Butanol.

**[0186]** Beispiele für die aromatischen organischen Lösungsmittel beinhalten Xylol, Toluol, Ethylbenzol und Methylbenzoat.

**[0187]** Beispiele für die aliphatischen Esterlösungsmittel beinhalten Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Methylacetoacetat und Ethylacetoacetat.

- [0188]** Beispiele für die Ketonlösungsmittel beinhalten Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Benzophenon und Acetophenon.
- [0189]** Beispiele für die niederen Paraffinlösungsmittel beinhalten Hexan, Pentan, Oktan, Cyclohexan und Decan.
- [0190]** Beispiele für die Etherlösungsmittel beinhalten Diethylether, Tetrahydrofuran, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether und Propylenglykoldiethylether.
- [0191]** Beispiele für die Amidlösungsmittel beinhalten N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Acetanilid.
- [0192]** Beispiele für die Aminlösungsmittel beinhalten Ammoniak, Trimethylamin, Triethylamin, n-Butylamin, Di-n-Butylamin, Tri-n-Butylamin, Anilin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin und Pyridin.
- [0193]** Diese können allein oder in einer Mischung von zwei oder mehr davon verwendet werden. Unter dem Gesichtspunkt der Fähigkeit zur Lösung des Harzes und der leichten Reinigung sind Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und Tetrahydrofuran besonders bevorzugt.
- [0194]** Die Acetalisierung wird vorzugsweise in Anwesenheit eines Säurekatalysators durchgeführt.
- [0195]** Der Säurekatalysator ist nicht beschränkt, und Beispiele dafür beinhalten Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure und Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure. Diese Säurekatalysatoren können allein verwendet werden, oder zwei oder mehr Typen von Verbindungen können in Kombination verwendet werden. Unter diesen werden Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bevorzugt, besonders bevorzugt wird Salzsäure.
- [0196]** Der für die Acetalisierung verwendete Aldehyd kann ein Aldehyd sein, der eine kettenförmige aliphatische C1-C10-Gruppe, eine cyclische aliphatische C1-C10-Gruppe oder eine aromatische C1-C10-Gruppe enthält. Der verwendete Aldehyd kann ein herkömmlich bekannter Aldehyd sein. Der für die Acetalisierungsreaktion verwendete Aldehyd ist nicht beschränkt, und Beispiele dafür beinhalten aliphatische Aldehyde und aromatische Aldehyde.
- [0197]** Beispiele für die aliphatischen Aldehyde beinhalten Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, n-Valeraldehyd, n-Hexylaldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2-Ethylhexylaldehyd, n-Heptylaldehyd, n-Octylaldehyd, n-Nonylaldehyd, n-Decylaldehyd und Amylaldehyd.
- [0198]** Beispiele für die aromatischen Aldehyde beinhalten aromatische Aldehyde wie Benzaldehyd, Zimtaldehyd, 2-Methylbenzaldehyd, 3-Methylbenzaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, p-Hydroxybenzaldehyd, m-Hydroxybenzaldehyd, Phenylacetaldehyd und  $\beta$ -Phenylpropionaldehyd.
- [0199]** Diese Aldehyde können allein verwendet werden, oder zwei oder mehr Typen davon können in Kombination verwendet werden. Unter diesen Aldehyden werden Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, 2-Ethylhexylaldehyd und n-Nonylaldehyd bevorzugt, da sie eine ausgezeichnete Acetalisierungsreaktivität aufweisen und dem resultierenden Harz eine ausreichende interne Weichmacherwirkung und damit eine günstige Flexibilität verleihen können. Noch mehr bevorzugt werden Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, weil damit eine Klebstoffzusammensetzung mit besonders hoher Schlagzähigkeit und Haftfähigkeit auf Metall erzielt werden kann.
- [0200]** Die Menge des Aldehyds, die zugegeben werden soll, kann in Übereinstimmung mit dem Acetalisierungsgrad des angestrebten Polyvinylacetalharzes bestimmt werden. Insbesondere beträgt die Menge vorzugsweise 50 Mol-% oder mehr und 95 Mol-% oder weniger, noch bevorzugter 55 Mol-% oder mehr und 90 Mol-% oder weniger, bezogen auf 100 Mol-% des Polyvinylalkoholharzes. Die Menge in diesem Bereich wird bevorzugt, da die Acetalisierungsreaktion effizient durchgeführt werden kann und nicht umgesetzter Aldehyd leicht entfernt werden kann.
- [0201]** Die Verweilzeit nach der Reaktion beträgt vorzugsweise 1,5 Stunden oder länger, vorzugsweise 2 Stunden oder länger, obwohl dies von weiteren Bedingungen abhängig ist. Die Acetalisierungsreaktion kann

ausreichend lange laufen gelassen werden, indem die Verweilzeit wie vorstehend beschrieben eingestellt wird.

**[0202]** Die Verweiltemperatur nach der Reaktion beträgt vorzugsweise 15 °C oder mehr, vorzugsweise 20 °C oder mehr. Wenn die Verweiltemperatur wie vorstehend eingestellt wird, kann die Acetalisierungsreaktion vollständig ablaufen.

**[0203]** Das Polyvinylacetalharz zeichnet sich durch hervorragende Zähigkeit und Transparenz aus und kann für Anwendungen verwendet werden, die von diesen Eigenschaften profitieren.

**[0204]** Das Polyvinylacetalharz kann zum Beispiel für eine Zwischenschichtfolie für ein Verbundglas verwendet werden. Die vorliegende Erfindung schließt auch eine Zwischenschichtfolie für ein Verbundglas ein, die das Polyvinylacetalharz enthält.

**[0205]** Die Zwischenschichtfolie für ein Verbundglas kann durch Formen des Polyvinylacetalharzes und des Weichmachers zu einer Folie mit Hilfe eines Extruders hergestellt werden.

**[0206]** Die Zwischenschichtfolie für ein Verbundglas wird zwischen zwei Glasscheiben eingebracht und heiß verpresst, um ein Verbundglas zu erhalten.

**[0207]** Selbst wenn die Zwischenschichtfolie andere Harzschichten enthält, um dem Verbundglas bestimmte Eigenschaften zu verleihen, weist die Zwischenschichtfolie eine ausreichende Festigkeit auf, da das darin verwendete Polyvinylacetalharz eine ausgezeichnete Zähigkeit und Transparenz hat. Darüber hinaus kann ein dünneres Verbundglas hergestellt werden.

**[0208]** Das Polyvinylacetalharz kann auch in Bindemittelzusammensetzungen wie Bindemitteln für die Herstellung von keramischen Mehrschichtkondensatoren, Bindemitteln für Beschichtungsmaterialien und Bindemitteln für Sekundärbatterien verwendet werden.

**[0209]** Zum Beispiel werden viele keramische Vielschichtkondensatoren in elektronischen Geräten wie Smartphones eingebaut, und dazu ist ihre Miniaturisierung erforderlich. Die Verwendung von Polyvinylacetalharz kann zur Herstellung von Keramik-Flächengebilden mit höherer Festigkeit beitragen.

**[0210]** In einem keramischen Vielschichtkondensator wird das Bindemittel thermisch zersetzt. Wenn eine große Menge an Brennrückständen zurückbleibt, wird die Zuverlässigkeit des Kondensators verringert. Die Verwendung des Polyvinylacetalharzes kann die Menge des hinzuzufügenden Bindemittels verringern, wodurch der Brennrückstand verringert wird.

- Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

**[0211]** Die vorliegende Erfindung kann ein Polyvinylalkoholharz mit ultrahohem Molekulargewicht bereitstellen, das eine Harzfolie mit hoher Festigkeit und hoher Transparenz bereitstellen kann, wenn es acetalisiert wird. Die vorliegende Erfindung kann auch ein Polyvinylacetalharz, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes und ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes bereitstellen.

## BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0212]** Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen detaillierter beschrieben, doch ist die vorliegende Erfindung nicht nur auf diese Beispiele beschränkt.

(Beispiel 1)

(Herstellung von Polyvinylacetatharz (PVAc))

(Polymerisationsschritt)

**[0213]** Ein abtrennbarer 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Kühler, einem Thermometer, einem Wasserbad und einem Stickstoffgaseinlass ausgestattet war, wurde bereitgestellt. In den abtrennbaren Kolben wurden 900 Gewichtsteile Wasser und 100 Gewichtsteile Vinylacetat (Vac) als Monomer geladen. Der Inhalt

wurde mit einem Rührflügel bei 150 U/min gerührt, um das Monomer in Wasser zu dispergieren, wodurch eine Monomer-Mischlösung erhalten wurde.

**[0214]** Die resultierende Monomer-Mischlösung wurde 20 Minuten lang unter Verwendung von Stickstoffgas belüftet. Auf diese Weise wurde gelöster Sauerstoff entfernt. Anschließend wurde das abtrennbare Kolben-system mit Stickstoffgas gespült und die Temperatur wurde unter Rühren erhöht, bis das Wasserbad 60 °C erreichte. Getrennt davon wurde eine Polymerisationsinitiatorlösung durch Auflösen von 0,03 Gewichtsteilen Ammoniumdodecylsulfonat (DSA, Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 10 g/100 g) als wasserlösliches Tensid und 0,12 Gewichtsteilen Ammoniumpersulfat (APS) als Polymerisationsinitiator hergestellt. Die Lösung des Polymerisationsinitiators wurde der Monomermischlösung zugegeben, um die Polymerisation einzuleiten. Zwölf Stunden nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur beendet, wodurch eine wässrige Lösung (Polymerisationsaufschlämmung) erhalten wurde, die ein Polyvinylacetatharz mit einer Sulfongruppe an einem molekularen Ende der Hauptkette enthält.

**[0215]** Ein Teil der resultierenden wässrigen Lösung von 2 g wurde in einem Ofen bei 150 °C getrocknet, um den Feststoffgehalt des Harzes zu bestimmen. Die wässrige Lösung hatte einen Harzfeststoffgehalt von 10 Gew.-%, und es wurde bestätigt, dass alle verwendeten Monomere umgesetzt wurden.

**[0216]** Die Polymerisationsaufschlämmung wurde mit einem Zeta-Sizer analysiert. Für das Polyvinylacetatharz wurde eine mittlere Teilchengröße von 0,2 µm und ein CV-Wert der Teilchengröße von 4 % festgestellt.

(Rückgewinnungsschritt)

**[0217]** Zu der resultierenden wässrigen Lösung, die ein Polyvinylacetatharz enthält, wurden 0,01 Gewichtsteile n-Octylammoniumbromid (TOAB, Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 0,005 g/100 g, erhältlich von Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) als kationisches Tensid hinzugefügt, wodurch eine wässrige Harzlösung erhalten wurde.

**[0218]** Die resultierende wässrige Harzlösung wurde unter Verwendung eines Filtertuchs entwässert und in einem Vakuumofen, der auf 27 °C eingestellt war, für 18 Stunden getrocknet, wodurch ein Polyvinylacetatharz zurückgewonnen wurde.

**[0219]** Das resultierende Polyvinylacetatharz wurde einer Messung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts ( $M_w$ ) und des Zahlenmittels des Molekulargewichts ( $M_n$ ) in Bezug auf Polystyrol durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von LF-804 (erhältlich von Shoko) als Säule unterzogen. Es wurde festgestellt, dass das Polyvinylacetatharz ein  $M_w$  von 1.800.000 und ein  $M_n$  von 900.000 aufweist.

(Herstellung von Polyvinylalkoholharz (PVA))

**[0220]** Das resultierende Polyvinylacetatharz wurde zu Methanol (MeOH) als Lösungsmittel auf eine Konzentration von 6 Gew.-% zugegeben. Zu dieser Methanollösung des Polyvinylacetatharzes wurde eine Methanollösung von Natriumhydroxid (NaOH) in einer Menge von 0,05 mol/1 mol Harz zugegeben, gefolgt von der Verseifung bei 40 °C. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit Ethylacetat gewaschen und in einem Vakuumofen getrocknet, wodurch ein Polyvinylalkoholharz (PVA) erhalten wurde.

**[0221]** Der Verseifungsgrad des PVA gemessen nach JIS K6726 betrug 87,7 Mol-%.

**[0222]** Der Trübungspunkt des PVA wurde visuell gemessen und betrug 90 °C oder höher.

**[0223]** Der Anteil der ungelösten Komponenten, wenn das PVA in einer Konzentration von 4 Gew.-% in Wasser gelöst war, wurde durch eine Filtrationsmethode gemessen und betrug 0 Gew.-%. Im Speziellen wurde der Anteil der ungelösten Komponenten nach dem folgenden Verfahren gemessen. Zunächst wurde eine wässrige Harzlösung mit einer Konzentration von 4 Gew.-% 12 Stunden oder länger stehen gelassen, die Temperatur wurde auf 80 °C erhöht und anschließend wurde die Temperatur durch Stehenlassen der Lösung auf Raumtemperatur gesenkt. Anschließend wurden Wasser und Harz, das Wasser absorbiert hatte und aufgequollen war, mit Hilfe eines Metallsiebs (#100 mesh) getrennt. Das abgetrennte Harz wurde drei Stunden lang bei 60 °C getrocknet, und das Gewicht des Harzes einschließlich des Metallsiebs wurde nach dem Trocknen gemessen.

**[0224]** Der Anteil der ungelösten Komponenten wurde anhand der folgenden Formel berechnet.

Anteil der ungelösten Komponenten (Gew. - %) =  $100 \times (W1 - W2) / W0$

(W0: Anfangsgewicht des Harzes, W1: Gewicht des Harzes einschließlich Metallsieb nach dem Trocknen, W2: Anfangsgewicht des Metallsiebs)

**[0225]** Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) und das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) wurden ebenfalls mittels GPC gemessen, und es wurde festgestellt, dass das Polyvinylalkoholharz ein Mw von 1.800.000 und ein Mn von 900.000 aufweist.

**[0226]** Für die GPC-Analyse wurde Shodex KF-807, erhältlich von Showa Denko K.K., als Trennsäule verwendet. Die Bewertung wurde an einer Probe durchgeführt, die durch Verdünnen des PVA mit THF auf 0,01 bis 0,05 Gew.-% hergestellt wurde. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) und das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) wurden auf Grundlage einer Kalibrierungskurve berechnet, die unter Verwendung des hochmolekularen Standardpolystyrols EasiVial PS-H, erhältlich von GL Sciences Inc., als Standardsubstanz erstellt wurde.

(Herstellung von Polyvinylacetalharz (PVB))

**[0227]** Ein Teil des resultierenden Polyvinylalkoholharzes von 275 g wurde zu 2.890 Gewichtsteilen reinem Wasser hinzugefügt und durch Erhitzen gelöst. Die Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 12 °C eingestellt und es wurden 201 Gewichtsteile eines Salzsäurekatalysators mit 35 Gew.-% und 148 Gewichtsteile n-Butyraldehyd zugegeben. Unter Beibehaltung dieser Temperatur wurde das Reaktionsprodukt abgeschieden.

**[0228]** Anschließend wurde das Reaktionssystem auf 45 °C erwärmt und drei Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, um die Reaktion abzuschließen. Das Reaktionsprodukt wurde mit einem Wasserüberschuss gewaschen, um nicht umgesetztes n-Butyraldehyd abzuwaschen, und der Salzsäurekatalysator wurde neutralisiert. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen wurde ein weißes, pulverförmiges Polyvinylacetalharz (PVB) gewonnen.

**[0229]** Das resultierende Polyvinylacetalharz wurde einer Messung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts in Bezug auf Polystyrol durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von LF-804 (erhältlich bei Shoko) als Säule unterzogen. Es wurde ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1.820.000 für das Polyvinylacetalharz festgestellt.

(Beispiele 2 bis 10)

**[0230]** Ein Polyvinylacetatharz und ein Polyvinylalkoholharz wurden wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das wasserlösliche Tensid und der Polymerisationsstarter der in Tabelle 1 gezeigten Typen zugegeben wurden, um die in Tabelle 1 gezeigte Formulierung zu erhalten.

**[0231]** Ein Polyvinylacetalharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass n-Butyraldehyd hinzugefügt wurde, um die in Tabelle 3 gezeigte Formulierung zu erhalten.

**[0232]** Es wurden die folgenden wasserlöslichen Tenside und Polymerisationsinitiatoren verwendet.

<Wasserlösliches Tensid>

**[0233]** Ammonium-p-Toluolsulfonat: Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 63 g/100 g

<Polymerisationsstarter>

**[0234]** VA-057: 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin]tetrahydrat (erhältlich von Fujifilm Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) Tetramethylammoniumperoxodisulfat

P-Toluolsulfonylperoxid

Peroxodisulfonsäure

VA-61: 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]

V-50: 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (erhältlich von Fujifilm Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

VA-086: 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] (erhältlich von Fujifilm Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

(Beispiele 11 bis 16)

**[0235]** Eine wässrige Lösung (Polymerisationsaufschlämmung), die ein Polyvinylacetatharz (PVAc) enthielt, wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Vinylacetat, Wasser, ein wasserlösliches Tensid und ein Polymerisationsinitiator zugegeben wurden, um die in Tabelle 1 gezeigte Formulierung zu erhalten, und dass der Rückgewinnungsschritt nicht durchgeführt wurde.

**[0236]** Ein Polyvinylalkoholharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die in Tabelle 2 gezeigte Verbindung als Verseifungskatalysator zu der vorstehend erhaltenen Polymerisationsaufschlämmung zugegeben wurde.

**[0237]** Ein Polyvinylacetalharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylalkoholharz verwendet wurde.

**[0238]** Die folgenden Verseifungskatalysatoren wurden verwendet.

<Verseifungskatalysator>

**[0239]** Dialkylamin-Verbindung: Diethylamin

Trialkylamin-Verbindung: Triethylamin (Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 8 g/100 g)

Tributylamin: Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 0,3 g/100 g

(Beispiele 17 bis 23)

**[0240]** Ein Polyvinylacetatharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Vinylacetat, Wasser, ein wasserlösliches Tensid, ein Polymerisationsinitiator und ein kationisches Tensid zugegeben wurden, um die in Tabelle 1 gezeigte Formulierung zu erhalten.

**[0241]** Ein Polyvinylalkoholharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass der Typ des Lösungsmittels und die Menge des Verseifungskatalysators wie in Tabelle 2 gezeigt verändert wurden.

**[0242]** Ein Polyvinylacetalharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylalkoholharz verwendet wurde.

**[0243]** Es wurde das folgende kationische Tensid verwendet.

<Kationisches Tensid>

**[0244]** Stearinsäure-Dimethylaminopropylamid: Löslichkeit in Wasser bei 25 °C von 1 mg / 100 g

(Vergleichsbeispiel 1)

**[0245]** Ein abtrennbarer 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Kühler, einem Thermometer, einem Wasserbad und einem Stickstoffgaseinlass ausgestattet war, wurde bereitgestellt. In den Kolben wurden 300 Gewichtsteile ionenausgetauschtes Wasser, 12 Gewichtsteile Nonipol 400 (erhältlich von Sanyo Chemical Industries, Ltd.) als Tensid, 0,05 Gewichtsteile Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat und 0,5 Gewichtsteile Natriumformaldehydsulfoxylat geladen und durch Rühren aufgelöst. 300 Gewichtsteile Vinylacetat, das bei 60 °C entgast wurde, und 100 Gewichtsteile Methanol wurden in den Kolben unter Stickstoffzufuhr zugegeben und anschließend 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gemischt. Das Flüssigkeitsgemisch wurde dann unter Stickstoffatmosphäre auf 20 °C abgekühlt, dazu wurde 0,03%-ige Wasserstoffperoxidlösung, die separat mit entgastem, ionenausgetauschtem Wasser hergestellt wurde, gleichmäßig und kontinuierlich mit 12 Teilen/Stunde eingetropt, um die Polymerisation zu initiieren. Zwei Stunden nach dem Start wurde die Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung gestoppt, als die Polymerisationsrate 48 % erreicht hatte, und es wurden 1,0 Teile Hydrochinon zugegeben, um die Polymerisation zu stoppen, wodurch eine wässrige Lösung (Polymerisationsaufschlämmung) erhalten wurde, die ein Polyvinylacetatharz enthielt.

**[0246]** Die Polymerisationsaufschlämmung wurde mit einem Zeta-Sizer analysiert. Für das Polyvinylacetatharz wurde eine mittlere Teilchengröße von 0,2 µm und ein CV-Wert von 20 % festgestellt.

**[0247]** Die vorstehende erhaltene Polymerisationsaufschlämmung wurde sprühgetrocknet, wodurch eine Polyvinylacetatharz-Zusammensetzung erhalten wurde.

**[0248]** Das vorstehend erhaltene Polyvinylacetatharz war in Aceton und Methanol löslich. Das Polyvinylacetatharz wies ein Molekulargewicht von 1.000.000 auf.

**[0249]** Ein Polyvinylacetatharz und ein Polyvinylalkoholharz wurden wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylacetatharz verwendet wurde.

(Vergleichsbeispiel 2)

**[0250]** Ein abtrennbarer 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Kühler, einem Thermometer, einem Wasserbad und einem Stickstoffgaseinlass ausgestattet war, wurde bereitgestellt. In den abtrennbaren 2-l-Kolben wurden 900 Gewichtsteile Wasser und 100 Gewichtsteile Vinylacetat als Monomer geladen. In den Kolben wurden 2,0 Gewichtsteile Azobisisobutyronitril (AIBN) als ein Polymerisationsstarter und 12 Gewichtsteile Natriumdodecylsulfonat als Emulgator zugegeben. Das Reaktionssystem wurde unter Verwendung eines Homogenisators emulgiert.

**[0251]** Die emulgierte Monomer-Mischlösung wurde 20 Minuten lang mit Stickstoffgas belüftet. Auf diese Weise wurde gelöster Sauerstoff entfernt. Anschließend wurde das abtrennbare Kolbensystem mit Stickstoffgas gespült und die Temperatur wurde unter Rühren erhöht, bis das Wasserbad 60 °C erreichte, wodurch die Polymerisation initiiert wurde. Zwölf Stunden nach Beginn der Polymerisation wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Polymerisation beendet, wodurch eine wässrige Lösung (Polymerisationsaufschlämmung) erhalten wurde, die ein Polyvinylacetatharz mit einer Isobutyronitrilgruppe an einem molekularen Ende der Hauptkette enthält.

**[0252]** Ein Teil der resultierenden wässrigen Lösung von 2 g wurde in einem Ofen bei 150 °C getrocknet, um den Feststoffgehalt des Harzes zu bestimmen. Die Feststoffkonzentration des Harzes in der wässrigen Lösung betrug 3 Gew.-%, und es wurde bestätigt, dass die Monomere teilweise umgesetzt wurden.

**[0253]** Die Polymerisationsaufschlämmung wurde mit einem Zeta-Sizer analysiert. Für das Polyvinylacetatharz wurde eine mittlere Teilchengröße von 10 µm und ein CV-Wert von 40 % festgestellt.

**[0254]** Die resultierende Polymerisationsaufschlämmung wurde unter Verwendung eines Filtertuchs entwässert und in einem Vakuumofen, der auf 27 °C eingestellt war, für 18 Stunden getrocknet, wodurch ein Polyvinylacetatharz erhalten wurde.

**[0255]** Das vorstehend erhaltene Polyvinylacetatharz war in Aceton und Methanol löslich. Das Polyvinylacetatharz wies ein Molekulargewicht von 150.000 auf.

**[0256]** Ein Polyvinylalkoholharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylacetatharz verwendet wurde.

**[0257]** Ein Polyvinylacetatharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylalkoholharz verwendet wurde und die zugegebenen Mengen an Polyvinylalkoholharz, Wasser und Aldehyd wie in Tabelle 3 gezeigt waren.

(Vergleichsbeispiele 3 bis 5)

**[0258]** Ein Polyvinylacetatharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass der Typ und die Menge des wasserlöslichen Tensids wie in Tabelle 1 gezeigt waren.

**[0259]** Ein Polyvinylalkoholharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass der Typ des Lösungsmittels und die zugegebene Menge des Verseifungskatalysators wie in Tabelle 2 gezeigt waren.

**[0260]** Ein Polyvinylacetatharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylalkoholharz verwendet wurde.

**[0261]** Das folgende wasserlösliche Tensid wurde verwendet.

<Wasserlösliches Tensid>

**[0262]** Polycarbonsäure: Demol P (Kao Corporation)

(Vergleichsbeispiel 6)

**[0263]** Ein abtrennbarer 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Kühler, einem Thermometer, einem Wasserbad und einem Stickstoffgaseinlass ausgestattet war, wurde bereitgestellt. In den abtrennbaren 2-l-Kolben wurden 700 Gewichtsteile Wasser und 100 Gewichtsteile Vinylacetat als Monomer geladen. In den Kolben wurden ferner 2,3 Gewichtsteile Natriumdodecylsulfonat als ein Emulgator zugegeben, gefolgt von der Emulgierung des Reaktionssystems unter Verwendung eines Homogenisators.

**[0264]** Eine Polymerisationsinitiator-Lösung wurde durch Auflösen von 1,2 Gewichtsteilen Ammoniumpersulfat (APS) als ein Polymerisationsinitiator in 200 Gewichtsteilen Wasser hergestellt. Die emulgierte Monomer-Mischlösung wurde 20 Minuten lang mit Stickstoffgas belüftet. Auf diese Weise wurde gelöster Sauerstoff entfernt. Anschließend wurde das abtrennbare Kolbensystem mit Stickstoffgas gespült und die Temperatur wurde unter Rühren erhöht, bis das Wasserbad 60 °C erreichte. Die Polymerisationsinitiator-Lösung wurde tropfenweise zu dem System zugegeben, um die Polymerisation zu initiieren. Zwölf Stunden nach Beginn der Polymerisation wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Polymerisation beendet, wodurch eine wässrige Lösung (Polymerisationsaufschlämmung) erhalten wurde, die ein Polyvinylacetatharz mit einer Sulfongruppe an einem molekularen Ende der Hauptkette enthält.

**[0265]** Ein Teil der resultierenden wässrigen Lösung von 2 g wurde in einem Ofen bei 150 °C getrocknet, um den Feststoffgehalt des Harzes zu bestimmen. Die Feststoffkonzentration des Harzes in der wässrigen Lösung betrug 3 Gew.-%, und es wurde bestätigt, dass die verwendeten Monomere teilweise umgesetzt wurden.

**[0266]** Die Polymerisationsaufschlämmung wurde mit einem Zeta-Sizer analysiert. Für das Polyvinylacetatharz wurde eine mittlere Teilchengröße von 0,2 µm und ein CV-Wert von 20 % festgestellt.

**[0267]** Die resultierende Polymerisationsaufschlämmung wurde unter Verwendung eines Filtertuchs entwässert und in einem Vakuumofen, der auf 27 °C eingestellt war, für 18 Stunden getrocknet, wodurch ein Polyvinylacetatharz erhalten wurde.

**[0268]** Das vorstehend erhaltene Polyvinylacetatharz war in Aceton und Methanol löslich. Das Polyvinylacetatharz wies ein Molekulargewicht von 900.000 auf.

**[0269]** Ein Polyvinylalkoholharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylacetatharz verwendet wurde.

**[0270]** Ein Polyvinylacetatharz wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das vorstehend erhaltene Polyvinylalkoholharz verwendet wurde und die zugegebenen Mengen an Polyvinylalkoholharz, Wasser und dem Aldehyd wie in Tabelle 3 gezeigt waren.

(Bewertung)

(Messung an Polyvinylalkoholharz)

**[0271]** Für jedes der erhaltenen Polyvinylalkoholharze wurden die Menge des Zersetzungsgases bei 400 °C bis 600 °C, das aus der Verbrennung des wasserlöslichen Tensids stammt, und die Menge des Zersetzungsgases bei 200 °C bis 300 °C, das aus der Zersetzung des Polyvinylalkoholharzes selbst stammt, mit einem thermogravimetrischen Massenspektrometer (TG-MS-Gerät, erhältlich von Netzsch) gemessen. Auf Grundlage der erhaltenen Werte wurde die Menge des wasserlöslichen Tensids in dem Polyvinylalkoholharz berechnet.

**[0272]** Auch die Menge des kationischen Tensids, die Menge der Dialkylaminverbindung und die Menge der Trialkylaminverbindung wurden mittels GC-MS berechnet.

## (PVA-Folie)

**[0273]** Zu 190 Gewichtsteilen Wasser wurden 10 Gewichtsteile des vorstehend erhaltenen Polyvinylalkoholharzes, 40 Gewichtsteile Glycerin als Weichmacher und 0,4 Gewichtsteile Polyethersilikon (KF-642, erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co.) als Entschäumer zugegeben, wodurch eine wässrige Polyvinylalkoholharzlösung hergestellt wurde. Die resultierende wässrige Lösung wurde auf eine PET-Abziehfolie aufgetragen, um eine flüssige Beschichtung zu bilden, die auf eine auf 80 °C erhitzte verchromte Trommel gegossen und drei Minuten lang getrocknet wurde, wodurch eine 40-µm-PVA-Folie erhalten wurde.

**[0274]** Die so erhaltene PVA-Folie wurde 24 Stunden lang bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und dann auf eine Größe von 100 mm × 15 mm zugeschnitten, wodurch eine Messprobe (PVA-Folie) hergestellt wurde. An der Messprobe wurde ein Zugversuch in Übereinstimmung mit JIS K7113 bei einer Temperatur von 23 °C, einer Luftfeuchtigkeit von 50 % und einer Abziehggeschwindigkeit von 100 mm/min durchgeführt, um die Bruchfestigkeit (kgf/mm<sup>2</sup>) und die Bruchdehnung (%) zu bestimmen.

## (PVB-Harzfolie)

**[0275]** Das vorstehend erhaltene Polyvinylacetalharz wurde in einer Menge von 10 Gewichtsteilen zu 90 Gewichtsteilen einer Ethanol-/Toluol-Lösungsmittelmischung (Gewichtsverhältnis: 1:1) gegeben und unter Rühren gelöst. Auf diese Weise wurde eine Zusammensetzung für ein Harz-Flächengebilde erhalten.

**[0276]** Die resultierende Zusammensetzung für ein Harz-Flächengebilde wurde unter Verwendung eines Beschichters auf eine abziehfähige PET-Folie auf eine Dicke von 20 µm nach Trocknung aufgetragen, gefolgt von einer Erwärmung und Trocknung. So wurde eine Messprobe (Harz-Flächengebilde) hergestellt.

**[0277]** Die Messprobe wurde mit einem Autograph (AGS-J, erhältlich von Shimadzu Corporation) bei einer Zuggeschwindigkeit von 20 mm/min nach einem Verfahren in Übereinstimmung mit JIS K7113 gestreckt und die Bruchspannung gemessen. Die Festigkeit wurde anhand der folgenden Kriterien bewertet.

- (Gut): Bruchspannung von 100 MPa oder mehr
- × (Schlecht): Bruchspannung von weniger als 100 MPa

## (Zwischenschichtfolie für Verbundglas)

**[0278]** Das vorstehend erhaltene Polyvinylacetalharz in einer Menge von 100 Gewichtsteilen und 40 Gewichtsteile Triethylglykol-di-2-ethylbutyrat als Weichmacher wurden gemischt, und das Gemisch wurde mit einer Mischwalze gründlich schmelzgeknetet und dann mit einer Pressformmaschine bei 150 °C für 30 Minuten pressgeformt. Auf diese Weise wurde ein Harz (Zwischenschichtfolie für ein Verbundglas) mit einer Dicke von 0,3 mm erhalten.

**[0279]** Die resultierende Harzfolie wurde zwischen zwei transparente Floatglasscheiben (30 cm Länge × 30 cm Breite × 3 mm Dicke) gelegt und in einem Gummibeutel verpackt, gefolgt von einer Entgasung unter einem Vakuum von 20 Torr für 20 Minuten. Das resultierende Laminat wurde in einen Ofen bei 90 °C gebracht und für 30 Minuten unter Vakuumpression gehalten. Auf diese Weise wurde ein Verbundglas erhalten.

**[0280]** Die Transparenz des resultierenden Verbundglases wurde in Übereinstimmung mit JIS R3205 bestimmt. Darüber hinaus wurde das Schälverhalten beim Kugelfalltest in Übereinstimmung mit JIS R3205 bestimmt und die Höhe bei dem Kugelfalltest gemessen, bei welcher sichtbare Risse auftraten. Die Festigkeit wurde anhand der folgenden Kriterien bewertet.

- (Gut): 6,0 m oder mehr
- × (Schlecht): weniger als 6,0 m

[Tabelle 1]

	Polymerisationsschritt						Rückgewinnungsschritt				PVAc						
	VAc	Wasser	Wasserlösliches Tensid		Polymerisationsstarter		Kationisches Tensid		Mittlere Partikelgröße µm	CV-Wert %	Mw x 10 <sup>-4</sup>	Mn x 10 <sup>-4</sup>	Mw/Mn				
			Typ	Gewichtsstelle	Typ	Endgruppe	Typ	Gewichtsstelle									
Beispiel 1	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	4	180	90	2				
Beispiel 2	100	900	DSA	0,03	VA-067	2-Carboxethylamidin-Gruppe (Carboxygruppe)	0,12	TOAB	0,01	6	260	100	2,6				
Beispiel 3	100	900	DSA	0,03	Tetramethylammoniumperoxodisulfat	Alkylsulfonylegruppe	0,12	TOAB	0,01	5	200	90	2,2				
Beispiel 4	100	900	DSA	0,03	P-Toluolsulfonsäure-Peroxid	Aromatische Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	6	380	160	2,4				
Beispiel 5	100	900	DSA	0,03	Peroxodischwefelsäure	Sulfingruppe	0,12	TOAB	0,01	5	100	35	2,9				
Beispiel 6	100	900	DSA	0,03	VA-61	Imidazolringgruppe	0,12	TOAB	0,01	5	200	110	1,8				
Beispiel 7	100	900	DSA	0,03	V-60	Amidogruppe	0,12	TOAB	0,01	4	270	90	3				
Beispiel 8	100	900	DSA	0,03	VA-086	Hydroxygruppe	0,12	TOAB	0,01	7	210	100	2,1				
Beispiel 9	100	900	Ammonium-p-Toluolsulfonat	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	4	200	100	2				
Beispiel 10	100	900	-	0	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	7	200	80	2,5				
Beispiel 11	10	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	Keine	0,005	4	100	50	2				
Beispiel 12	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	Keine	0,2	4	180	90	2				
Beispiel 13	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	Keine	0,2	4	180	90	2				
Beispiel 14	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,04	Keine	0,5	7	410	150	2,7				
Beispiel 15	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,02	Keine	0,6	8	440	120	3,7				
Beispiel 16	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	Keine	0,2	4	180	90	2				
Beispiel 17	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	Dimethylaminopropylamid-Stearyl	0,01	4	180	90	2				
Beispiel 18	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	4	180	90	2				
Beispiel 19	200	900	-	0	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	15	180	62	3,5				
Beispiel 20	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	4	180	90	2				
Beispiel 21	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	4	180	90	2				
Beispiel 22	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	4	180	90	2				
Beispiel 23	100	900	DSA	0,03	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	4	180	90	2				
Vergleichsbeispiel 1			Herkömmliches Verfahren (Redox-Polymerisation durch Eisen-(II)-Sulfat und Wasserstoffperoxid)										0,2	20	100	20	5
Vergleichsbeispiel 2	100	900	DSA	12	AIBN	Isobutyronitrilgruppe	2	Keine		10	40	15	2,4	6,3			
Vergleichsbeispiel 3	100	900	DSA	0,03	2,2'-Azobis(2-methylpropanitril)	Propionitril	0,12	TOAB	0,01	50	15	3	5				
Vergleichsbeispiel 4	100	900	DSA	0,5	APS	Sulfongruppe	0,12	TOAB	0,01	30	30	10	3				
Vergleichsbeispiel 5	100	900	Polycarbonsäure	0,3	APS	Sulfongruppe	0,4	TOAB	0,01	30	30	7	4,3				
Vergleichsbeispiel 6	100	700	DSA	2,3	APS	Sulfongruppe	1,2	TOAB	0,01	20	90	30	3				

[Tabelle 2]

PVA	Versetzungsschritt				PVA				Bewertung					
	PVC	Lösungsmittel	Versetzungskatalysator		Mw x 10 <sup>-4</sup>	Mn x 10 <sup>-4</sup>	Mw/Mn	Versetzungsgrad Mol-%	Trübungspunkt °C	Wasserdichte Anteil der ungelösten Komponenten Gew.-%	Kationisches Tensid Gew.-%	Diälylamin /Triälylamin- Gehalt Gew.-%	Festigkeit PVA-Folie	Bruchfestigkeit dehnung
			Type	Mengenverhältnis mol/PVAc										
Beispiel 1	6	MeOH	NaOH	0,05	180	90	2	87,7	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	9,4	400
Beispiel 2	6	MeOH	NaOH	0,05	260	100	2,6	97	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	10,4	460
Beispiel 3	6	MeOH	NaOH	0,05	200	80	2,2	81	45	0	0,0002	0	9,4	400
Beispiel 4	6	MeOH	NaOH	0,05	380	160	2,4	95	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	16,6	730
Beispiel 5	6	MeOH	NaOH	0,05	100	35	2,9	93	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	4	160
Beispiel 6	6	MeOH	NaOH	0,05	200	110	1,8	79	43	0	0,0002	0	11,4	500
Beispiel 7	6	MeOH	NaOH	0,05	270	90	3	77	38	0	0,0002	0	9,4	400
Beispiel 8	6	MeOH	NaOH	0,05	210	100	2,1	90	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	10,4	460
Beispiel 9	6	MeOH	NaOH	0,05	200	100	2	95	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	10,4	460
Beispiel 10	6	MeOH	NaOH	0,05	200	80	2,5	95	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	8,3	368
Beispiel 11	6	-	Diethylamin	0,05	100	50	2	72	36	0	0,01	0	0,002	5,2
Beispiel 12	6	-	Diethylamin	0,05	180	90	2	74	39	0	0,01	0	0,002	9,4
Beispiel 13	6	-	Triethylamin	0,05	180	90	2	74	39	0	0,01	0	0,002	9,4
Beispiel 14	6	-	Diethylamin	0,05	410	150	2,7	73	37	0	0,01	0	0,002	15,6
Beispiel 15	6	-	Diethylamin	0,05	440	120	3,7	75	40	0	0,02	0	0,002	12,5
Beispiel 16	6	-	Tributylamin	0,05	180	90	2	70	35	0	0,01	0	0,002	9,4
Beispiel 17	6	MeOH	NaOH	0,05	180	90	2	89	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	9,4	400
Beispiel 18	6	MeOH	NaOH	0,05	180	90	2	92	90 °C oder mehr	0	0,0001	0	9,4	400
Beispiel 19	6	MeOH	NaOH	0,05	180	52	3,5	88	90 °C oder mehr	0	0,0002	0	5,4	240
Beispiel 20	6	Aceton	NaOH	0,05	180	90	2	70	35	0	0,01	0,0002	0	9,4
Beispiel 21	6	Aceton	NaOH	0,05	180	90	2	75	40	0	0,01	0,0002	0	9,4
Beispiel 22	6	MeOH	NaOH	0,08	180	90	2	99	Unlöslich in Wasser	5	0,01	0,0002	0	9,4
Beispiel 23	6	MeOH	NaOH	0,12	180	90	2	99,5	Unlöslich in Wasser	61	0,01	0,0002	0	9,4
Vergleichsbeispiel 1	6	MeOH	NaOH	0,05	100	20	5	99,5	90 °C oder mehr	0	1,2	0	0	2
Vergleichsbeispiel 2	6	MeOH	NaOH	0,05	15	2,4	6,3	97	90 °C oder mehr	0	4	0	0	0,2
Vergleichsbeispiel 3	6	MeOH	NaOH	0,05	15	3	3	97	90 °C oder mehr	0	0,01	0	0	0,3
Vergleichsbeispiel 4	6	MeOH	NaOH	0,05	30	10	3	95	90 °C oder mehr	0	0,15	0	0	1
Vergleichsbeispiel 5	6	Aceton	NaOH	0,03	30	7	4,3	65	Trüb bei Raumtemperatur	30	0,2	0	0	0,7
Vergleichsbeispiel 6	6	MeOH	NaOH	0,05	90	30	3	88	90 °C oder mehr	0	0,01	0,0002	0	3

[Tabelle 3]

	Acetalisierungsschritt					Bewertung				
	PVA Gewichts- teile	Wasser Gewichts- teile	Aldehyd		PVB Mw ( $\times 10^{-3}$ )	PVB-Harzfolie		Zwischenschichtfolie für Verbundglas		Rate
			Typ	Gewichts- teile		Festigkeit	Rate	Transparenz	Festigkeit	
Beispiel 1	275	2890	n-Butylaldehyd	148	182	124	○	Gut	6,5	○
Beispiel 2	314	2900	n-Butylaldehyd	172	257	147	○	Gut	7	○
Beispiel 3	275	2890	n-Butylaldehyd	148	212	131	○	Gut	6,5	○
Beispiel 4	275	2890	n-Butylaldehyd	148	390	168	○	Gut	7	○
Beispiel 5	275	2890	n-Butylaldehyd	148	108	109	○	Gut	6	○
Beispiel 6	275	2890	n-Butylaldehyd	148	199	127	○	Gut	6,5	○
Beispiel 7	275	2890	n-Butylaldehyd	148	267	149	○	Gut	7	○
Beispiel 8	275	2890	n-Butylaldehyd	148	205	126	○	Gut	6,5	○
Beispiel 9	275	2890	n-Butylaldehyd	148	209	129	○	Gut	6,5	○
Beispiel 10	275	2890	n-Butylaldehyd	148	210	131	○	Gut	6,5	○
Beispiel 11	275	2890	n-Butylaldehyd	148	105	106	○	Leicht gelb	6	○
Beispiel 12	275	2890	n-Butylaldehyd	148	185	127	○	Gut	6,5	○
Beispiel 13	275	2890	n-Butylaldehyd	148	184	124	○	Gut	6,5	○
Beispiel 14	275	2890	n-Butylaldehyd	148	400	180	○	Gut	7	○
Beispiel 15	275	2890	n-Butylaldehyd	148	420	181	○	Gelb	7	○
Beispiel 16	275	2890	n-Butylaldehyd	148	178	120	○	Leicht gelb	6,5	○
Beispiel 17	275	2890	n-Butylaldehyd	148	180	123	○	Gut	6,5	○
Beispiel 18	275	2890	n-Butylaldehyd	148	180	123	○	Leicht trüb	6,5	○
Beispiel 19	275	2890	n-Butylaldehyd	148	182	124	○	Gut	6,5	○
Beispiel 20	275	2890	n-Butylaldehyd	148	183	124	○	Gut	6,5	○
Beispiel 21	275	2890	n-Butylaldehyd	148	182	124	○	Gut	6,5	○
Beispiel 22	275	2890	n-Butylaldehyd	148	98	101	○	Gut	6	○
Beispiel 23	275	2890	n-Butylaldehyd	148	95	100	○	Gut	6	○
Vergleichs- beispiel 1	275	2890	n-Butylaldehyd	148	102	51	x	Trüb	2,5	x
Vergleichs- beispiel 2	314	2900	n-Butylaldehyd	172	16	38	x	Trüb	2	x
Vergleichs- beispiel 3	275	2890	n-Butylaldehyd	148	15	36	x	Leicht gelb	2	x
Vergleichs- beispiel 4	275	2890	n-Butylaldehyd	148	31	44	x	Trüb	2	x
Vergleichs- beispiel 5	275	2890	n-Butylaldehyd	148	32	24	x	Trüb	1	x
Vergleichs- beispiel 6	275	2890	n-Butylaldehyd	148	84	96	x	Gut	5	x

GEWERBLICHE ANWENDBARKEIT

[0281] Die vorliegende Erfindung kann ein Polyvinylalkoholharz mit ultrahohem Molekulargewicht bereitstellen, das eine Harzfolie mit hoher Festigkeit und hoher Transparenz bereitstellen kann, wenn es acetalisiert wird. Die vorliegende Erfindung kann auch ein Polyvinylacetalharz, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes und ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes bereitstellen.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- JP 1945837 [0008]
- JP 2534294 B [0008]
- JP 2599716 B [0008]
- JP H0312606 A [0149]
- JP S59145255 A [0149]

**Patentansprüche**

1. Polyvinylalkoholharz, umfassend wenigstens eine, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, einer aromatischen Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolingruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist, an wenigstens einem molekularen Ende einer Hauptkette, mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 1.000.000 oder mehr, und umfassend ein wasserlösliches Tensid in einer Menge von 0,02 Gew.-% oder weniger.
2. Polyvinylalkoholharz nach Anspruch 1, enthaltend 0,0000001 Gew.-% oder mehr eines kationischen Tensids.
3. Polyvinylalkoholharz nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein Verhältnis (Mw/Mn) des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (Mw) zu einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) 1,0 bis 3,0 beträgt.
4. Polyvinylalkoholharz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polyvinylalkoholharz einen Verseifungsgrad von 70 Mol-% oder mehr und 99 Mol-% oder weniger aufweist.
5. Polyvinylalkoholharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polyvinylalkoholharz eine Trübungstemperatur von 30 °C oder höher aufweist.
6. Polyvinylalkoholharz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polyvinylalkoholharz wenigstens eine enthält, die aus der aus einer eine C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Dialkylaminverbindung und einer eine C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Trialkylaminverbindung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
7. Polyvinylacetalharz, das ein acetalisiertes Produkt des Polyvinylalkoholharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.
8. Zwischenschichtfolie für ein Verbundglas, umfassend das Polyvinylacetalharz nach Anspruch 7.
9. Bindemittelzusammensetzung, umfassend das Polyvinylacetalharz nach Anspruch 7.
10. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes, umfassend:  
einen Polymerisationsschritt des Polymerisierens eines Vinylesters mit Zugabe eines Polymerisationsinitiators, um einen Polyvinylester herzustellen, und  
einen Verseifungsschritt des Verseifens des Polyvinylesters mit Zugabe eines Verseifungskatalysators, um ein wasserlösliches Polyvinylalkoholharz herzustellen,  
wobei der Polymerisationsinitiator wenigstens eine enthält, die aus der aus einer Sulfongruppe, einer Alkylsulfonylgruppe, einer aromatischen Sulfonylgruppe, einer Sulfingruppe, einer Imidazolingruppe, einer Carboxygruppe, einer Amidgruppe, einer Aminogruppe und einer Hydroxygruppe bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
11. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes nach Anspruch 10, wobei in dem Polymerisationsschritt ein wasserlösliches Tensid in einer Menge von 0,02 Gewichtsteilen oder weniger je 100 Gewichtsteile des Vinylesters zugegeben wird.
12. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes nach Anspruch 10 oder 11, wobei der Polymerisationsschritt das Zugeben eines Polymerisationsinitiators zu einer einen Vinylester und Wasser enthaltenden wässrigen Monomerlösung beinhaltet, um eine einen Polyvinylester enthaltende wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlammung herzustellen, wobei der Polyvinylester in der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlammung eine mittlere Teilchengröße von 0,01 µm oder mehr und 10 µm oder weniger aufweist, und  
der Verseifungsschritt das direkte Zugeben eines Verseifungskatalysators zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlammung beinhaltet, um den Polyvinylester zu verseifen, wobei der Verseifungskatalysator wenigstens einer ist, der aus der aus einer eine C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Dialkylaminverbindung und einer eine C1-C10-Alkylgruppe aufweisenden Trialkylaminverbindung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes nach Anspruch 10 oder 11, wobei der Polymerisationsschritt das Zugeben eines Polymerisationsinitiators zu einer einen Vinylester und

Wasser enthaltenden wässrigen Monomerlösung beinhaltet, um eine einen Polyvinylester enthaltende wässrige Emulsionspolymerisationsaufschlämmung herzustellen, und ferner einen Rückgewinnungsschritt des Filterns einer durch Zugeben eines kationischen Tensids zu der wässrigen Emulsionspolymerisationsaufschlämmung hergestellten Aufschlämmung umfasst, um den Polyvinylester zurückzugewinnen, und der Verseifungsschritt das Verseifen des in dem Rückgewinnungsschritt zurückgewonnenen Polyvinylesters beinhaltet.

14. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei ein Verhältnis ( $M_w/M_n$ ) eines Gewichtsmittels des Molekulargewichts ( $M_w$ ) zu einem Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) des Polyvinylesters 1,0 bis 3,0 beträgt.

15. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetalharzes, umfassend das Acetalisieren des Polyvinylalkoholharzes, das durch das Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylalkoholharzes nach einem der Ansprüche 10 bis 14 erhalten wurde, mit Zugabe eines Aldehyds.

Es folgen keine Zeichnungen