(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年7 月27 日 (27.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/077884 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 27/12 (2006.01) *C07C 63/04* (2006.01)
B60J 1/00 (2006.01) *C07C 65/21* (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01) *C07C 69/80* (2006.01)
C07C 53/124 (2006.01) *E06B 3/66* (2006.01)
C07C 59/70 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300643

(22) 国際出願日: 2006 年1 月18 日 (18.01.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-010133 2005 年1 月18 日 (18.01.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ホプニック研究所 (**HOPNIC LABORATORY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒9160073 福井県鯖江市下野田町２７番地４６号 Fukui (JP). ダイソー株式会社 (**DAISO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目１０番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 俊治 (**TAKAGI, Syunji**) [JP/JP]; 〒9160073 福井県鯖江市下野田町２７番地４６号 株式会社ホプニック研究所内 Fukui (JP). 藤尾 好春 (**FUJIO, Yoshiharu**) [JP/JP]; 〒6600842 兵庫県尼崎市大高洲町９番地 ダイソー株式会社 研究所内 Hyogo (JP).

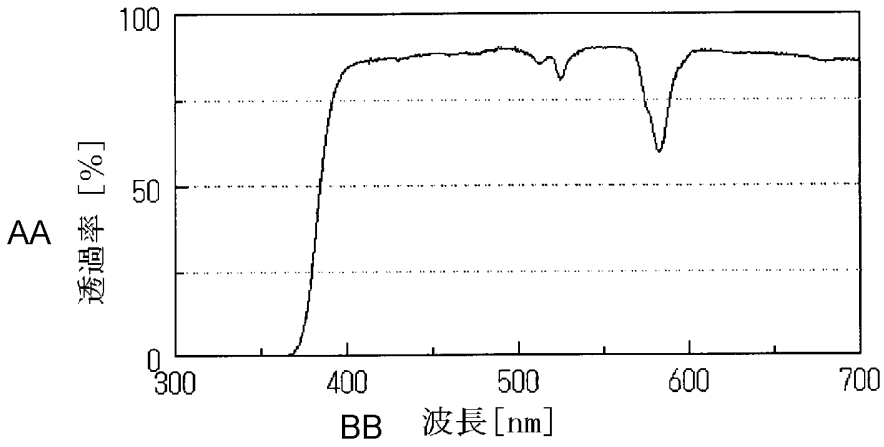
(74) 代理人: 園田 吉隆, 外 (**SONODA, Yoshitaka et al.**); 〒1630453 東京都新宿区西新宿二丁目１番１号 新宿三井ビル５３階 園田・小林特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[続葉有]

(54) **Title:** INTERMEDIATE FILM OF LAMINATED SAFETY GLASS WITH ANTIGLARE FUNCTION AND NOVEL NEODYMIUM COMPOUND

(54) 発明の名称: 防眩機能を有する積層安全ガラス用中間膜と新規ネオジム化合物



AA TRANSMISSION [%]
BB WAVELENGTH [nm]

(57) **Abstract:** [PROBLEMS] To impart an antiglare effect to a laminated glass making use of a polyvinyl butyral resin as an intermediate film without coloring the same. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided an intermediate film of laminated glass, comprised of a resin composition containing a polyvinyl butyral resin, a plasticizer and a neodymium compound compatible with plasticized resin. The neodymium compound is preferably a neodymium salt containing two or more types of polyvalent ester monocarboxylic acids, or a mixed neodymium salt containing a polyvalent ester monocarboxylic acid and an aliphatic or aromatic monocarboxylic acid.

[続葉有]

WO 2006/077884 A1

RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 【課題】ポリビニルブチラール樹脂を中間膜とする積層ガラスに着色することなく防眩効果を付与する。【解決手段】ポリビニルブチラール樹脂と、可塑剤と、可塑化樹脂に相溶性があるネオジム化合物を配合した樹脂組成物からなる積層ガラス用中間膜を提供する。前記ネオジム化合物は、２種以上の多価エステルモノカルボン酸を含むネオジム塩、あるいは、多価エステルモノカルボン酸及び脂肪族又は芳香族モノカルボン酸の混成ネオジム塩であるのが好ましい。

明 細 書

防眩機能を有する積層安全ガラス用中間膜と新規ネオジム化合物

技術分野

[0001] 本発明は、一般には、選択的光吸収性を有する透明な積層安全ガラス用中間膜及びその製造方法に係り、より詳細には、可塑化したポリビニルブチラールにネオジム(III)を配合した積層安全ガラス用中間膜に関する。さらに、本発明は、上記中間膜の製造に用いて好適な新規ネオジム化合物とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 玄関ドア等の建材用あるいは自動車用のガラスとして、ポリビニルブチラール等の熱可塑性樹脂からなる中間膜を一対のガラス板で挟持した積層ガラスが多用されている。これらの積層ガラスは、外部からの衝撃を受けてもガラスの破片が飛散しにくく安全であるが、良好な透明性を有しているため、例えば自動車用ガラスとして使用した場合に、太陽光線や照明あるいは対向車のライトによりドライバーの目に眩しいという問題があった。

[0003] これら積層ガラスの防眩方法として、着色ガラスを用いたり、着色された中間膜を用いて減光する方法が行われている。しかしながら、この減光方法を自動車用ガラスに応用した場合、確かに防眩効果は得られるものの、減光されることにより特に夜間における視界が悪くなり、却って危険性を増す場合があるという欠点を有していた。

[0004] これらの問題を解決するため、自動車のフロントガラスの上辺部あるいは下辺部のみに着色帯を設けることにより、太陽光線や路面からの照り返しによる眩しさを防止することが行われている(特許文献1)。例えば、特許文献1には、フロントガラスの下辺部に有機又は無機顔料を含む着色帯を設け、特に日中における路面からの照り返しに対する防眩効果や美的効果が得られると記載されている(段落0008)。しかしながら、ドライバーの視野の殆どを占めるフロントガラスの中心部分は透明なままであり、特に夜間における対向車のライトからの防眩効果は達成されていない。

特許文献1:特開2004－123424号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は従来のポリビニルブチラール樹脂を中間膜とする積層ガラスの欠点を解消し、昼間の明るさによる眩しさを軽減し、かつ夜間でも着色していない透明な積層ガラスと同様に見え、自動車用ガラスに使用した場合に夜間の対向車のライトに対する防眩効果を発揮することのできる積層ガラスのための中間膜並びにかかる中間膜を使用した積層ガラスを提供することを目的とする。

さらに、本発明は、上記中間膜の製造に用いて好適な新規ネオジム化合物並びにその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は上記課題を解決する手段として、ネオジム(III)化合物の光吸収特性に着目し、ネオジム(III)化合物をポリビニルブチラールからなる中間膜に混合溶解させることを鋭意検討し本発明をなすに至った。

しかして、第一の態様では、本発明は、ポリビニルブチラールと可塑剤と、可塑化樹脂に相溶性があるネオジム化合物を配合した樹脂組成物からなる積層ガラス用中間膜に関する。

ここで、ネオジム化合物は好ましくは多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩であり、より好ましくは、下記式(1):

$$[(R_1OCO)_xR_2COO]_m(R_3COO)_nNd \quad (1)$$

{上式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、

R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基(但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である)を表し、

xは、1～3の整数であり、

mは、$0<m<3$を満たす正の数であり、nは、$m+n=3$の条件を満たす数である}

で表されるものである。また、好ましくは、多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩は、2種以上の多価エステルモノカルボン酸を含むネオジム塩である。さらに、上記樹脂

組成物は、好適には、ポリビニルブチラール100重量部、可塑剤20～100重量部、及び多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩1～40重量部を含有してなる。

またさらに、本発明は、上記中間膜を一対のガラス板で挟持してなる積層ガラスにも関する。

[0007] 第二の態様では、本発明は、下記式(1):

$$[(R_1OCO)_xR_2COO]_m(R_3COO)_nNd \quad (1)$$

{上式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、

R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基(但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である)を表し、

xは、1～3の整数であり、

mは、0＜m＜3を満たす正の数であり、nは、m＋n＝3の条件を満たす数である}

で表される、新規な多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩に関する。

[0008] 第三の態様では、本発明は、下記式(2):

$$(R_1OCO)_xR_2COOH \quad (2)$$

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

xは、1～3の整数である}

の少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩と;

下記式(3):

$$R_3COOH \quad (3)$$

{式中:

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基を表し、ここで、R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である}

の少なくとも一つの脂肪族又は芳香族モノカルボン酸又はそのネオジム塩又は少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩;

とを混合し、

又は、上記式(2)及び(3)のカルボン酸同士を混合する場合には、ネオジム化合物を更に混合し、反応させて得られる多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩に関する。

ここで、一実施形態では、R_3は$(R'_1OCO)_xR'_2$-基以外であり、他の実施形態では、R_3は$(R'_1OCO)_xR'_2$-基である。

[0009] 第四の態様では、本発明は、下記式(2):

$$(R_1OCO)_xR_2COOH \quad (2)$$

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、xは、1～3の整数である}

の少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩と;

下記式(3):

$$R_3COOH \quad (3)$$

{式中:

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基を表し、ここで、R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である}

の少なくとも一つの脂肪族又は芳香族モノカルボン酸又はそのネオジム塩又は少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩;

とを混合し、

又は、上記式(2)及び(3)のカルボン酸同士を混合する場合には、ネオジム化合物を更に混合し、反応させて得られることを特徴とする、多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩の製造方法に関する。

ここで、一実施形態では、R_3は$(R'_1OCO)_xR'_2$-基以外であり、他の実施形態では、

R_3は$(R'_1OCO)_xR'_2$-基である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] ネオジム(III)化合物は、赤緑境界波長領域である波長580nm付近及び緑青境界波長領域である波長525nm付近の光を選択的に吸収する特性を有しており、ネオジム(III)化合物を溶解した光学材料は人間の眼に対して防眩作用があることが知られている。すなわちネオジム(III)化合物を溶解した光学材料は人間の視感度の高い黄色付近の光を吸収することにより明所での眩しさを軽減し、かつ色彩に対して視感度が高い光すなわち光の三原色である赤緑青の境界波長域の光を吸収することにより色彩が鮮明に見えるという作用があり、よって、暗所においても対向車のライトによる眩しさを軽減し、かつ上記の原理に基づき特定波長で減光されているにもかかわらず鮮明に見えるようになる。

[0011] このような光学的特性を持つネオジム(III)化合物をアクリル系の透明樹脂ビーズに配合し、ネオジムを均一に分散させたアクリル板を製造する試みが行われている(例えば、特許第2551690号公報、特開平4－72347号公報)。これらの文献に記載されている方法は、アクリルモノマーとともにネオジムのカルボン酸塩を溶媒に溶解させて懸濁重合等をすることによりネオジムを含有するアクリル樹脂ビーズを製造するものである。

[0012] 従来のアクリル樹脂へのネオジムの配合にはネオジムの無機塩や有機塩が使用されていた。具体的には、無機塩として酸化ネオジム、水酸化ネオジム、硝酸ネオジム等、有機塩としてアクリル酸ネオジム、メタクリル酸ネオジム、酢酸ネオジム、プロピオン酸ネオジム、酪酸ネオジム、イソ酪酸ネオジム、吉草酸ネオジム、イソ吉草酸ネオジム、n－オクタン酸ネオジム、2－エチルヘキサン酸ネオジム等の脂肪酸塩、および安息香酸ネオジム等の芳香族モノカルボン酸塩が挙げられる。

[0013] 一方、前述したように、自動車等の積層ガラスの中間膜には、通常ポリビニルブチラール等の樹脂に可塑剤を配合した可塑化樹脂が用いられている。一般的には、可塑剤はポリビニルブチラール100重量部に対し、通常40重量部前後配合される。ところが、本発明者が確認したところ、上記に列挙したものを含む公知のネオジム化合物(塩)は、可塑化ポリビニルブチラール樹脂に全く溶解しないものが殆どであった。しか

も、多少の溶解が確認された硝酸ネオジムでは、得られた混合物でのシート成形時あるいは接着成形時の過熱によって黄色から褐色に変色する、あるいは積層ガラスとしての光変色するといった欠点があり実用性がなかった。したがって、これまでにネオジム化合物を可塑化したポリビニルブチラールに配合した中間膜は知られていない。

[0014] そこで本発明では、可塑化したポリビニルブチラールと相溶する新規なネオジム化合物を合成し、それらを可塑化樹脂と混合することにより、優れた防眩効果を有する新たな積層ガラス用中間膜を得ることに成功した。

[0015] 本発明において、可塑化したポリビニルブチラールと相溶する新規なネオジム化合物は、好ましくは、多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩である。

本明細書における「多価エステルモノカルボン酸」とは、分子内に少なくとも1つのエステル基を有するカルボン酸を意味する。具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸のモノエステル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸のモノエステル、トリカルバリル酸、トリメリット酸等のトリカルボン酸のジエステルなどが挙げられるが、これらに限られるわけではない。

[0016] 本発明においては、上記の多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩の中で、下記式(1)で表されるものが好ましい。

$$[(R_1OCO)_xR_2COO]_m(R_3COO)_nNd \qquad (1)$$

上記式(1)において、

R_1は、一般的にはC_1～C_{12}、好ましくはC_1～C_{10}、より好ましくはC_1～C_8のアルキル基又はアリール基を表す。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル等の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及びフェニル基又はベンジル基等のアリール基などである。

R_2は、一般的にはC_1～C_{12}、好ましくはC_1～C_{10}、より好ましくはC_1～C_8のアルキレン基又はアリーレン基を表し、例えば、メチレン、エチレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及びフェニレン基等のアリーレン基などである。

R_3は、一般的にはC_1～C_{12}、好ましくはC_1～C_{10}、より好ましくはC_1～C_8の、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基(但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である)を表す。

xは、1～3、好ましくは1又は2の整数である。

mは、3以下の正の数であり、nは、m+n=3の条件を満たす数である。

[0017] ここで、上記式(1)の多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩は、R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基である場合には、2種以上の多価エステルモノカルボン酸を含むネオジム塩である。

[0018] 一方、上記式(1)においてR_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基以外である場合、それらの化合物は、少なくとも1種の多価エステルモノカルボン酸と、少なくとも1種の脂肪族あるいは芳香族モノカルボン酸の混成ネオジム塩に相当する。

なお、本明細書における「混成ネオジム塩」とは、少なくとも1種の多価エステルモノカルボン酸及び少なくとも1種の脂肪族又は芳香族モノカルボン酸のネオジム塩を意味する。

混成塩を形成する脂肪族又は芳香族モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸などの脂肪族モノカルボン酸、あるいは安息香酸などの芳香族モノカルボン酸などを挙げることができる。

[0019] なお、上記式(1)におけるxが2又は3である場合、即ち、エステル基(R_1OCO-)を2個以上有する塩である場合、各々の残基のR_1基は同一でも異なっていてもよい。また、本発明のネオジム塩は、上記式(1)で表される複数の化合物の混合物であってもよい。従って、式(1)におけるm及びnは平均値として定義されている。多価エステルモノカルボン酸残基($(R_1OCO)_xR_2COO-$)と、脂肪族あるいは芳香族モノカルボン酸残基(R_3COO-)との割合、即ち式(1)におけるmとnの範囲は、m+n=3という関係を満たす限り特に限られるものではない。

[0020] 上記式(1)においてR_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基であるネオジム塩(2種以上の多価エステルモノカルボン酸のみを含むネオジム塩)は、例えば、2種以上の多価エステルモノカルボン酸を混合し、そのトリエチルアミン塩を形成した後、当該トリエチルアミン塩

と硝酸ネオジムとをエタノール等の非水溶媒中で攪拌混合する、あるいは、2種以上の多価エステルカルボン酸のトリエチルアンモニウム塩を別々に調製し、各々をネオジム塩とした後、得られたネオジム塩を溶媒もしくは可塑剤中で混合することにより合成することができる。

[0021] 一方、多価エステルモノカルボン酸及び脂肪族又は芳香族モノカルボン酸との混成ネオジム塩は、以下に示す方法によって合成できる。

(1)多価エステルモノカルボン酸と脂肪族又は芳香族モノカルボン酸との混合酸を酸化ネオジム等のネオジム化合物と混合して直接反応させ、過剰の酸を晶析などの方法により精製除去する。

(2)多価エステルモノカルボン酸のネオジム塩と脂肪族又は芳香族モノカルボン酸のネオジム塩とを媒体中で混合して酸交換反応を行なわせる。酸交換に用いる媒体として積層安全ガラス用ポリビニルブチラール樹脂中間膜に用いる可塑剤を用いれば、酸交換後の精製が不要となり効率的である。

(3)液状の多価エステルモノカルボン酸中に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸のネオジム塩を溶解して酸交換反応を行なわせ、過剰の酸および遊離した酸を晶析などの方法により精製する。

(4)多価エステルモノカルボン酸と脂肪族又は芳香族モノカルボン酸との混合物をアミン塩とした後、硝酸ネオジムあるいは塩化ネオジムをエタノール等の非水溶媒中で攪拌混合して反応を行なわせ、副生するアミンの硝酸塩あるいは塩酸塩を水洗などの方法で除去し、精製する。

[0022] 本発明者等は、ポリビニルブチラール樹脂等からなる積層ガラス中間膜に用いられている可塑剤の化学構造に着目し、特にエステル基を有する有機酸のネオジム塩を新たに合成して可塑化樹脂への溶解性を調査した結果、本発明に到達した。しかしながら、本発明の新規なネオジム塩は、カルボン酸エステル構造を持たない可塑剤であるトリクレジルホスフェートにも良好に溶解する。即ち、本発明のネオジム塩の溶解性は、それを構成する多価エステルモノカルボン酸と可塑剤との単なる構造類似性のみによるものではなく、ネオジム塩と可塑剤あるいは樹脂との相互作用なども関与していると推察できる。

[0023] 本発明で用いられるポリビニルブチラールとは、ポリビニルアルコールをブチルアルデヒドによりブチラール化して得られるものをいう。上記のポリビニルアルコールは、通常ポリ酢酸ビニルを鹸化することにより得られ、鹸化度は80～99．8モル%のポリビニルアルコールが一般的に用いられる。また本発明に用いられるポリビニルブチラール樹脂の分子量および分子量分布は特に制限されるものではないが、成形性、物性などから、原料となるポリビニルアルコール樹脂の重合度500から2000の樹脂が用いられる。また本発明で用いられるポリビニルブチラールのブチラール化度は通常40から85%であり、好ましくは50～75%である。

[0024] 本発明に用いられる可塑剤は、ポリビニルブチラールを可塑化するために通常用いられているものであればよく、例えば、トリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエート，トリエチレングリコール－ジ－カプリレート，トリエチレングリコール－ジ－2－エチル－ブチレート，トリエチレングリコール－ジ－ヘキサノエート，トリエチレングリコール－ジ－n－ヘプタノエート，ジブチルフタレート，ベンジルブチルフタレート，ブチルフタリルブチルグリコレート，トリクレジルホスフェート等が好適に用いられる。これらの可塑剤は単独もしくは複数組合わせて用いてもよく、ポリビニルブチラール100重量部に対し、通常40重量部前後配合される。

[0025] 本発明の積層ガラス用中間膜は、好ましくは上記式(1)で表される多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩、ポリビニルブチラールからなる樹脂、及び当該樹脂の可塑剤を溶解混合し、任意に加熱しながら混練し、例えばシート状に成形することによって製造することができる。

本発明の積層ガラス用中間膜は、例えば、ポリビニルブチラール100重量部、可塑剤20～100重量部およびその混合物に相溶するネオジム化合物1～40重量部からなるのが好ましい。

[0026] 本発明の中間膜を2枚の板ガラスの間に挟み込んだ状態で固定し、好ましくは減圧下で加熱した後に徐冷することによって積層安全ガラスを製造することができる。本発明の中間膜を用いて製造された積層ガラスは、ポリビニルブチラール樹脂による耐衝撃性などの有利な効果を維持しており、なおかつ透明でネオジム(III)化合物の選択的光吸収特性に基づく優れた防眩機能を有している。

[0027] 本発明において、多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩は、下記式(1):

$[(R_1OCO)_xR_2COO]_m(R_3COO)_nNd$ (1)

(式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、

R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基(但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である)を表し、

xは、1～3の整数であり、

mは、0＜m＜3を満たす正の数であり、nは、m＋n＝3の条件を満たす数である)

で表されるものであることが好ましい。

[0028] また、本発明において、多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩は、下記式(2):

$(R_1OCO)_xR_2COOH$ (2)

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

xは、1～3の整数である}

の少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩と;

下記式(3):

R_3COOH (3)

{式中:

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基を表し、ここで、R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である}

の少なくとも一つの脂肪族又は芳香族モノカルボン酸又はそのネオジム塩又は少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩;

とを混合し、

又は、上記式(2)及び(3)のカルボン酸同士を混合する場合には、ネオジム化合物

を更に混合し反応させて得ることができる。

[0029] 更に、本発明において、多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩は、下記式(2):

$(R_1OCO)_xR_2COOH$ (2)

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

xは、1～3の整数である}

の少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩と;

下記式(3):

R_3COOH (3)

{式中:

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基を表し、ここで、R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である}

の少なくとも一つの脂肪族又は芳香族モノカルボン酸又はそのネオジム塩又は少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩;

とを混合し、

又は、上記式(2)及び(3)のカルボン酸同士を混合する場合には、ネオジム化合物を更に混合し、反応させることにより製造することができる。

[0030] 上記式(1)、(2)又は(3)において、R_1は、一般的にはC_1～C_{12}、好ましくはC_1～C_{10}、より好ましくはC_1～C_8のアルキル基又はアリール基を表す。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル等の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及びフェニル基又はベンジル基等のアリール基などである。R_2は、一般的にはC_1～C_{12}、好ましくはC_1～C_{10}、より好ましくはC_1～C_8のアルキレン基又はアリーレン基を表し、例えば、メチレン、エチレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及びフェニレン基等のアリーレン基などである。R_3は、一般的にはC_1～C_{12}、好ましくはC_1～C_{10}、より好ましくはC_1～C_8の、

飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基(但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である)を表す。xは、1～3、好ましくは1又は2の整数である。mは、3以下の正の数であり、nは、m＋n＝3の条件を満たす数である。

ここで、上記式(1)の多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩、又は上記式(2)及び(3)から得られる多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩は、R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基である場合には、2種以上の多価エステルモノカルボン酸を含むネオジム塩であり、一方、R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基以外である場合、それらの化合物は、少なくとも1種の多価エステルモノカルボン酸と、少なくとも1種の脂肪族あるいは芳香族モノカルボン酸の混成ネオジム塩に相当する。

なお、上記式におけるxが2又は3である場合、即ち、エステル基(R_1OCO-)を2個以上有する塩である場合、各々の残基のR_1基は同一でも異なっていてもよい。また、本発明のネオジム塩は、上記式で表される複数の化合物の混合物であってもよい。従って、式(1)におけるm及びnは平均値として定義されている。多価エステルモノカルボン酸残基($(R_1OCO)_xR_2COO$-)と、脂肪族あるいは芳香族モノカルボン酸残基(R_3COO-)との割合、即ち式におけるmとnの範囲は、m＋n=3という関係を満たす限り特に限られるものではない。

上記式(1)又は(3)において、R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基であるネオジム塩(2種以上の多価エステルモノカルボン酸のみを含むネオジム塩)は、例えば、2種以上の多価エステルモノカルボン酸を混合し、そのトリエチルアミン塩を形成した後、当該トリエチルアミン塩と硝酸ネオジムとをエタノール等の非水溶媒中で攪拌混合する、あるいは、2種以上の多価エステルカルボン酸のトリエチルアンモニウム塩を別々に調製し、各々をネオジム塩とした後、得られたネオジム塩を溶媒もしくは可塑剤中で混合することにより合成することができる。

一方、多価エステルモノカルボン酸及び脂肪族又は芳香族モノカルボン酸との混成ネオジム塩は、以下に示す方法によって合成できる。

(1)多価エステルモノカルボン酸と脂肪族又は芳香族モノカルボン酸との混合酸を酸化ネオジム等のネオジム化合物と混合して直接反応させ、過剰の酸を晶析などの

方法により精製除去する。

(2)多価エステルモノカルボン酸のネオジム塩と脂肪族又は芳香族モノカルボン酸のネオジム塩とを媒体中で混合して酸交換反応を行なわせる。

(3)液状の多価エステルモノカルボン酸中に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸のネオジム塩を溶解して酸交換反応を行なわせ、過剰の酸および遊離した酸を晶析などの方法により精製する。

(4)多価エステルモノカルボン酸と脂肪族又は芳香族モノカルボン酸との混合物をアミン塩とした後、硝酸ネオジムあるいは塩化ネオジムをエタノール等の非水溶媒中で攪拌混合して反応を行なわせ、副生するアミンの硝酸塩あるいは塩酸塩を水洗などの方法で除去し、精製する。

[0031] 脂肪族又は芳香族モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸などの脂肪族モノカルボン酸、あるいは安息香酸などの芳香族モノカルボン酸などを挙げることができる。

[0032] 脂肪族又は芳香族モノカルボン酸ネオジム塩としては、例えば、イソ酪酸のネオジム塩、フェノキシ酢酸のネオジム塩、4－(t－ブチル)安息香酸のネオジム塩、2－メトキシ安息香酸のネオジム塩を挙げることができる。

[0033] 多価エステルモノカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸のモノエステル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸のモノエステル、トリカルバリル酸、トリメリット酸等のトリカルボン酸のジエステルなどが挙げることができる。

[0034] 多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩としては、例えば、フタル酸モノ(イソブチル)エステルのネオジム塩、フタル酸モノ(n－ブチル)エステルのネオジム塩、フタル酸モノ(2－フェノキシエチル)エステルのネオジム塩、フタル酸モノ(n－ブトキシエチル)エステルのネオジム塩を挙げることができる。

実施例

[0035] 以下に実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。合成例に記載した^{1}H－NMRのデータは270MHzの共鳴周波数で測定した値であり、試料は重水素化ジメチルス

ルフォキシド(DMSO－d6)あるいは重水の溶液として測定した。ppm:百万分の一, s:一重線, d:ニ重線, t:三重線, m:多重線。

(合成例1)モノイソブチルフタル酸のネオジム塩の合成

1－1. モノイソブチルフタル酸の合成:

攪拌翼、温度計およびジムロート型冷却器を備えた500mlガラス製丸底フラスコに無水フタル酸148.2gと当モルのイソブチルアルコール74.2gを加えて緩やかに攪拌しながら加熱し、80℃辺りからの発熱が収まった後140℃まで昇温し、2時間維持した。この後60℃まで冷却した。この反応液の酸価(サンプル1gを中和するのに必要なKOHのmg数)は257.5であった。ちなみに100%反応が完了した場合の酸価は252.4であるから、反応率は98%と計算された。

^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):0.94ppm(6H, d), 1.97ppm(1H, m), 4.01ppm(2H, d), 7.65ppm(3H／フェニレン基, m)および7.74ppm(1H／フェニレン基, m)。

[0036] 1－2. ネオジム塩の合成:

1－1で得られたモノイソブチルフタル酸を無水エタノール中でトリエチルアミン塩とした後、攪拌しながら硝酸ネオジムのエタノール溶液を添加して合成した。すなわち、1－1と同様の反応器を用い、1－1で得られたモノイソブチルフタル酸70.0gに無水のエタノールを30ml加えた溶液を攪拌しながら、氷水のバスで冷やして20℃を維持させながらトリエチルアミンを30.4g滴下した。滴下後40℃に30分間加熱してモノイソブチルフタル酸－トリエチルアミン塩の合成液を作製した。次いで、この合成液を20℃とし、攪拌しながら、予め43.8gの硝酸ネオジムを100mlのエタノールに溶解した溶液を滴下した。滴下後40℃に30分間加熱してモノイソブチルフタル酸のネオジム塩の合成液を作製した。続いてこの合成液からエタノールを留去して濃縮し、この濃縮液に150mlのクロロフォルムと200mlの水を加えて攪拌し、生成したモノイソブチルフタル酸のネオジム塩を抽出洗浄した。このクロロフォルムの溶液をさらに水で2回洗浄した後、2Lの円筒型セパラブルフラスコに移し、攪拌しながら800mlのヘキサンを少しずつ加えて晶析した。このスラリー液をろ過して結晶を分離し、さらに濾別した結晶に400mlのヘキサンを加え、攪拌して洗浄し、再び濾別した結晶を50℃で減圧乾燥してモノイソブチルフタル酸のネオジム塩を68.1g得た(収率84%)。

^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):0.67ppm(6H, d), 1.68ppm(1H, m), 3.90ppm(2H, d), 7.77ppm(2H／フェニレン基, m)および7.91ppm(1H／フェニレン基, broad s)および9.24ppm(1H／フェニレン基, broad s)。

元素分析($C_{36}H_{39}O_{12}Nd$;Fw=807.8):C:理論値53.27／実測値53.01;H:理論値4.87／実測値4.77。

[0037] (合成例2)イソ酪酸ネオジム塩の合成

攪拌翼、温度計およびジムロート型冷却器を備えた1Lガラス製丸底フラスコの中に酸化ネオジム80.0gとイソ酪酸251.0gを加え、攪拌しながら100℃に加熱して反応せしめ、イソ酪酸ネオジムを合成した。発熱開始後2時間で反応液は透明化し、その時点で冷却した。40℃に冷却後800mlのメタノールを少しずつ加え、生成したイソ酪酸ネオジムを晶析した。このスラリー液をろ過して、析出したイソ酪酸ネオジムを分別し、このケーキを500mlのメタノールで2回洗浄した後、50℃で減圧乾燥し、イソ酪酸ネオジム塩を189.0g得た(収率:98%)。

^{1}H－NMRデータ(重水溶媒):1.58ppm(6H, d)および3.74ppm(1H, broad s)。

元素分析($C_{12}H_{21}O_6Nd$;Fw=405.5):C:理論値35.54／実測値34.65;H:理論値5.22／実測値5.21。

[0038] (合成例3)モノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩の合成例(1)

前記の合成例1に記載したモノイソブチルフタル酸のネオジム塩と合成例2に記載したイソ酪酸ネオジムを有機溶媒中に混在させて合成した。

4.00g(4.95 mmol)のモノイソブチルフタル酸のネオジム塩と1.00g(2.47 mmol)のイソ酪酸ネオジムを50mlスクリュウ瓶中の20.00gのジクロロメタンに添加し、マグネチックスタラーで攪拌を続けたところ、ネオジム塩粉末のスラリーの濁りがしだいに薄れて行き、20分後に完溶した。一方、それぞれの単独のスラリー液、すなわち4.00gのモノイソブチルフタル酸のネオジム塩を20.00gのジクロロメタンに混合したもの、1.00gのイソ酪酸ネオジムを20.00gのジクロロメタンに混合したものは8時間攪拌を続けてもそれらの濁りは攪拌開始時点と殆んど同じであった。これらの現象から合成例3のネオジム塩混合物はジクロロメタン中で酸交換し、その仕込みモル比に対応した下記化学式中の平均m値が2の混成塩を形成し溶解したと推定される。

$(CH_3CH(CH_3)CH_2OCO\Phi COO)m(CH_3CH(CH_3)COO)nNd$

(式中、Φはフェニレン基を表わす。)

このジクロロメタンの溶液を濃縮し、さらに50℃で真空乾燥してジクロロメタンを除いた。かくして得たネオジム塩0.5gを2.0gのトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートに添加し、60℃に加熱したところ容易に溶解した。一方、モノイソブチルフタル酸ネオジム塩0.4gを2.0gのトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートに添加し、60℃に加熱したが、多くは溶解しなかった。またイソ酪酸ネオジム塩0.1gを2.0gのトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートに添加し、60℃に加熱したが、多くは溶解しなかった。

[0039] (合成例4)モノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩の合成例(2)

モノイソブチルフタル酸にイソ酪酸ネオジムを溶解し、酸交換法によって混成ネオジム塩を合成した。

合成例1と同様のガラス反応器を用い、合成例1－1に記載したモノイソブチルフタル酸133.0gを攪拌しながら70℃に加熱し、その中に合成例2に記載したイソ酪酸ネオジム81.1gを少量ずつ添加して混合した。添加終了時には大半のイソ酪酸ネオジムは溶解したが、継粉状の未溶解物があったためさらに90℃まで1時間をかけて昇温し、完溶させた。25℃に冷却後、この合成液に200mlのヘキサンを加えて溶解し、この溶液を1L円筒型セパラブルフラスコに移し、攪拌しながらさらに600mlのヘキサンを少量ずつ加えてネオジム塩を析出させた。攪拌を止め、析出したネオジム塩を沈降させた後、上澄み液をデカントして除いた。次いでヘキサンを600ml加えて65℃に加熱して30分間攪拌して残存するモノイソブチルフタル酸とイソ酪酸を抽出した。その後25℃に冷却し、上澄み液をデカントして除き、再び600mlのヘキサンを加えて同様の操作を行い、残存するモノイソブチルフタル酸とイソ酪酸を除去した。かくして得られたネオジム塩を50℃で真空乾燥し、114gのネオジム塩を得た。一方、上澄み液のガスクロマトグラフィー分析を行い、イソ酪酸の定量を行なった結果から、前記化学式のネオジム塩の平均m値は1.9であることが分かった(m=1.9から当ネオジム塩の収率は86%と計算された)。

前記の合成例4で作製したモノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩5.0

0gを20.00gのトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを加えて攪拌しながら60℃に加熱したところ、速やかに溶解し、均一な透明溶液となった。

[0040] (合成例5)モノn－ブチルフタル酸ネオジム塩の合成

前記した(合成例1)に準じた方法で合成した。

5－1．モノn－ブチルフタル酸の合成:

攪拌翼、温度計およびジムロート型冷却器を備えた500mlガラス製丸底フラスコに無水フタル酸148.2gと当モルの1.05倍のn－ブチルアルコール77.8gを加えて緩やかに攪拌しながら加熱し、90℃辺りからの発熱が収まった後130℃まで昇温し、2時間維持した。この後60℃まで冷却した。この反応液の酸価(サンプル1gを中和するのに必要なKOHのmg数)は253.8であった。ちなみに100%反応が完了した場合の酸価は248.4であるから、反応率は98%と計算された。

5－2．ネオジム塩の合成:

5－1で得られたモノn－ブチルフタル酸を無水エタノール中でトリエチルアミン塩とした後、攪拌しながら硝酸ネオジムのエタノール溶液を添加して合成した。すなわち、上記と同様の反応器を用い、5－1で得られたモノn－ブチルフタル酸68.1gに無水のエタノールを30ml加えた溶液を攪拌しながら、水のバスで冷やして30℃以下を維持させながらトリエチルアミンを30.4g滴下した。滴下後40℃に30分間加熱してモノn－ブチルフタル酸－トリエチルアミン塩の合成液を作製した。次いで、この合成液を20℃とし、攪拌しながら、予め43.8gの硝酸ネオジムを100mlのエタノールに溶解した溶液を滴下した。滴下後40℃で30分間加熱を続け、モノn－ブチルフタル酸のネオジム塩の合成液を作製した。続いてこの合成液からエタノールを留去して濃縮し、この濃縮液に150mlのクロロフォルムと200mlの水を加えて攪拌し、生成したモノn－ブチルフタル酸のネオジム塩を抽出洗浄した。このクロロフォルムの溶液をさらに水で2回洗浄した後、クロロフルムを留去した。留去してえられた固体を粗砕し、さらに50℃で減圧乾燥してモノn－ブチルフタル酸のネオジム塩を72.9g得た(収率90%)。

^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):0.69ppm(3H／n－ブチル基のメチル基, t), 1.14ppm(2H／n－ブチル基のメチレン基, m), 1.33ppm(2H／n－ブチル基のメチレン基, broad s), 4.10ppm(1H／n－ブチル基のメチレン基, m), 7.79ppm(2H／フェ

ニレン基, m), 7.90ppm(1H／フェニレン基, broad s), 9.19ppm(1H／フェニレン基, broad s)。 元素分析($C_{36}H_{39}O_{12}Nd$;Fw=807.8):C:理論値53.27／実測値53.13;H:理論値4.87／実測値4.87。

[0041] (合成例6)モノ(2－フェノキシエチル)フタル酸ネオジム塩の合成

前記した(合成例1)に準じた方法で合成した。

6－1. モノ(2－フェノキシエチル)フタル酸の合成:

攪拌翼、温度計およびジムロート型冷却器を備えた500mlガラス製丸底フラスコに無水フタル酸148.1gとほぼ当モルの2－フェノキシエタノール139.3gを加えて緩やかに攪拌しながら加熱し、90℃辺りからの発熱が収まった後130℃まで昇温し、1時間維持した。この後60℃まで冷却した。この反応液の酸価(サンプル1gを中和するのに必要なKOHのmg数)は212.6であった。ちなみに100%反応が完了した場合の酸価は202.2であるから、反応率は95%と計算された。

6－2. ネオジム塩の合成

6－1で得られたモノ(2－フェノキシエチル)フタル酸を無水エタノール中でトリエチルアミン塩とした後、攪拌しながら硝酸ネオジムのエタノール溶液を添加して合成した。すなわち、上記と同様の反応器を用い、6－1で得られたモノ(2－フェノキシエチル)フタル酸88.6gに無水のエタノールを30ml加えた溶液を攪拌しながら、水のバスで冷やして30℃以下を維持させながらトリエチルアミンを30.4g滴下した。滴下後40℃で30分間加熱を続け、モノ(2－フェノキシエチル)フタル酸－トリエチルアミン塩の合成液を作製した。次いで、この合成液を20℃とし、攪拌しながら、予め43.8gの硝酸ネオジムを100mlのエタノールに溶解した溶液を滴下した。滴下後40℃に2時間加熱してモノ(2－フェノキシエチル)フタル酸のネオジム塩の合成液を作製した。続いてこの合成液からエタノールを留去して濃縮し、この濃縮液に300mlのジクロロメタンを加えて溶液となし、この溶液を1L分液ロートに移し、その分液ロートの中に400mlの水を加えて振とうし、生成したモノ(2－フェノキシエチル)フタル酸のネオジム塩を洗浄した。このジクロロメタンの溶液をさらに400mlの水で2回洗浄した後、ジクロロメタンを留去した。留去してえられた固体を粗砕し、さらに50℃で減圧乾燥してモノ(2－フェノキシエチル)フタル酸のネオジム塩を94.0g得た(収率94%)。

^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):3.66ppm(2H／エチレン基, broad s), 4.39ppm(2H／エチレン基, broad s), 6.59ppm(2H／フェノキシのフェニル基, d), 6.82ppm(1H／フェノキシのフェニル基, t), 7.12ppm(2H／フェノキシのフェニル基, t), 7.79－7.86ppm(3H／フタル酸のフェニレン基, m), 8.91ppm(1H／フタル酸のフェニレン基, broad s)。

元素分析($C_{48}H_{39}O_{15}Nd$;Fw=1000.1):C:理論値57.64／実測値57.46;H:理論値3.93／実測値4.16。

[0042] (合成例7)フェノキシ酢酸ネオジム塩の合成

前記した(合成例1－2)と同様の方法、すなわちフェノキシ酢酸を無水メタノール中でトリエチルアミン塩とした後、攪拌しながら硝酸ネオジムのメタノール溶液を添加して合成した。詳しくは、合成例1－1と同様の反応器を用い、フェノキシ酢酸45.65g(0.3モル)に無水のメタノールを100ml加えた溶液を攪拌しながら、氷水のバスで冷やして25℃を維持させながらトリエチルアミンを30.4g(0.3モル)滴下した。滴下後40℃で30分間加熱を続け、フェノキシ酢酸－トリエチルアミン塩の透明な合成液を作製した。次いで、この合成液を攪拌しながら、およそ30℃を維持しつつ、予め43.8gの硝酸ネオジムを100mlのメタノールに溶解した溶液を滴下した。硝酸ネオジム溶液の滴下が終了した時点から濁り始め、時間とともに濁りが増加した。滴下終了の30分後に40℃まで昇温し、30分間40℃を維持し、フェノキシ酢酸のネオジム塩のスラリー液を得た。続いてこのスラリー液をろ過して濾別した結晶に200mlのメタノールを加え、攪拌して洗浄し、再び濾別した結晶にさらにもう一度200mlのメタノールを加え、攪拌洗浄した後、濾別した。この結晶を50℃で減圧乾燥してフェノキシ酢酸のネオジム塩を38.8g得た(収率65%)。

^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):5.30ppm(2H／アセチル基, broad s), 6.93ppm(1H／フェニル基, broad s)および7.29ppm(4H／フェニル基, broad s, 2種類のHの重なり)。

元素分析($C_{24}H_{21}O_9Nd$;Fw=597.7):C:理論値48.22／実測値46.53;H:理論値3.54／実測値3.79。

[0043] (合成例8)4－t－ブチル安息香酸ネオジム塩の合成

前記した(合成例1－2)と同様の方法、すなわち4－ターシャリーブチル安息香酸を無水メタノール中でトリエチルアミン塩とした後、攪拌しながら硝酸ネオジムのメタノール溶液を添加して合成した。詳しくは、1－1と同様の反応器を用い、4－ターシャリーブチル安息香酸53.48g(0.3モル)に無水のメタノールを100ml加えたスラリー液を攪拌しながら、水のバスで冷やして30℃を維持させながらトリエチルアミンを30.4g(0.3モル)滴下した。滴下終了後40℃で30分間加熱し、4－ターシャリーブチル安息香酸－トリエチルアミン塩の透明な合成液を作製した。次いで、この合成液にメタノールをさらに200ml加えて30℃とし、攪拌しながら、予め43.8gの硝酸ネオジムを100mlのメタノールに溶解した溶液を滴下した。約半分の硝酸ネオジム溶液を滴下した時点から濁り始め、滴下終了時には高濃度のスラリー液となった。滴下終了後さらに40℃で30分間加熱し、4－ターシャリーブチル安息香酸のネオジム塩のスラリー液を得た。続いてこのスラリー液をろ過して濾別した結晶に400mlのメタノールを加え、攪拌して洗浄し、再び濾別した結晶にさらにもう一度400mlのメタノールを加え、攪拌洗浄した後、濾別した。この結晶を50℃で減圧乾燥して4－ターシャリーブチル安息香酸のネオジム塩を59.3g得た(収率88%)。

^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):1.53ppm(9H／メチル基, s), 8.04ppm(2H／フェニレン基, broad s)および9.55ppm(2H／フェニレン基, broad s)。

元素分析($C_{33}H_{39}O_{6}Nd$;Fw=675.9):C:理論値58.64／実測値58.28;H:理論値5.82／実測値5.78。

[0044] (合成例9)2－メトキシ安息香酸ネオジム塩の合成

前記した(合成例1－2)と同様の方法、すなわち2－メトキシ安息香酸を無水エタノール中でトリエチルアミン塩とした後、攪拌しながら硝酸ネオジムのエタノール溶液を添加して合成した。詳しくは、合成例1－1と同様の反応器を用い、2－メトキシ安息香酸45.65g(0.3モル)に無水のエタノールを100ml加えたスラリー液を攪拌しながら、水のバスで冷やして20－30℃を維持させながらトリエチルアミンを30.4g(0.3モル)滴下した。トリエチルアミンを約1／3滴下した時点でスラリーは消失し、透明となった。滴下終了後40℃に30分間加熱して2－メトキシ安息香酸－トリエチルアミン塩の透明な合成液を作製した。次いで、この合成液を攪拌しながら、およそ25℃を維持しつつ

、予め43.8gの硝酸ネオジムを120mlのエタノールに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後40℃に昇温し、その40分後から濁り始め、時間とともに濁りが増加した。さらにその20分後には極めて粘調なスラリー液となったので、エタノールをさらに100ml加え、その後40℃で1時間攪拌を続け、冷却し、反応を終了した。続いてこのスラリー液をろ過して濾別した結晶に200mlのメタノールを加え、攪拌して洗浄し、再び濾別した結晶にさらにもう一度200mlのメタノールを加え、攪拌洗浄した後、濾別した。この結晶を50℃で減圧乾燥して2－メトキシ安息香酸のネオジム塩を50.83g得た(収率85%)。^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):4.09ppm(3H／メトキシ基, s), 7.52ppm(2H／フェニレン基, broad s), 7.76ppm(1H／フェニレン基, broad s)および9.55ppm(1H／フェニレン基, broad s)。

元素分析($C_{24}H_{21}O_9Nd$;Fw=597.7):C:理論値48.22／実測値47.63;H:理論値3.54／実測値3.61。

[0045] (合成例10)モノ(2－ブトキシエチル)フタル酸ネオジム塩の合成

前記した(合成例1)に準じた方法で合成した。

10－1. モノ(2－ブトキシエチル)フタル酸の合成:

攪拌翼、温度計およびジムロート型冷却器を備えた500mlガラス製丸底フラスコに無水フタル酸148.1gと当モルの2－ブトキシエタノール118.2gを加えて緩やかに攪拌しながら加熱し、90℃辺りからの発熱が収まった後130℃まで昇温し、1時間維持した。この後60℃まで冷却した。この反応液の酸価(サンプル1gを中和するのに必要なKOHのmg数)は226.0であった。ちなみに100%反応が完了した場合の酸価は210.7であるから、反応率は93%と計算された。

10－2. ネオジム塩の合成

10－1で得られたモノ(2－ブトキシエチル)フタル酸を無水エタノール中でトリエチルアミン塩とした後、攪拌しながら硝酸ネオジムのエタノール溶液を添加して合成した。すなわち、上記と同様の反応器を用い、10－1で得られたモノ(2－ブトキシエチル)フタル酸79.9gに無水のエタノールを50ml加えた溶液を攪拌しながら、水のバスで冷やして25℃以下を維持させながらトリエチルアミンを30.4g滴下した。滴下終了後40℃で1時間加熱を続け、モノ(2－ブトキシエチル)フタル酸－トリエチルアミン塩の合成

液を作製した。次いで、この合成液を20℃とし、攪拌しながら、予め43.8gの硝酸ネオジムを120mlのエタノールに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後40℃で1時間加熱し、モノ(2－ブトキシエチル)フタル酸のネオジム塩の合成液を作製した。続いてこの合成液からエタノールを留去して濃縮し、この濃縮液に200mlのジクロロメタンを加えて溶液となし、この溶液を1L分液ロートに移し、その分液ロートの中に400mlの水を加えて振とうし、生成したモノ(2－ブトキシエチル)フタル酸のネオジム塩を洗浄した。このジクロロメタンの溶液をさらに400mlの水で2回洗浄した後、ジクロロメタンを留去した。留去してえられた固体を粗砕し、さらに50℃で減圧乾燥してモノ(2－ブトキシエチル)フタル酸のネオジム塩を78.1g得た(収率83%)。

^{1}H－NMRデータ(DMSO－d6溶媒):0.79ppm(3H／n－ブトキシ基のメチル基, m), 1.20ppm(2H／n－ブトキシ基のメチレン基, m), 1.30ppm(2H／n－ブチトキシ基のメチレン基, m), 3.14ppm(4H／エチル基, m, 2種類のHの重なり)4.18ppm(2H／n－ブトキシ基のメチレン基, s), 7.77ppm(2H／フェニレン基, m), 7.89ppm(1H／フェニレン基, broad s, 7.77ppmと一部重なり), 9.02ppm(1H／のフェニレン基, broad s)。

元素分析($C_{42}H_{51}O_{15}Nd$;Fw=940.1):C:理論値53.66／実測値52.67;H:理論値5.47／実測値5.57。

[0046] 合成例5－10のネオジム塩のそれぞれについてトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートに対する溶解性を調べ、合成例5－9のネオジム塩は殆んど溶解しなかったが、合成例10のネオジム塩は溶解することを確認した。

[0047] (溶解例1)モノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩の溶解例(1)

前記の合成例3で作製したネオジム塩のジクロロメタン溶液25.00gにトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを20.00g加えて混合し、均一な透明液を得た。この溶液をロータリーエバポレーターを用い、50℃に温度調節したウォーターバスで加熱し、減圧状態でジクロロメタンを留去した。まず、－0.06MPaでジクロロメタンを荒除きしたのち、留出溜りを除去して再び－0.07MPaから徐々に減圧状態を－0.10MPaまで高めて、重量減少がなくなるまでジクロロメタンを留去した。ジクロロメタンを除去したこの溶液は均一な透明液であった。結果を表1に示す。

[0048] (溶解比較例1)

合成例3の中に記載した4.00gのモノイソブチルフタル酸のネオジム塩を20.00gのジクロロメタンに混合したスラリー液に20.00gのトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを加えて60℃に加熱し、1時間還流したが、透明液にはならなかった。さらにロータリーエバポレーターを用いて、前記の溶解例1と同様にこのスラリー液からジクロロメタンを留去したが、濁った状態のままで透明にならなかった。結果を表1に示す。

[0049] (溶解比較例2)

合成例3の中に記載した1.00gのイソ酪酸ネオジムを20.00gのジクロロメタンに混合したスラリー液に20.00gのトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを加えて60℃に加熱し、1時間還流したが、透明液にはならなかった。さらにロータリーエバポレーターを用いて、前記の溶解例1同様にこのスラリー液からジクロロメタンを留去したが、濁った状態で透明にならなかった。結果を表1に示す。

[0050] (溶解例2～4)モノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩の溶解例(2)

前記の合成例3と同様に表1に示したジクロロメタン溶液をそれぞれ作製して化学式中のm値が異なる3種類のモノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩を合成した。次いで溶解例1と同様に、これらの合成液に20.00gのトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを加えて混合した。その3種類の混合液はすべて均一な透明液であった。さらにこれらの混合液を溶解例1と同様に、ジクロロメタンを留去した。この3種類中、m=0.5については濁りが発生し、静置すると流動性に乏しい沈殿が分離し、上層の上澄み液は淡い藤色であった。他の2種類は溶解例1同様の濃い藤色した均一な透明液であった。以上の結果を表1に示す。

[0051] [表1]

モノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩等の溶解例

$(CH_3CH(CH_3)CH_2OCO\Phi COO)m(CH_3CH(CH_3)COO)nNd$; Φはフェニレン基を表わす。

	比較例1	溶解例2	溶解例1	溶解例3	溶解例4	比較例2
平均m	3	2.5	2	1	0.5	0
平均n	0	0.5	1	2	2.5	3
溶解性(1)						
DCM(1)	×	○	○	○	○	×
3GO(1)	×	○	○	○	×	×
配合（単位:g)						
NIBP(2)	4.00	5.00	4.00	2.00	1.00	−
NIBA(2)	−	0.50	1.00	2.00	2.50	1.00
DCM	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
3GO	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Nd塩:mmol(3)	6.19	7.43	7.42	7.41	7.40	2.47
Nd塩:phm(4)	20	27.5	25	20	17.5	5

(注)

(1)溶解性:○…完全溶解, × …完溶しない(不溶分が残った)を表わす。

DCM:ジクロロメタン, 3GO:トリエチレングリコール-ビス(2-エチルヘキサノエート)を表わす。3GOへの溶解性はDCMを留去した後での状態を表わす。

(2)NIBP:モノイソブチルフタル酸ネオジムを表わす。理論式量は807.8.

NIBA:イソ酪酸ネオジムを表わす。理論式量は405.5

(3)Nd塩:mmol:NIBPとNIBAのモル数の合計を記した。単位:ミリモル。

(4)Nd塩:phm:3GOの重量を100とした場合のNd塩総重量の重量比率を表わす。

[0052] (実施例1)

1－1. 中間膜の作製:

トリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエート40重量部に合成例3の混成ネオジム塩を15重量部溶解し、この溶液をポリビニルブチラール"BH－3"(積水化学工業(株)製、平均重合度1700、水酸基約34モル%、ブチラール化度約65モル%)100重量部に混合した。次いでこの混合物を115℃に加熱した二本ロールを使用して5分間混練した後、シート状に切り出して放冷した。さらにこのシートを1 mm厚さのスペーサーを介して130℃に加熱したプレスで10分間加圧成形し、続いて水冷したプレスで加圧して冷却し、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートを作製した。

[0053] 1－2. 積層ガラスの作製:

60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間に上記の中間膜を挟み、対向した2方向をクリップで留めたセットを真空オーブンの中に置き、室温で真空脱気した後、真空下130℃まで加熱し、30分間その状態を維持した後空気を入れて常圧にもどして徐冷することにより積層ガラスを作製した。この積層ガラスは青紫の透明体であった。

[0054] (比較例1)

ネオジム塩を溶解せずに、単にトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエート(3GO) 40重量部だけをポリビニルブチラール"BH－3"100重量部と混合した以外は実施例1と同様にして積層ガラスを作製した。この積層ガラスは無色の透明体であった。

実施例1及び比較例1で作製した積層ガラスについて、積層方向に測定した可視－UVスペクトルを図1及び2に各々示す。ネオジム塩を含有する本願発明の中間膜を用いた実施例1の積層ガラスでは、583 nm近傍に主要な吸収ピークが見られるが、比較例1の積層ガラスではこのような吸収は見られなかった。

[0055] (実施例2)

可塑剤としてジブチルフタレート(DBP)を用いて、実施例1と同様に行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは実施例1と同じ色調の透明体であった。

[0056] (実施例3)

可塑剤としてベンジルブチルフタレート(BBP)を用いて、実施例1と同様に行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは実施例1と同じ色調の透明体であった。

[0057] (実施例4)

可塑剤としてトリクレジルフォスフェート(TCP)を用いて、実施例1と同様に行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは実施例1と同じ色調の透明体で、その可視－UVスペクトルは実施例1と殆んど同じであった。

[0058] 上記実施例1～4で作製した積層ガラスの可視－UVスペクトルは図1に示した実施例1のものと殆ど同じであった。これらのスペクトルにおける主吸収ピーク(波長583 nm)の大きさを比較例1のものとともに下記の表2に示す。表1においては、主ピーク

近傍で透過率が低下し始める辺りの平均透過率、すなわち波長603 nmと567 nmにおける透過率の平均値をベース値とした。表2に示した結果から、使用する可塑剤の種類によらず、ほぼ一定の光学的特性が得られることがわかる。

[0059] [表2]

	可塑剤	中間膜の厚さ (mm)	583 nm 近辺の透過率(%)		
			ベース	ピーク	ピークの大きさ
実施例1	3GO	0.75	89.1	59.8	29.3
実施例2	DBP	0.80	87.2	57.0	30.2
実施例3	BBP	0.75	87.4	56.7	30.7
実施例4	TCP	0.80	86.2	57.0	29.2
比較例1	3GO	0.75	86.7	−	−

3GO:トリエチレングリコール－ビス(2-エチルヘキサノエート)

DBP:ジブチルフタレート

BBP:ベンジルブチルフタレート

TCP:トリクレジルフォスフェート

[0060] (実施例5)

前記の溶解例3で得られたモノイソブチルフタル酸－イソ酪酸の混成ネオジム塩(m＝1, n＝2)のトリエチレングリコール-ビス(2-エチルヘキサノエート)溶液50重量部をポリビニルブチラール“BH－3”100重量部と混合し、実施例1と同様に行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは実施例1に較べ、少し薄いが同じ色調の透明体であった。

[0061] (溶解例5および実施例6)

(溶解例5)

前記の合成例5で作製したモノ(n－ブチル)フタル酸ネオジム塩2.00gと合成例3で作製したイソ酪酸ネオジム塩2.00gを50mlのスクリュー瓶中の20mlのジクロロメタンに加えて混合し、マグネチックスタラーを用いて攪拌しながら35℃に加熱し、その2時間後スラリーが溶解するのを確認した。この透明な溶液にトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを20.00g加えて混合し、均一な透明液を得た。この溶液を(溶解例1)と同様の操作を行い、ジクロロメタンを留去した。ジクロロメタンを除去したこの溶液は均一な透明液であった。

（実施例6）

次いで、この溶液50重量部をポリビニルブチラール“BH－3” 100重量部に混合し、この混合物を（実施例1）と同様にロール混練と加熱・冷却プレスを行い、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートすなわち合せガラス用の中間膜を作製した。

この中間膜を60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間挟み、（実施例1）と同様の操作を行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは（実施例1）と同様の青紫の色調を有する透明体であり、図1と同様の可視－UVスペクトルを示した。

[0062] （溶解例6および実施例7）

（溶解例6）

前記の合成例6で作製したモノ（2－フェノキシエチル）フタル酸ネオジム塩5.00gと合成例3で作製したイソ酪酸ネオジム塩1.00gを50mlのスクリュー瓶中の20mlのジクロロメタンに加えて混合し、マグネチックスタラーを用いて攪拌し、室温（25℃）で速やかにスラリーが溶解するのを確認した。この透明な溶液にトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを20.00g加えて混合し、均一な透明液を得た。この溶液を（溶解例1）と同様の操作を行い、ジクロロメタンを留去した。ジクロロメタンを除去したこの溶液は均一な透明液であった。

（実施例7）

次いで、この溶液52重量部をポリビニルブチラール“BH－3” 100重量部に混合し、この混合物を（実施例1）と同様にロール混練と加熱・冷却プレスを行い、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートすなわち合せガラス用の中間膜を作製した。

この中間膜を60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間挟み、（実施例1）と同様の操作を行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは（実施例1）と同様の青紫の色調を有する透明体であり、図1と同様の可視－UVスペクトルを示した。

[0063] （溶解例7および実施例8）

（溶解例7）

前記の合成例1で作製したモノイソブチルフタル酸ネオジム塩2.42gと合成例7で作

製したフェノキシ酢酸ネオジム塩1.80gを50mlのスクリュー瓶中の16mlのジクロロメタンに加えて混合し、マグネチックスタラーを用いて攪拌し、室温(25℃)で2時間後にスラリーが溶解するのを確認した。この透明な溶液にトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを16.00g加えて混合し、均一な透明液を得た。この溶液を(溶解例1)と同様の操作を行い、ジクロロメタンを留去した。ジクロロメタンを除去したこの溶液は均一な透明液であった。

(実施例8)

次いで、この溶液50.55重量部をポリビニルブチラール“BH－3” 100重量部に混合し、この混合物を(実施例1)と同様にロール混練と加熱・冷却プレスを行い、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートすなわち合せガラス用の中間膜を作製した。

この中間膜を60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間挟み、(実施例1)と同様の操作を行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは(実施例1)と同様の青紫の色調を有する透明体であり、図1と同様の可視－UVスペクトルを示した。

[0064] (溶解例8および実施例9)

(溶解例8)

前記の合成例1で作製したモノイソブチルフタル酸ネオジム塩3.22gと合成例8で作製した4－ターシャリーブチル安息香酸ネオジム塩1.35gを50mlのスクリュー瓶中の16mlのジクロロメタンに加えて混合し、マグネチックスタラーを用いて攪拌し、室温(25℃)で5分後にスラリーが溶解するのを確認した。この透明な溶液にトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを16.00g加えて混合し、均一な透明液を得た。この溶液を(溶解例1)と同様の操作を行い、ジクロロメタンを留去した。ジクロロメタンを除去したこの溶液は均一な透明液であった。

(実施例9)

次いで、この溶液51.05重量部をポリビニルブチラール“BH－3” 100重量部に混合し、この混合物を(実施例1)と同様にロール混練と加熱・冷却プレスを行い、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートすなわち合せガラス用の中間膜を作製した。

この中間膜を60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間挟み、(実施例1)と同様の操作を行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは(実施例1)と同様の青紫の色調を有する透明体であり、図1と同様の可視－UVスペクトルを示した。

[0065] (溶解例9および実施例10)

(溶解例9)

前記の合成例1で作製したモノイソブチルフタル酸ネオジム塩3.23gと合成例9で作製した2－メトキシ安息香酸ネオジム塩1.20gを50mlのスクリュー瓶中の16mlのジクロロメタンに加えて混合し、マグネチックスタラーを用いて攪拌し、室温(25℃)で10分後にスラリーが溶解するのを確認した。この透明な溶液にトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを16.00g加えて混合し、均一な透明液を得た。この溶液を(溶解例1)と同様の操作を行い、ジクロロメタンを留去した。ジクロロメタンを除去したこの溶液は均一な透明液であった。

(実施例10)

次いで、この溶液51.45重量部をポリビニルブチラール“BH－3” 100重量部に混合し、この混合物を(実施例1)と同様にロール混練と加熱・冷却プレスを行い、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートすなわち合せガラス用の中間膜を作製した。

この中間膜を60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間挟み、(実施例1)と同様の操作を行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは(実施例1)と同様の青紫の色調を有する透明体であり、図1と同様の可視－UVスペクトルを示した。

[0066] (溶解例10および実施例11)

(溶解例10)

前記の合成例1で作製したモノイソブチルフタル酸ネオジム塩2.42gと合成例6で作製したモノ(2－フェノキシエチル)フタル酸ネオジム塩3.00gを50mlのスクリュー瓶中のトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエート16.00gに加え、マグネチックスタラーを用いて攪攪拌しながら60℃に加熱し、その1時間後に均一な透明液を得た。

(実施例11)

次いで、この溶液53.58重量部をポリビニルブチラール“BH－3” 100重量部に混合し、この混合物を（実施例1）と同様にロール混練と加熱・冷却プレスを行い、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートすなわち合せガラス用の中間膜を作製した。

この中間膜を60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間挟み、（実施例1）と同様の操作を行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは（実施例1）と同様の青紫の色調を有する透明体であり、図1と同様の可視－UVスペクトルを示した。

[0067] （実施例12）

前記の合成例10で作製したモノ（2－ブトキシエチル）フタル酸ネオジム塩7.00gを20mlのジクロロメタンに加えて混合し、速やかに透明な溶液を得た。この溶液にトリエチレングリコール－ジ－2－エチルヘキサノエートを20.00g加えて混合し、均一な透明液を得た。この溶液を（溶解例1）と同様の操作を行い、ジクロロメタンを留去した。ジクロロメタンを除去したこの溶液は均一な透明液であった。次いで、この溶液54.00重量部をポリビニルブチラール“BH－3” 100重量部に混合し、この混合物を（実施例1）と同様にロール混練と加熱・冷却プレスを行い、約1 mm厚さの透明な可塑化ポリビニルブチラール樹脂シートすなわち合せガラス用の中間膜を作製した。

この中間膜を60 mm×60 mmで厚さ1.3 mmの2枚のガラスの間挟み、（実施例1）と同様の操作を行い、積層ガラスを作製した。この積層ガラスは（実施例1）と同様の青紫の色調を有する透明体であり、図1とほぼ同じ可視－UVスペクトルを示した。

[0068] 上記実施例1及び6～12に記載した中間膜の作製におけるネオジム混成塩、ポリビニルブチラール及び可塑剤の配合比等の一覧を示す。

[表3]

	Nd塩の組み合わせ			Nd塩の3GO溶液の配合組成 g			中間膜の組成（重量部）			Nd 塩比率:モル/BH-3,100g
	式(2)のネオジム塩	式(3)のネオジム塩 (R_3≠R'$_1$OCO$_X$R'$_2$-基)	モル比	前者	後者	3GO	BH-3	3GO	Nd塩	
実施例1	NIBP	NIBA	2/1	6.00	1.50	20.00	100	40	15.00	0.0223
実施例6	NBP	NIBA	1/2	2.00	2.00	20.00	100	40	8.00	0.0148
実施例7	NPOEP	NIBA	2/1	5.00	1.00	20.00	100	40	12.00	0.0149
実施例8	NIBP	NPOAA	1.5/1.5	2.42	1.80	16.00	100	40	10.55	0.0150
実施例9	NIBP	NTTB	2/1	3.22	1.35	16.00	100	40	11.05	0.0150
実施例10	NIBP	NOMOB	2/1	3.23	1.20	16.00	100	40	11.45	0.0150
	式(2)のネオジム塩	式(3)のネオジム塩 (R_3=R'$_1$OCO$_X$R'$_2$-基)								
実施例11	NIBP	NPOEP	1.5/1.5	2.42	3.00	16.00	100	40	13.58	0.0150
実施例12	NBEP	−	−	7.00	−	20.00	100	40	14.00	0.0149

NIBP：Nd(CH3CH(CH3)CH2OCOΦCOO-)3，Fw=807.8，フタル酸モノ(イソブチル)エステルのNd塩

NIBA：Nd(CH3CH(CH3)COO-)3，Fw=405.5，イソ酪酸のNd塩

NBP：Nd(CH3CH2CH2CH2OCOΦCOO-)3，Fw=807.8，フタル酸モノ(n-ブチル)エステルのNd塩

NPOEP：Nd(ΦOCH2CH2OCOΦCOO-)3，Fw=1000.1，フタル酸モノ(2-フェノキシエチル)エステルのNd塩

NPOAA：Nd(ΦOCH2COO-)3，Fw=597.7，フェノキシ酢酸のNd塩

NTTB：Nd((CH3)3CΦCOO-)3，Fw=675.7，4-(t-ブチル)安息香酸のNd塩

NOMOB：Nd(CH3OΦCOO-)3，Fw=597.7，2-メトキシ安息香酸のNd塩

NBEP：Nd(CH3CH2CH2CH2OCH2CH2OCOΦCOO-)3，Fw=940.1，フタル酸モノ(n−ブトキシエチル)エステルのNd塩

3GO　：トリエチレングリコール　ジ(2-エチルヘキサノエート)

BH-3　：ポリビニルブチラール

図面の簡単な説明

[0069] [図1]実施例1で作製した本願発明の中間膜を用いて作製した積層ガラスの可視—UVスペクトルを示す図である。

[図2]比較例1で作製したネオジム塩を含まない中間膜を用いて作製した積層ガラスの可視—UVスペクトルを示す図である。

請求の範囲

[1] ポリビニルブチラールと、可塑剤と、可塑化樹脂に相溶性があるネオジム化合物を配合した樹脂組成物からなることを特徴とする積層ガラス用中間膜。

[2] ネオジム化合物が多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩であることを特徴とする請求項1に記載の中間膜。

[3] 多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩が、下記式(1):

$[(R_1OCO)_xR_2COO]_m(R_3COO)_nNd$ (1)

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、

R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基(但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である)を表し、

xは、1～3の整数であり、

mは、0＜m＜3を満たす正の数であり、nは、m＋n＝3の条件を満たす数である}

で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の中間膜。

[4] 多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩が、2種以上の多価エステルモノカルボン酸を含むネオジム塩であることを特徴とする請求項3に記載の中間膜。

[5] 上記樹脂組成物が、ポリビニルブチラール100重量部、可塑剤20～100重量部、及び多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩1～40重量部を含有してなることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の中間膜。

[6] 請求項1から5のいずれか一項に記載の中間膜を一対のガラス板で挟持してなることを特徴とする積層ガラス。

[7] 下記式(1):

$[(R_1OCO)_xR_2COO]_m(R_3COO)_nNd$ (1)

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、

R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基(但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である)を表し、

xは、1～3の整数であり、

mは、0＜m＜3を満たす正の数であり、nは、m＋n＝3の条件を満たす数である}

で表されることを特徴とする多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩。

[8] 下記式(2):

$$(R_1OCO)_xR_2COOH \quad (2)$$

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

xは、1～3の整数である}

の少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩と;

下記式(3):

$$R_3COOH \quad (3)$$

{式中:

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基を表し、ここで、R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である}

の少なくとも一つの脂肪族又は芳香族モノカルボン酸又はそのネオジム塩又は少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩;

とを混合し、

又は、上記式(2)及び(3)のカルボン酸同士を混合する場合には、ネオジム化合物を更に混合し、反応させて得られることを特徴とする多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩。

[9] R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基以外であることを特徴とする請求項8に記載の多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩。

[10] R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基であることを特徴とする請求項8に記載の多価エステルモノ

カルボン酸ネオジム塩。

[11] 下記式(2):

$(R_1OCO)_xR_2COOH$ (2)

{式中、

R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、xは、1～3の整数である}

の少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩と;

下記式(3):

R_3COOH (3)

{式中:

R_3は、飽和又は不飽和のアルキル基又はアリール基、あるいは、$(R'_1OCO)_xR'_2$-基を表し、ここで、R_1はアルキル基又はアリール基を表し、R_2はアルキレン基又はアリーレン基を表し、但し、R'_1及びR'_2は、各々、R_1及びR_2と同義であるが、$R_1 \neq R'_1$又は$R_2 \neq R'_2$である}

の少なくとも一つの脂肪族又は芳香族モノカルボン酸又はそのネオジム塩又は少なくとも一つの多価エステルモノカルボン酸又はそのネオジム塩;

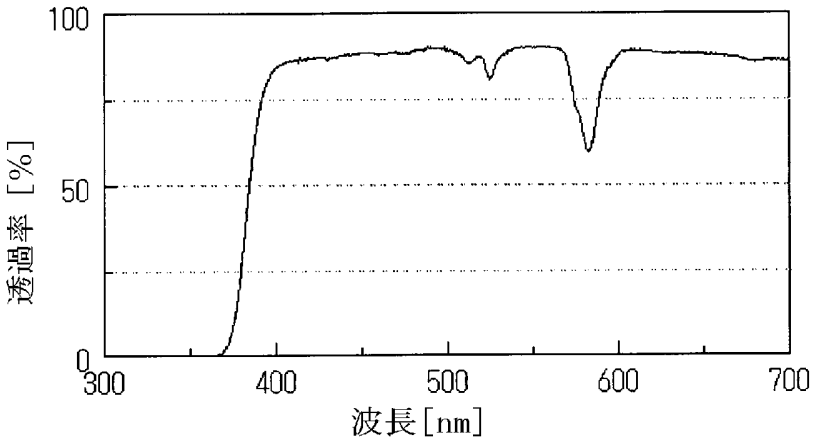
とを混合し、

又は、上記式(2)及び(3)のカルボン酸同士を混合する場合には、ネオジム化合物を更に混合し反応させることを特徴とする多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩の製造方法。

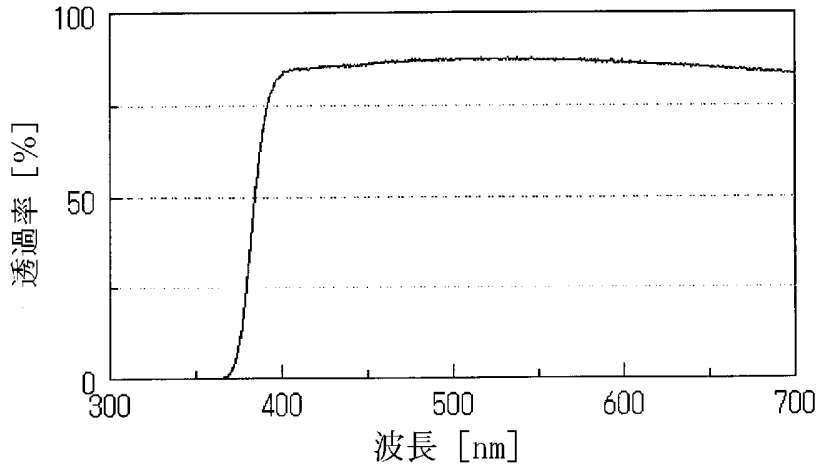
[12] R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基以外であることを特徴とする請求項11に記載の多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩の製造方法。

[13] R_3が$(R'_1OCO)_xR'_2$-基であることを特徴とする請求項11に記載の多価エステルモノカルボン酸ネオジム塩の製造方法。

[図1]


100
50
0
透過率［%］
300
400
500
600
700
波長［nm］

[図2]


100
50
0
透過率［%］
300
400
500
600
700
波長［nm］

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/300643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C27/12(2006.01), ***B60J1/00***(2006.01), ***C07C51/41***(2006.01),
C07C53/124(2006.01),
C07C59/70(2006.01), ***C07C63/04***(2006.01), ***C07C65/21***(2006.01),
C07C69/80(2006.01), ***E06B3/66***(2006.01)

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C27/12(2006.01), ***B60J1/00***(2006.01), ***C07C51/41***(2006.01),
C07C53/124(2006.01),
C07C59/70(2006.01), ***C07C63/04***(2006.01), ***C07C65/21***(2006.01),
C07C69/80(2006.01), ***E06B3/66***(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-202109 A (Seiko Epson Corp.), 10 August, 1993 (10.08.93), Par. Nos. [0001] to [0007]; example 13 & EP 0549808 A1 page 1, line 1 to page 2, line 6; example 19 & WO 1993/001233 A1	1,6 2-5,7-13
A	JP 2004-226913 A (Kabushiki Kaisha Popunikku Kenkyusho), 12 August, 2004 (12.08.04), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2000-347024 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 December, 2002 (15.12.02), Claims; Par. Nos. [0016] to [0018] (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 April, 2006 (10.04.06)	18 April, 2006 (18.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３００６４３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C03C27/12(2006.01), B60J1/00(2006.01), C07C51/41(2006.01), C07C53/124(2006.01), C07C59/70(2006.01), C07C63/04(2006.01), C07C65/21(2006.01), C07C69/80(2006.01), E06B3/66(2006.01)*

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C03C27/12(2006.01), B60J1/00(2006.01), C07C51/41(2006.01), C07C53/124(2006.01), C07C59/70(2006.01), C07C63/04(2006.01), C07C65/21(2006.01), C07C69/80(2006.01), E06B3/66(2006.01)*

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

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

CA(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X A	JP 5-202109 A（セイコーエプソン株式会社）1993.08.10, 【０００１】－【０００７】, 実施例１３ & EP 0549808 A1, 第１頁第１行－第２頁第６行, 実施例１９ & WO 1993/001233 A1	１，６ ２－５， ７－１３
A	JP 2004-226913 A（株式会社ホプニック研究所）2004.08.12, 全文（ファミリーなし）	１－１３
A	JP 2000-347024 A（富士写真フイルム株式会社）2000.12.15, 特許請求の範囲, 【００１６】－【００１８】（ファミリーなし）	１－１３

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０４．２００６	１８．０４．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３２３４
山崎　直也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５