



(10) 授权公告号 CN 113993909 B

(45) 授权公告日 2022.10.04

(21) 申请号 202080041719.3

(22) 申请日 2020.12.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113993909 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(30) 优先权数据
2019-229595 2019.12.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/045450 2020.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/124951 JA 2021.06.24

(73) 专利权人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县

(72) 发明人 城内智香 竹本宪太 新村卓郎
中原淳裕 浅沼芳聪

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08F 8/12 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
审查员 宋云

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

离聚物树脂、树脂片和夹层玻璃

(57) 摘要

本发明涉及一种离聚物树脂,其包含:(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C),将构成前述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)和前述单元(B)的总计含量为6~10摩尔%,前述离聚物树脂中的强酸和强碱所形成的盐的含量为1~400mg/kg。

1. 一种离聚物树脂,其包含:

(甲基)丙烯酸单元(A)、

(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和

乙烯单元(C),

将构成所述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,所述单元(A)和所述单元(B)的总计含量为6~10摩尔%,所述离聚物树脂中的强酸和强碱所形成的盐的含量为1~300mg/kg。

2. 根据权利要求1所述的离聚物树脂,其中,所述离聚物树脂还包含(甲基)丙烯酸酯单元(D),将构成所述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,所述单元(A)、所述单元(B)和所述单元(D)的总计含量为6~10摩尔%。

3. 根据权利要求1或2所述的离聚物树脂,其中,所述强酸和强碱所形成的盐为碱金属和/或碱土金属的金属盐。

4. 根据权利要求3所述的离聚物树脂,其中,所述强酸和强碱所形成的盐为选自由钠离子和钾离子组成的组中的至少1种阳离子与选自由卤素离子、硝酸根离子和硫酸根离子组成的组中的至少1种阴离子所形成的盐。

5. 一种树脂片,其具有1层以上的包含权利要求1~4中任一项所述的离聚物树脂的层。

6. 一种夹层玻璃中间膜,其包含权利要求5所述的树脂片。

7. 一种夹层玻璃,其具有:2张玻璃板;和,配置于该2张玻璃板之间的权利要求6所述的夹层玻璃中间膜。

离聚物树脂、树脂片和夹层玻璃

技术领域

[0001] 本专利申请要求针对日本国专利申请第2019-229595号(申请日:2019年12月19日)的巴黎条约的优先权,此处通过参照将其整体引入至本说明书中。

[0002] 本发明涉及:离聚物树脂、具有1层以上的包含该离聚物树脂的层的树脂片、包含该树脂片的夹层玻璃中间膜、和具有该夹层玻璃中间膜的夹层玻璃。

背景技术

[0003] 作为乙烯-不饱和羧酸共聚物的中和物的离聚物的透明性和与玻璃的粘接性优异,因此,被用于夹层玻璃的中间膜(例如专利文献1)。近年来,对夹层玻璃的要求性能变高,对于离聚物树脂,也逐渐要求:不依赖于夹层玻璃的制作条件地保持高的透明性;在高温下也维持高的弹性模量、不使夹层玻璃的强度降低;进一步着色更少、外观优异等。

[0004] 专利文献2中记载了一种离聚物,其为包含乙烯的共聚单元、具有3~10个碳原子的第一 α,β -不饱和羧酸的共聚单元、和具有3~10个碳原子的第二 α,β -不饱和羧酸的衍生物的共聚单元的丙烯酸共聚物的中和产物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:美国专利第6432522号说明书

[0008] 专利文献2:日本特表2017-519083号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 专利文献2中记载了:同一文献中记载的离聚物与现有的离聚物相比,体现得到改善的光学特性(雾度)。然而,根据本发明人等的研究,可知:专利文献2中记载的离聚物在成型加工时容易发生热分解,得到的中间膜中容易具有黑色异物等坏点。

[0011] 因此,本发明的目的在于,提供:具有高的透明性和高的耐热分解性的离聚物树脂。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明提供以下的适合的方式。

[0014] [1]一种离聚物树脂,其包含:

[0015] (甲基)丙烯酸单元(A)、

[0016] (甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和

[0017] 乙烯单元(C),

[0018] 将构成前述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)和前述单元(B)的总计含量为6~10摩尔%,前述离聚物树脂中的强酸和强碱所形成的盐的含量为1~400mg/kg。

[0019] [2]根据[1]所述的离聚物树脂,其中,前述离聚物树脂还包含(甲基)丙烯酸酯单元(D),将构成前述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(D)的总计含量为6~10摩尔%。

[0020] [3]根据[1]或[2]所述的离聚物树脂,其中,前述强酸和强碱所形成的盐为碱金属和/或碱土金属的金属盐。

[0021] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的离聚物树脂,其中,前述强酸和强碱所形成的盐为选自由钠离子和钾离子组成的组中的至少1种阳离子与选自由卤素离子、硝酸根离子和硫酸根离子组成的组中的至少1种阴离子所形成的盐。

[0022] [5]一种树脂片,其具有1层以上的包含[1]~[4]中任一项所述的离聚物树脂的层。

[0023] [6]一种夹层玻璃中间膜,其包含[5]所述的树脂片。

[0024] [7]一种夹层玻璃,其具有:2张玻璃板;和,配置于该2张玻璃板之间的[6]所述的夹层玻璃中间膜。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,可以提供:具有高的透明性和高的耐热分解性的离聚物树脂。

具体实施方式

[0027] (离聚物树脂)

[0028] 本发明的离聚物树脂包含:(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C),将构成前述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)和前述单元(B)的总计含量为6~10摩尔%。

[0029] 本说明书中,“单元”是指“来源的结构单元”,例如(甲基)丙烯酸单元是指(甲基)丙烯酸来源的结构单元,(甲基)丙烯酸中和物单元是指(甲基)丙烯酸中和物来源的结构单元,乙烯单元是指乙烯来源的结构单元。另外,本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指甲基丙烯酸或丙烯酸。

[0030] 前述总计含量如果超过上述上限值,则不易抑制离聚物树脂的成型加工时的熔融粘度的上升,由此,离聚物树脂的成型加工性容易降低。进而,前述总计含量如果低于上述下限值,则离聚物树脂的透明性、特别是缓慢冷却促进离聚物树脂的结晶时的透明性(以下,也称为缓慢冷却时的透明性)容易降低。从容易改善离聚物树脂的透明性(特别是缓慢冷却时的透明性)和对玻璃等基材的粘接性的观点出发,前述总计含量为6摩尔%以上、优选6.5摩尔%以上、更优选7.0摩尔%以上、进一步优选7.5摩尔%以上,另外,从容易改善成型加工性的观点出发,为10摩尔%以下,优选9.9摩尔%以下,更优选9.5摩尔%以下。

[0031] 前述单元(A)和前述单元(B)的总计含量可以根据离聚物树脂的制造方法而调整。更具体而言,通过将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物作为原料,包括该共聚物的皂化反应工序的方法而制造离聚物树脂的情况下,可以根据将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中的(甲基)丙烯酸酯单元通过前述皂化反应和脱金属反应转换为(甲基)丙烯酸单元(A)和(甲基)丙烯酸中和物单元(B)的各反应的反应度(转换比例)而调整。

[0032] <(甲基)丙烯酸单元(A)>

[0033] 作为构成(甲基)丙烯酸单元(A)的单体的例子,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸,从

耐热性和对基材的粘接性的观点出发,优选甲基丙烯酸。这些(甲基)丙烯酸单元可以为单独1种,也可以为2种组合。

[0034] 对于(甲基)丙烯酸单元(A)在离聚物树脂中的含量,将构成离聚物树脂的全部单体单元作为基准,只要前述单元(A)和前述单元(B)的总计含量为6~10摩尔%的范围内就没有特别限制。本发明的一实施方式中,将构成离聚物树脂的全部单体单元作为基准,(甲基)丙烯酸单元(A)在离聚物树脂中的含量优选4.5摩尔%以上、更优选5.0摩尔%以上、进一步优选5.5摩尔%以上、特别优选5.8摩尔%以上,另外,优选9.0摩尔%以下,更优选8.5摩尔%以下,进一步优选8.0摩尔%以下,特别优选7.5摩尔%以下。单元(A)的前述含量如果为上述下限值以上,则容易改善离聚物树脂的透明性和对基材的粘接性。另外,如果为上述上限值以下,则容易改善成型加工性。

[0035] <(甲基)丙烯酸中和物单元(B)>

[0036] 作为(甲基)丙烯酸中和物单元(B),优选前述(甲基)丙烯酸单元(A)的中和物单元。需要说明的是,(甲基)丙烯酸中和物是指将(甲基)丙烯酸的氢离子用金属离子置换而得到者。作为前述金属离子的例子,可以举出锂、钠、钾等1价金属、镁、钙、锌、铝、钛等多价金属的离子。这种金属离子可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。例如可以为1种以上的1价金属离子与1种以上的2价金属离子的组合。

[0037] 对于(甲基)丙烯酸中和物单元(B)在离聚物树脂中的含量,将构成前述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,只要前述单元(A)和前述单元(B)的总计含量为6~10摩尔%的范围内就没有特别限制。本发明的一实施方式中,将构成离聚物树脂的全部单体单元作为基准,(甲基)丙烯酸中和物单元(B)的含量优选0.65摩尔%以上、更优选1.0摩尔%以上、进一步优选1.5摩尔%以上、特别优选1.7摩尔%以上,另外,优选3.0摩尔%以下,更优选2.7摩尔%以下,进一步优选2.6摩尔%以下,特别优选2.5摩尔%以下。单元(B)的含量如果为上述下限值以上,则容易改善透明性和弹性模量,如果为上述上限值以下,则容易抑制成型加工时的熔融粘度的上升。

[0038] 对于前述单元(A)和前述单元(B)的各含量,通过将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物作为原料,包括该共聚物的皂化反应工序和脱金属反应工序的方法而制造离聚物树脂的情况下,可以根据将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中的(甲基)丙烯酸酯单元通过前述皂化反应和脱金属反应转换为(甲基)丙烯酸单元(A)和(甲基)丙烯酸中和物单元(B)的各反应中的反应度而调整。

[0039] <乙烯单元(C)>

[0040] 对于乙烯单元(C)的含量,将构成离聚物树脂的全部单体单元作为基准,从容易提高离聚物树脂的耐冲击性的观点出发,优选80摩尔%以上、更优选85摩尔%以上、进一步优选88摩尔%以上,另外,从容易提高离聚物树脂的透明性(特别是缓慢冷却时的透明性)的观点出发,优选94摩尔%以下,更优选91摩尔%以下。乙烯单元(C)的含量如果为上述下限值以上,则容易改善机械强度和成型加工性,另外,如果为上述上限值以下,则容易改善透明性。

[0041] <(甲基)丙烯酸酯单元(D)>

[0042] 本发明的离聚物树脂除(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C)之外,从容易得到更高的透明性的观点出发,优选还包含(甲基)丙烯酸酯单元

(D)。

[0043] 离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸酯单元(D)的情况下,从容易改善透明性(特别是缓慢冷却时的透明性)的观点出发,将构成前述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(D)的总计含量优选6~10摩尔%。即,本发明的适合的实施方式中,本发明的离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、乙烯单元(C)、和(甲基)丙烯酸酯单元(D),将构成前述离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(D)的总计含量为6~10摩尔%。离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸酯单元(D)的情况下,前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(D)的总计含量如果为上述上限值以下,则容易抑制离聚物树脂的成型加工时的熔融粘度的上升,由此,容易改善离聚物树脂的成型加工性。另外,前述总计含量如果为下限值以上,则容易提高离聚物树脂的透明性、特别是缓慢冷却时的透明性。

[0044] 离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸酯单元(D)的情况下,从容易改善透明性(特别是缓慢冷却时的透明性)和对基材的粘接性的观点出发,前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(D)的前述总计含量为6摩尔%以上、优选6.5摩尔%以上、更优选7.0摩尔%以上、进一步优选7.5摩尔%以上,另外,从成型加工性的观点出发,为10摩尔%以下,优选9.9摩尔%以下,更优选9.5摩尔%以下。

[0045] 前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(D)的总计含量可以根据离聚物树脂的原料而调整。更具体而言,通过将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物作为原料,包括该共聚物的皂化反应工序的方法而制造离聚物树脂的情况下,可以根据作为离聚物树脂的原料的乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物的(甲基)丙烯酸酯改性量而调整。另外,如美国专利8399096号中记载,将乙烯和(甲基)丙烯酸作为原料,使它们进行聚合而制造离聚物树脂的情况下,可以根据共聚的乙烯与(甲基)丙烯酸的比例而调整。

[0046] 作为构成(甲基)丙烯酸酯单元(D)的单体的例子,可以举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十五烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯等。

[0047] 这些之中,从透明性或耐热性的观点出发,优选的单体为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯,更优选的单体为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯,进一步优选的单体为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯,特别优选的单体为(甲基)丙烯酸甲酯。这些(甲基)丙烯酸酯可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0048] 离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸酯单元(D)的情况下,(甲基)丙烯酸酯单元(D)在离聚物树脂中的含量没有特别限制。本发明的一实施方式中,将构成离聚物树脂的全部单体单元作为基准,(甲基)丙烯酸酯单元(D)在离聚物树脂中的含量优选超过0摩尔%、更优选

0.01摩尔%以上、进一步优选0.05摩尔%以上、特别优选0.08摩尔%以上,另外,优选1.0摩尔%以下,更优选0.7摩尔%以下,进一步优选0.5摩尔%以下。单元(D)的含量如果为上述下限值以上且上述上限值以下,则容易改善离聚物树脂的透明性。

[0049] 对于离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸酯单元(D)时的前述单元(D)的含量,通过将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物作为原料,包括该共聚物的皂化反应工序和脱金属反应工序的方法而制造离聚物树脂的情况下,可以根据将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中的(甲基)丙烯酸酯单元(D)转换为(甲基)丙烯酸单元(A)的前述皂化反应的反应度而调整。

[0050] <其他单体单元>

[0051] 本发明的离聚物树脂可以包含(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C)、以及根据情况包含的(甲基)丙烯酸酯单元(D)以外的其他单体单元。作为其他单体单元的例子,可以举出(甲基)丙烯酸单元(A)以外的羧酸单元(A2)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)以外的羧酸中和物单元(B2)等。

[0052] 作为构成前述羧酸单元(A2)的单体的例子,可以举出衣康酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯等,优选马来酸单甲酯、马来酸单乙酯。作为构成前述羧酸中和物单元(B2)的单体的例子,可以举出前述羧酸单元(A2)的中和物单元等。需要说明的是,羧酸中和物是将羧酸的氢离子用金属离子置换而得到者。作为前述金属离子,可以举出与上述(甲基)丙烯酸中和物单元(B)中的金属离子同样者,该金属离子可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0053] 这些其他单体单元可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0054] 离聚物树脂包含上述其他单体单元的情况下,其总计含量、例如(A2)和(B2)的总计含量可以在不有损本发明的效果的范围内适宜选择,例如将构成离聚物树脂的全部单体单元作为基准,优选5摩尔%以下,更优选3摩尔%以下,进一步优选1摩尔%以下,另外,优选0.01摩尔%以上、更优选0.1摩尔%以上。

[0055] 对于本发明的离聚物树脂中的(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C)、以及根据情况包含的(甲基)丙烯酸酯单元(D)、和其他单体单元(例如单元(A2)和单元(B2))的各含量,首先,对离聚物树脂中的单体单元用热分解气相色谱法进行鉴定,接着,利用核磁共振波谱法(NMR)和元素分析,从而可以求出。更具体地,可以通过实施例中记载的方法而求出。另外,也可以以组合了上述分析方法与IR和/或拉曼分析的方法求出。在这些分析前,优选事先将离聚物树脂以外的成分用再沉淀法、索格利特提取法去除。

[0056] <强酸和强碱所形成的盐>

[0057] 本发明的离聚物树脂含有1~400mg/kg的强酸和强碱所形成的盐(以下,也简称为“盐”)。本发明人等发现:离聚物树脂含有1~400mg/kg的盐的情况下,可以维持离聚物树脂的高的透明性(特别是吸水时的透明性),且改善耐热分解性。因此,本发明的离聚物树脂可以兼顾高的透明性和高的耐热分解性。通过含有上述范围内的盐从而本发明的离聚物树脂的耐热分解性优异的理由不清楚,但认为这是由于,通过盐与离聚物树脂中的(甲基)丙烯酸单元(A)的相互作用,可以抑制离聚物树脂中的(甲基)丙烯酸单元(A)由于热而离去的情况。

[0058] 前述盐的含量如果超过上述上限值,则离聚物树脂的透明性变得容易降低,另外,

如果低于上述下限值,则耐热分解性降低,例如成型加工时等时,离聚物树脂变得容易热分解。从容易改善耐热分解性的观点出发,前述盐的含量为1mg/kg以上、优选3mg/kg以上、更优选5mg/kg以上。另外,从容易改善透明性(特别是吸水时的透明性)的观点出发,为400mg/kg以下,优选300mg/kg以下、更优选200mg/kg以下。离聚物树脂中的盐的含量如后述可以根据使离聚物树脂中含有盐的方法而适宜选择。需要说明的是,离聚物树脂中的盐的含量可以用离子色谱仪而测定,例如可以以实施例记载的方法测定。

[0059] 作为强酸和强碱所形成的盐,没有特别限制,例如可以举出强酸和强碱所形成的碱金属和/或碱土金属的金属盐。这些盐可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。作为碱金属盐的例子,可以举出锂盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐等。从容易提高离聚物树脂的耐热分解性的观点出发,优选的碱金属盐为锂盐、钠盐、钾盐,更优选钠盐、钾盐,进一步优选钠盐。作为碱土金属盐的例子,可以举出铍盐、镁盐、钙盐、锶盐、钡盐等。从容易提高离聚物树脂的耐热分解性的观点出发,优选的碱土金属盐为镁盐、钙盐。

[0060] 从容易提高离聚物树脂的耐热分解性的观点出发,更优选的盐为选自由钠离子、钾离子、镁离子和钙离子组成的组中的至少1种阳离子与选自由卤素离子、硫酸根离子、硝酸根离子和磺酸根离子组成的组中的至少1种阴离子所形成的盐,进一步优选为选自由钠离子和钾离子组成的组中的至少1种阳离子与选自由卤素离子、硫酸根离子和硝酸根离子组成的组中的至少1种阴离子所形成的盐。

[0061] 作为具体优选的盐的例子,可以举出氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硝酸钠、硝酸钾、硝酸镁、硝酸钙、对甲苯磺酸钠、对甲苯磺酸钾、对甲苯磺酸镁、对甲苯磺酸钙。从容易改善透明性和耐热分解性的观点出发,更优选的盐为氯化钠、氯化钾、硫酸钠、硫酸钾、硝酸钠、硝酸钾,进一步优选氯化钠、硫酸钠、硝酸钠。

[0062] 使离聚物树脂中含有盐的方法没有特别限制,例如可以举出如下方法:方法(I),在离聚物树脂的制造工序中生成盐而含有;方法(II),在离聚物树脂的制造工序中另外附加盐;和,方法(III),制造不含盐的离聚物树脂,在该树脂中后添加盐;等。这些方法中,从容易使盐均匀地分散于离聚物树脂中、由此容易改善透明性和耐热分解性的观点出发,优选在离聚物树脂的制造工序中生成盐而含有的前述方法(I)。

[0063] 离聚物树脂中的强酸和强碱所形成的盐的含量的调整方法可以根据上述盐的含有方法而适宜选择。例如,通过前述方法(I)含有盐的情况下,可以根据得到的树脂的清洗度而调整。更具体而言,可以根据将得到的树脂用清洗液进行清洗的工序中的清洗次数而调整离聚物树脂中的盐的含量。作为前述清洗液的例子,可以举出为盐的良溶剂、且为树脂的不良溶剂的溶剂、例如水、甲醇等醇类、丙酮等酮类、和它们的混合溶剂等。通过前述方法(II)和(III)含有盐的情况下,可以根据另外附加的盐的量、和后添加的盐的量分别调整离聚物树脂中的盐的含量。

[0064] 离聚物树脂中的强酸和强碱所形成的盐的分散状态没有特别限制,从容易改善透明性和耐热分解性的观点出发,优选均匀地分散于离聚物树脂中。

[0065] <离聚物树脂的特性>

[0066] 本发明的一实施方式中,本发明的离聚物树脂的每1000个碳的支化度没有特别限制,优选5~30、更优选6~20。使离聚物树脂聚合时的温度、例如用EMMA皂化法合成离聚物树脂的情况下,前述支化度可以根据合成乙烯-(甲基)丙烯酸酯(X)时的聚合温度而调整。

每1000个碳的支化度可以用固体NMR以DDMAS法测定。

[0067] 本发明的一实施方式中,从耐热性和耐热分解性的观点出发,本发明的离聚物树脂的熔点优选50℃以上、更优选60℃以上、进一步优选80℃以上,另外,从制作夹层玻璃时容易体现与玻璃的粘接力的观点出发,优选200℃以下、更优选180℃以下、进一步优选150℃以下。前述熔点可以基于JIS K7121:2012而测定。具体而言,用差示扫描量热计(DSC),在冷却速度-10℃/分钟、升温速度10℃/分钟的条件下进行测定,可以由第2次升温的熔融峰的峰顶温度求出。

[0068] 本发明的一实施方式中,本发明的离聚物树脂的熔解热优选0J/g以上且25J/g以下。前述熔解热可以基于JIS K7122:2012而测定。具体而言,用差示扫描量热计(DSC),在冷却速度-10℃/分钟、升温速度10℃/分钟的条件下进行测定,可以由第2次升温时的熔融峰的面积算出。

[0069] 本发明的一实施方式中,依据JIS K7210-1:2014、在190℃、2.16Kg的条件下测定的本发明的离聚物树脂的熔体流动速率(MFR)优选0.1g/10分钟以上、更优选0.3g/10分钟以上、进一步优选0.7g/10分钟以上、进一步更优选1.0g/10分钟以上、特别优选1.5g/10分钟以上,优选50g/10分钟以下、更优选30g/10分钟以下、特别优选10g/10分钟以下。离聚物树脂的MFR如果为上述下限值以上且上限值以下,则抑制了热所导致的劣化的成型加工容易进行,容易得到耐贯通性优异的树脂片。

[0070] 离聚物树脂的熔点、熔解热和MFR可以根据离聚物树脂的分子量、以及离聚物树脂的(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C)、以及根据情况包含的(甲基)丙烯酸酯单元(D)的含量而调整。

[0071] 本发明的一实施方式中,从良好的自立性(即,高的弹性模量)、特别是高温环境下的自立性(高温环境下的高的弹性模量)的观点出发,本发明的离聚物树脂的以动态粘弹性测定测得的50℃下的储能模量(E')优选20MPa以上、更优选30MPa以上、进一步优选40MPa以上、特别优选50MPa以上。储能模量(E')的上限值没有特别限制,可以为1000MPa。前述储能模量可以根据离聚物树脂的分子量、以及(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C)、以及根据情况包含的(甲基)丙烯酸酯单元(D)的含量而调整。

[0072] 本发明的离聚物树脂如上述含有盐1~400mg/kg,因此,可以具有高的耐热分解性。本发明的适合的实施方式中,本发明的离聚物树脂在氮气气氛下、10℃/分钟升温时的1%重量减少温度(Td1)优选330℃以上、更优选350℃以上、进一步优选360℃以上、特别优选370℃以上,通常为450℃以下。离聚物树脂的1%重量减少温度如果为上述下限值以上,则容易降低离聚物树脂的熔融成型时等的发泡和/或热分解,容易得到不具有由于气泡和/或树脂的热分解而产生的黑色异物等坏点的中间膜。需要说明的是,本说明书中,1%重量减少温度是指:将200℃时刻的重量作为基准,重量减少率成为1%时的温度。前述1%重量减少温度可以依据JIS K7120:1987而测定,例如可以以实施例记载的方法测定。

[0073] 本发明的离聚物树脂具有高的透明性,本发明的适合的实施方式中,本发明的离聚物树脂的片厚度0.8mm下的雾度优选2.0%以下、更优选1.5%以下、进一步优选1.0%以下。雾度越小,离聚物树脂的透明性越高,因此,下限值没有特别限制,例如可以为0.01%。需要说明的是,离聚物树脂的雾度用雾度计、依据JIS K7136:2000而测定。

[0074] 本发明人等获得了如下见解:离聚物树脂如果含有强酸和强碱所形成的盐,则容

易改善离聚物树脂的耐热分解性,另一方面,盐的含量如果过多,则离聚物树脂的透明性、尤其是离聚物树脂吸水了的状态下的透明性(吸水时的透明性)降低。因此,本发明人等进一步进行了研究,结果发现:离聚物树脂的盐的含量如果为400mg/kg以下,则也可以提高离聚物树脂吸水了的状态下的透明性。因此,盐的含量为1~400mg/kg的本发明的离聚物树脂在吸水时也具有高的透明性。

[0075] 本发明的适合的实施方式中,本发明的离聚物树脂吸水了的状态的片厚度0.8mm下的雾度(吸水雾度)优选9.0%以下、更优选5.0%以下、进一步优选3.0%以下。吸水雾度越小,离聚物树脂的吸水了的状态中的透明性越高,因此,下限值没有特别限制,例如可以为0.01%。需要说明的是,吸水雾度可以如下测定:在使离聚物树脂浸渍于23℃的离子交换水的状态下保持300小时,从离子交换水中取出,将拭去附着于表面的水分的离聚物树脂作为试验片,用雾度计,依据JIS K7136:2000,从而可以测定,例如,可以以实施例中记载的方法测定。

[0076] 根据本发明人等的研究,离聚物树脂的结晶性如果过高,则有离聚物树脂容易白化的倾向,因此,将离聚物树脂缓慢冷却,促进该树脂的结晶的状态下的透明性(缓慢冷却时的透明性)容易降低。对于本发明得到的离聚物树脂,树脂中的(甲基)丙烯酸单元(A)和(甲基)丙烯酸中和物单元(B)的总计含量为6摩尔%以上,因此,变得不易结晶,缓慢冷却时也具有高的透明性。

[0077] 本发明的适合的实施方式中,本发明的离聚物树脂的通过缓慢冷却而促进该树脂的结晶的状态的雾度(缓慢冷却雾度)优选5.0%以下,更优选4.5%以下,进一步优选4.0%以下,进一步更优选3.0%以下,特别优选2.5%以下。雾度越小,离聚物树脂的透明性越高,因此,下限值没有特别限制,例如可以为0.01%。缓慢冷却雾度可以如下得到:将片厚度0.8mm的离聚物树脂配置于2张玻璃板之间制作夹层玻璃,将该夹层玻璃加热至140℃后,从140℃以0.1℃/分钟的速度缓慢冷却至23℃后,用雾度计,依据JIS K7136:2000测定此时的雾度,从而可以得到。

[0078] 本发明的一实施方式中,本发明的离聚物树脂的着色度小,优选为无色。从低着色性的观点出发,本发明的离聚物树脂的片厚度0.8mm下的黄色度(YI)优选2.0以下,更优选1.8以下,进一步优选1.5以下,特别优选1.0以下。黄色度(YI)越小,离聚物树脂的着色性越小,因此,下限值没有特别限制,例如可以为0。需要说明的是,黄色度(YI)可以用测色色差计,依据JIS Z8722:2009而测定。

[0079] (离聚物树脂的制造方法)

[0080] 本发明的离聚物树脂的制造方法没有特别限制,例如,如作为使上述离聚物树脂中含有盐的方法所记载,可以通过(I)在离聚物树脂的制造工序中生成盐而制造,也可以通过(II)在离聚物树脂的制造工序中另外附加盐而制造,还可以通过(III)首先制造不含盐的离聚物树脂,在该树脂中后添加盐而制造。这些方法中,从容易使强酸和强碱所形成的盐均匀地分散于离聚物树脂中、由此容易改善透明性和耐热分解性的观点出发,优选在离聚物树脂的制造工序中生成盐而含有的前述方法(I)。以下,对前述方法(I)进行详述。

[0081] 作为前述方法(I),可以举出:将乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)作为原料,将该共聚物中的(甲基)丙烯酸酯单元的全部或一部分转换为(甲基)丙烯酸单元和(甲基)丙烯酸中和物单元,制造包含(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、乙烯单元

(C) 和根据情况包含 (甲基) 丙烯酸酯单元 (D) 的粗离聚物树脂 (工序 i); 在得到的粗离聚物树脂的溶液中添加不良溶剂, 使粒状树脂析出 (工序 ii); 然后将析出的粒状树脂用清洗液进行清洗 (工序 iii) 方法。

[0082] <工序 i>

[0083] 作为将乙烯- (甲基) 丙烯酸酯共聚物 (X) 中的 (甲基) 丙烯酸酯单元的全部或一部分转换为 (甲基) 丙烯酸单元和 (甲基) 丙烯酸中和物单元的方法, 可以举出: 将乙烯- (甲基) 丙烯酸酯共聚物 (X) 通过强碱进行皂化, 从而将 (甲基) 丙烯酸酯单元的全部或一部分转换为 (甲基) 丙烯酸中和物单元, 得到乙烯- (甲基) 丙烯酸酯- (甲基) 丙烯酸中和物共聚物, 接着, 将得到的共聚物中的 (甲基) 丙烯酸中和物单元的一部分通过强酸进行脱金属, 转换为 (甲基) 丙烯酸单元的方法 (以下, 也称为方法 (1))。

[0084] 作为前述方法 (1) 以外的方法, 可以举出: 将通过上述方法 (1) 中的皂化得到的乙烯- (甲基) 丙烯酸酯- (甲基) 丙烯酸中和物共聚物中的 (甲基) 丙烯酸中和物单元全部通过强酸进行脱金属, 转换为 (甲基) 丙烯酸单元, 得到乙烯- (甲基) 丙烯酸共聚物, 接着, 将得到的共聚物中的 (甲基) 丙烯酸单元的一部分通过金属离子进行中和的方法 (以下, 也称为方法 (2))。

[0085] 需要说明的是, 前述方法 (1) 和 (2) 中, 通过用于皂化反应的强碱与用于脱金属的强酸的中和反应, 生成强酸和强碱所形成的盐, 得到含有强酸和强碱所形成的盐的粗离聚物树脂。

[0086] 作为构成上述乙烯- (甲基) 丙烯酸酯共聚物 (X) 的 (甲基) 丙烯酸酯单元的单体的例子, 可以举出: (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸戊酯、(甲基) 丙烯酸异戊酯、(甲基) 丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸十五烷酯、(甲基) 丙烯酸十二烷酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸苯酯、(甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸烯丙酯等。这些之中, 优选的单体为 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯, 更优选的单体为 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯, 进一步优选的单体为 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯, 特别优选 (甲基) 丙烯酸甲酯。这些 (甲基) 丙烯酸酯可以为单独1种, 也可以为2种以上的组合。

[0087] 作为乙烯- (甲基) 丙烯酸酯共聚物 (X) 的具体例, 可以举出: 乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸异丙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸异丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸仲丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸仲丁酯共聚物等。

[0088] 作为这些共聚物, 可以使用市售品, 可以使用通过US2013/0274424、日本特开2006-233059或日本特开2007-84743中记载的高温高压自由基聚合法而合成者。作为前述

市售品,例如可以举出Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制“ACRYFT”(注册商标)WD301F、Japan polyethylene Corporation制“Rexpearl”(注册商标)A4250等。

[0089] 乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)中的(甲基)丙烯酸酯单元的含量优选6摩尔%以上、更优选6.5摩尔%以上、进一步优选7摩尔%以上、特别优选7.5摩尔%以上,另外,优选10摩尔%以下、更优选9.9摩尔%以下、进一步优选9.5摩尔%以下。共聚物(X)中的(甲基)丙烯酸酯单元的含量跟得到的粗离聚物树脂和离聚物树脂中的(甲基)丙烯酸单元(A)、和(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、以及根据情况包含的(甲基)丙烯酸酯单元(D)的总计含量对应,因此,共聚物(X)中的(甲基)丙烯酸酯单元的含量如果为上述下限值以上,则容易提高得到的离聚物树脂的透明性、特别是缓慢冷却时的透明性,另外,前述含量如果为上述上限值以下,则容易改善得到的离聚物树脂的成型加工性。

[0090] 共聚物(X)中的(甲基)丙烯酸酯单元的含量可以根据乙烯与(甲基)丙烯酸酯的共聚比而调整。需要说明的是,前述含量与上述离聚物树脂中的(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、和乙烯单元(C)、以及根据情况包含的(甲基)丙烯酸酯单元(D)、和其他单体单元(例如单元(A2)和单元(B2))的各含量同样地可以通过热分解气相色谱法、核磁共振波谱法(NMR)和元素分析而求出。

[0091] 本发明的一实施方式中,依据JIS K7210-1:2014、在190℃、2.16Kg的条件下测定的乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的熔体流动速率(MFR)优选5g/10分钟以上、更优选10g/10分钟以上、进一步优选50g/10分钟以上、进一步更优选100g/10分钟以上,优选400g/10分钟以下、更优选350g/10分钟以下、进一步优选300g/10分钟以下、进一步更优选250g/10分钟以下。乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的MFR如果为上述下限值以上且上述上限值以下,则容易改善得到的离聚物树脂的成型加工性和强度。乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的MFR可以根据聚合度和(甲基)丙烯酸酯单元的含量而调整。前述MFR例如可以以实施例中记载的方法测定。

[0092] 对于乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的重均分子量,从容易改善得到的离聚物树脂的成型加工性和强度的观点出发,优选15000g/摩尔以上、更优选20000g/摩尔以上、进一步优选30000g/摩尔以上,优选200000g/摩尔以下、更优选100000g/摩尔以下。另外,从同样的观点出发,乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的数均分子量优选5000g/摩尔以上、更优选10000g/摩尔以上、进一步优选15000g/摩尔以上,优选100000g/摩尔以下、更优选50000g/摩尔以下。前述重均分子量和数均分子量可以根据聚合时的聚合引发剂和/或链转移剂的量而调整。这些乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的分子量(重均分子量和数均分子量)可以用柱(TSKgel GMH HR-H(20)HT的3根串联)和1,2,4-三氯苯溶剂、在柱温140℃的条件下以聚苯乙烯换算而测定。

[0093] 乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的每1000个碳的支化度没有特别限制,优选5~30、更优选6~20。前述支化度可以根据使前述共聚物(X)聚合时的聚合温度而调整。前述支化度可以如下测定:使乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)溶解于氘代邻二氯苯,利用¹³C-NMR的反门控去耦法而测定。

[0094] 作为用于上述方法(1)和(2)中的皂化反应的碱的例子,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等强碱,从在皂化反应使用的溶剂中的溶解性和经济性的观点出发,优选氢氧化钠、氢氧化钾。

[0095] 作为用于上述皂化反应的溶剂的例子,可以举出:四氢呋喃、二氧杂环己烷等醚类;氯仿、二氯苯等含卤素溶剂;甲基丁基酮等碳数6以上的酮类;烃化合物与甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等醇类的混合溶剂;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族化合物;芳香族化合物与醇类的混合溶剂等。这些溶剂可以单独使用,或组合2种以上而使用。

[0096] 这些之中,从皂化反应前后的树脂的溶解性的观点出发,优选的溶剂为烃化合物与醇类的混合溶剂、芳香族化合物与醇类的混合溶剂,更优选的溶剂为甲苯等芳香族化合物与甲醇等醇类的混合溶剂。前述混合溶剂中的烃化合物或芳香族化合物与醇类的比例可以根据使用的各溶剂的种类而适宜选择,例如烃化合物或芳香族化合物与醇类的质量比例(烃化合物或芳香族化合物/醇类)可以为50/50~90/10。

[0097] 作为进行上述皂化反应时的温度,从其反应性和乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的溶解性的观点出发,优选50℃以上、更优选60℃以上、进一步优选70℃以上、特别优选80℃以上。该温度的上限只要低于乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)分解的温度就没有特别限制,例如为300℃以下。

[0098] 上述皂化反应可以在空气中进行,也可以在氮气、氩气等非活性气体中进行。另外,上述皂化反应可以在常压下、加压下或减压下的任意者中进行,优选在加压下进行。

[0099] 作为用于上述方法(1)和(2)中的脱金属化的酸的例子,可以举出盐酸、硝酸、硫酸、甲苯磺酸等强酸。从脱金属化后容易将盐从离聚物树脂去除的观点出发,优选盐酸、硝酸、硫酸等无机酸。作为用于上述脱金属化的溶剂,可以选择与用于上述皂化反应的溶剂同样的溶剂。

[0100] 从容易降低反应溶液的粘度的观点出发,进行上述脱金属化时的温度优选20℃以上、更优选30℃以上、进一步优选40℃以上,优选100℃以下、更优选80℃以下、进一步优选60℃以下。

[0101] 上述脱金属化与上述皂化反应同样地可以在空气中进行,也可以在氮气、氩气等非活性气体中进行。另外,上述皂化反应可以在常压下、加压下或减压下的任意者中进行,优选在加压下进行。

[0102] 上述方法(2)中,将(甲基)丙烯酸单元的一部分中和而转换为(甲基)丙烯酸中和物单元时所使用的中和剂只要为含有金属离子的离子性化合物就没有特别限制。作为前述金属离子的例子,可以举出:锂、钾、钠等的碱金属离子、镁、钙等的碱土金属离子、锌、镍、铁、钛等的过渡金属离子、铝离子等。例如,金属离子为钠阳离子的情况下,作为中和剂的例子,可以举出氢氧化钠等。

[0103] <工序ii>

[0104] (粗离聚物树脂的溶液)

[0105] 工序i中得到的粗离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)和乙烯单元(C),将构成前述粗离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)和前述单元(B)的总计含量为6~10摩尔%。另外,前述粗离聚物树脂除前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(C)之外优选还包含(甲基)丙烯酸酯单元(D),前述粗离聚物树脂包含(甲基)丙烯酸酯单元(D)的情况下,将构成前述粗离聚物树脂的全部单体单元作为基准,前述单元(A)、前述单元(B)和前述单元(D)的总计含量优选为6~10摩尔%。进而,前述粗离聚物树脂除前述单元(A)、前述单元(B)、和前述单元(C)、以及根据情况的前述单元(D)之外,可

以还包含(甲基)丙烯酸单元以外的羧酸单元(A2)、(甲基)丙烯酸中和物单元以外的羧酸中和物单元(B2)等其他单体单元。

[0106] 作为粗离聚物树脂中的前述单元(A)和前述单元(B)、以及根据情况任选包含的前述单元(D)、其他单体单元(A2)和(B2)的例子,可以分别举出:与作为本发明的离聚物树脂中所含的单元(A)、单元(B)、单元(D)、单元(A2)和单元(B2)的上述单元同样者,优选的方式也与上述离聚物树脂同样。另外,粗离聚物树脂中的各单元的含量、和单元(A)、和单元(B)的总计含量、根据情况包含单元(D)的情况下,单元(A)、单元(B)和单元(D)的总计含量包括对于本发明的离聚物树脂的上述含量和优选的方式在内为同样。

[0107] 粗离聚物树脂的溶液可以使由工序i得到的粗离聚物树脂溶解于溶剂而制备,可以使用由工序i得到的粗离聚物树脂的反应溶液作为粗离聚物树脂的溶液。

[0108] 作为粗离聚物树脂的溶液中的溶剂,只要为能使粗离聚物树脂溶解的溶剂就没有特别限制,可以示例与用于上述皂化反应的溶剂同样的溶剂。其中,从粗离聚物树脂的溶解性的观点出发,优选甲苯等芳香族化合物与甲醇等醇类的混合溶剂。前述混合溶剂中的芳香族化合物与醇类的比例可以根据使用的各溶剂的种类而适宜选择,例如,芳香族化合物与醇类的质量比例(芳香族化合物/醇类)可以为50/50~90/10,优选可以为65/35~85/15。

[0109] 从容易得到粒径小的粒状树脂、其结果容易将离聚物树脂中的盐的含量调整为1~400mg/kg的范围内、容易改善离聚物树脂的耐热分解性的观点出发,粗离聚物树脂的溶液的浓度优选30质量%以下、更优选15质量%以下,另外,优选1质量%以上、更优选5质量%以上。

[0110] 从容易抑制析出的粒状树脂的聚集或胶着、容易将离聚物树脂中的盐的含量调整为1~400mg/kg的范围内、容易改善离聚物树脂的耐热分解性的观点出发,粗离聚物树脂的溶液的温度优选为离聚物树脂的熔点以下,更优选60℃以下、进一步优选50℃以下。另外,从粗离聚物树脂的溶液的流动性的观点出发,前述温度更优选25℃以上、进一步优选30℃以上。

[0111] (不良溶剂)

[0112] 作为在粗离聚物树脂的溶液中添加的不良溶剂,只要为与粗离聚物树脂的溶液混合、离聚物树脂不溶解的溶剂就没有特别限制,例如可以举出:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等醇类;水;丙酮、甲乙酮等酮类;乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类;二甲醚、乙醚、四氢呋喃等醚类;正己烷、环己烷、庚烷等烃化合物等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。其中,从沸点低因此容易使离聚物树脂干燥、另外能使盐溶解因此容易去除粒状树脂中的盐的观点出发,前述不良溶剂优选甲醇、2-丙醇等醇类、水、和它们的混合溶剂,更优选甲醇等醇类。

[0113] 不良溶剂的添加量可以根据粗离聚物树脂的溶液的浓度而适宜选择。例如,不良溶剂的添加量相对于粗离聚物树脂的溶液100质量份,优选30质量份以上、更优选60质量份以上、特别优选100质量份以上。不良溶剂的添加量的上限值没有特别限制,相对于粗离聚物树脂的溶液100质量份,通常为1000质量份以下。

[0114] 在粗离聚物树脂的溶液中添加不良溶剂的方法没有特别限制,例如可以在粗离聚物树脂的溶液中一次性添加不良溶剂,也可以通过滴加等分多次进行添加。从粒状树脂的粒径容易变小、由此容易改善粒状树脂中的盐的去除性、其结果容易改善离聚物树脂的透

明性的观点出发,不良溶剂的添加优选在较短时间内进行,更优选一次性进行添加。分多次添加不良溶剂的情况下,优选的是,在1小时以内、更优选30分钟以内、进一步优选10分钟以内完成不良溶剂的添加。

[0115] 在粗离聚物树脂的溶液中添加不良溶剂后,优选搅拌粗离聚物树脂的溶液与不良溶剂的混合液。搅拌速度没有特别限制,搅拌速度越快,越容易得到粒径小的粒状树脂。搅拌时间没有特别限制,例如,只要粒状树脂析出、进行搅拌直至粗离聚物树脂的溶液与不良溶剂的混合液成为浆料状即可,具体而言,优选1秒以上且3小时以下、更优选10秒以上且1小时以下、进一步优选1分钟以上且30分钟以下。

[0116] (粒状树脂)

[0117] 从通过增大粒状树脂的比表面积从而容易降低粒状树脂中的盐的含量、其结果容易将盐的含量调整为1~400mg/kg的范围内、容易改善离聚物树脂的耐热分解性的观点出发,在粗离聚物树脂的溶液中添加不良溶剂而析出的粒状树脂的峰值粒径为700 μ m以下、优选650 μ m以下、更优选600 μ m以下、进一步优选550 μ m以下。另外,从容易改善粒状树脂的过滤性、容易改善离聚物树脂的制造效率的观点出发,优选50 μ m以上、更优选70 μ m以上、优选80 μ m以上。

[0118] 在粗离聚物树脂的溶液中添加不良溶剂而析出的粒状树脂的峰值粒径可以根据粗离聚物树脂的溶液的浓度和温度而调整。具体而言,如果降低粗离聚物树脂的溶液的浓度和/或温度,则可以减小析出的粒状树脂的峰值粒径,如果升高粗离聚物树脂的溶液的浓度和/或温度,则可以增大析出的粒状树脂的峰值粒径。另外,粒状树脂的峰值粒径也可以根据不良溶剂的添加方法和粗离聚物树脂的溶液与不良溶剂的混合液的搅拌速度而调整。

[0119] <工序iii>

[0120] (清洗液)

[0121] 作为工序iii中的清洗液,只要为离聚物树脂不溶解、且能使盐溶解的溶剂就没有特别限制。作为优选的清洗液的例子,可以举出:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-异丙醇等醇类;水;丙酮、甲乙酮等酮类;乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类;二甲醚、乙醚、四氢呋喃等醚类。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0122] 这些清洗液中,从盐的溶解性高、容易去除粒状树脂中所含的盐的观点出发,优选醇类、水、和它们的混合液。进而,从提高盐的溶解性,此外,通过使清洗液的比重小于粒状树脂来增大清洗液与粒状树脂的触面积由此容易提高盐的去除性、容易去除粒状树脂中所含的有机化合物等杂质的观点、和容易干燥清洗后得到的离聚物树脂的观点出发,更优选的清洗液为水与醇类的混合液。从容易干燥、和与水的相溶性高的方面出发,优选的醇类为甲醇、乙醇,更优选甲醇。

[0123] 水与醇类的混合液中的水与醇类的比例(水/醇类(质量%))优选20/80~8/20、更优选30/70~70/30。

[0124] 作为将粒状树脂用清洗液进行清洗的方法的例子,可以举出如下方法:从工序ii中粒状树脂析出的粒状树脂分散液中,过滤得到粒状树脂,将过滤得到的粒状树脂与清洗液混合后、脱液。更具体而言,可以举出如下方法:将从前述粒状树脂分散液过滤得到的粒状树脂与清洗液混合后,从清洗液过滤得到粒状树脂(以下,也称为清洗工序(a)),接着,将过滤得到的粒状树脂与新的清洗液混合后,从清洗液过滤得到粒状树脂(以下,也称为清洗

工序(b))从而进行清洗。从容易将粒状树脂中所含的盐的含量调整为1~400mg/kg的范围内、容易改善离聚物树脂的耐热分解性的观点和离聚物树脂的制造效率的观点出发,对于粒状树脂的清洗,分批工艺的情况下,例如优选在1次清洗工序(a)后,进行清洗工序(b)1~10次,1次清洗工序(a)后的清洗工序(b)的次数更优选1~6次、进一步优选1~4次。

[0125] 每1次清洗工序的前述清洗液的用量可以根据要清洗的粒状树脂的量而适宜选择。例如,每1次清洗工序的前述清洗液的用量相对于干燥时的粒状树脂100质量份,优选100质量份~2000质量份、更优选200质量份~1000质量份、进一步优选300质量份~700质量份。

[0126] 由工序iii得到的离聚物树脂可以根据需要进行干燥。作为干燥温度,优选为离聚物树脂的熔点以下,更优选为80℃以下。

[0127] (树脂组合物)

[0128] 本发明的离聚物树脂中,可以根据需要添加添加剂而形成树脂组合物。本发明中的树脂组合物包含本发明的离聚物树脂和添加剂。

[0129] 作为可以任意添加的添加剂的例子,可以举出:紫外线吸收剂、防老剂、抗氧化剂、防热劣化剂、光稳定剂、防胶着剂、润滑剂、脱模剂、高分子加工助剂、抗静电剂、阻燃剂、染料颜料、有机色素、消光剂、荧光体等。这些添加剂中,优选紫外线吸收剂、防老剂、抗氧化剂、防热劣化剂、光稳定剂、防胶着剂、润滑剂、脱模剂、高分子加工助剂、有机色素。添加的情况下,添加剂可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0130] 紫外线吸收剂是具有吸收紫外线的能力的化合物,可以说主要具有将光能转换为热能的功能。作为紫外线吸收剂的例子,可以举出二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、苯甲酸酯类、水杨酸酯类、氰基丙烯酸酯类、草酰苯胺类、丙二酸酯类、甲脒类等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0131] 苯并三唑类抑制基于被紫外线照射的着色等光学特性降低的效果高,因此,优选作为紫外线吸收剂。作为优选的苯并三唑类的例子,可以举出:2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(BASF株式会社制;商品名:TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(BASF株式会社制;商品名:TINUVIN234)、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔辛基苯酚](株式会社ADEKA制;商品名:ADECASTAB LA-31)、2-(5-辛基硫代-2H-苯并三唑-2-基)-6-叔丁基-4-甲基苯酚等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0132] 作为三嗪类的紫外线吸收剂的例子,可以举出2,4,6-三(2-羟基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(株式会社ADEKA制;商品名:ADECASTAB LA-F70)、属于其类似体的羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂(BASF株式会社制;商品名:TINUVIN477、TINUVIN460)、2,4-二苯基-6-(2-羟基-4-己氧基苯基)-1,3,5-三嗪等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0133] 作为防老剂,可以示例公知的材料。作为具体的防老剂的例子,可以举出氢醌、氢醌单甲醚、2,5-二叔丁基苯酚、2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚、单(或二、或三)(α -甲基苄基)苯酚等酚系化合物;2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)等双酚系化合物;2-巯基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑等苯并咪唑系化合物;6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉、二苯胺与

丙酮的反应物、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物等胺-酮系化合物;N-苯基-1-萘胺、烷基化二苯胺、辛基化二苯胺、4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯胺、对(对甲苯磺酰胺)二苯胺、N,N'-二苯基-对苯二胺等芳香族仲胺系化合物;1,3-双(二甲基氨基丙基)-2-硫脲、三丁基硫脲等硫脲系化合物等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0134] 抗氧化剂是在氧存在下以其单独对防止树脂的氧化劣化有效者。例如可以举出磷系抗氧化剂、受阻酚系抗氧化剂、硫醚系抗氧化剂等。这些抗氧化剂可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。其中,从防止着色所导致的光学特性劣化的效果的观点出发,优选磷系抗氧化剂、受阻酚系抗氧化剂,更优选磷系抗氧化剂与受阻酚系抗氧化剂的组合。

[0135] 组合磷系抗氧化剂与受阻酚系抗氧化剂的情况下,磷系抗氧化剂的用量:受阻酚系抗氧化剂的用量以质量比计优选1:5~2:1、更优选1:2~1:1。

[0136] 作为优选的磷系抗氧化剂的例子,可以举出2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯(株式会社ADEKA制;商品名:ADECASTAB HP-10)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(BASF株式会社制;商品名:IRGAFOS168)、3,9-双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷(株式会社ADEKA制;商品名:ADECASTAB PEP-36)等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0137] 作为优选的受阻酚系抗氧化剂的例子,可以举出季戊四醇-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(BASF株式会社制;商品名:IRGANOX1010)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(BASF株式会社制;商品名:IRGANOX1076)等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0138] 防热劣化剂通过捕捉实质上在无氧的状态下被暴露于高热时产生的聚合物自由基而可以防止树脂的热劣化。作为优选的防热劣化剂的例子,可以举出2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制;商品名:Sumilizer GM)、2,4-二叔戊基-6-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基- α -甲基苄基)苯基丙烯酸酯(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制;商品名:Sumilizer GS)等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0139] 光稳定剂是可以说主要具有捕捉在基于光的氧化下生成的自由基的功能的化合物。作为优选的光稳定剂的例子,可以举出具有2,2,6,6-四烷基哌啶骨架的化合物等受阻胺类。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0140] 作为防胶着剂的例子,可以举出脂肪酸的盐或酯、多元醇的酯、无机盐、无机氧化物、颗粒状的树脂。作为优选的防胶着剂的例子,可以举出硬脂酸钙、碳酸钙、硫酸钙、硫酸镁、硫酸钡、二氧化硅(Evonik公司制;商品名:Aerosil)、颗粒状的丙烯酸类树脂等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0141] 作为润滑剂的例子,可以举出硬脂酸、山萘酸、硬脂酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、羟基硬脂酸甘油三酯、石蜡、酮蜡、辛醇、氢化油等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0142] 作为脱模剂的例子,可以举出十六醇、硬脂醇等高级醇类;硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯等高级脂肪酸甘油酯等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0143] 高分子加工助剂通常使用可以通过乳液聚合法而制造的、具有0.05~0.5 μ m的粒径的聚合物颗粒。该聚合物颗粒可以为由单一组成比和单一特性粘度的聚合物形成的单层

颗粒,也可以为由组成比或特性粘度不同的2种以上的聚合物形成的多层颗粒。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。其中,优选在内层具备具有低的特性粘度的聚合物层、在外层具备具有5dl/g以上的高的特性粘度的聚合物层的2层结构的颗粒。高分子加工助剂的特性粘度优选3~6dl/g。特性粘度如果过小,则有成型性的改善效果低的倾向,特性粘度如果过大,则有导致共聚物的成型加工性降低的倾向。

[0144] 作为有机色素的例子,优选使用具有将紫外线转换为可见光线的功能的化合物。有机色素可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0145] 作为荧光体的例子,可以举出荧光颜料、荧光染料、荧光白色染料、荧光增白剂、荧光漂白剂等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0146] 添加这些添加剂的情况下,各种添加剂的含量可以在不有损本发明的效果的范围内适宜选择,各种添加剂的总计含量相对于树脂组合物的总质量,优选7质量%以下、更优选5质量%以下、进一步优选4质量%以下。

[0147] 各种添加剂可以在制造离聚物树脂时添加,也可以在制造离聚物树脂后添加,还可以在制造后述的树脂片时添加。

[0148] 为了提高保存、运输、或成型时的便利性,本发明的离聚物树脂和本发明中的树脂组合物可以形成粒料等形态。将离聚物树脂和树脂组合物粒料化的情况下,例如,可以通过熔融挤出法切割得到的线料而得到。从容易使自挤出机的排出稳定化的观点出发,通过熔融挤出法粒料化时的熔融挤出时的树脂或树脂组合物的温度优选150℃以上、更优选170℃以上。另外,从抑制树脂热分解而劣化的观点出发,前述温度优选250℃以下、更优选230℃以下。本发明的离聚物树脂和本发明中的树脂组合物的耐热分解性高,因此,如此通过熔融挤出法而粒料化时,不易引起离聚物树脂热分解而产生黑色异物等问题。

[0149] (树脂片)

[0150] 本发明还包括:具有1层以上的包含本发明的离聚物树脂的层的树脂片。本发明的树脂片具有1层以上的包含本发明的离聚物树脂的层(以下,也称为层(x))。层(x)是包含本发明的离聚物树脂和任意地包含添加剂的层。

[0151] 本发明的树脂片可以仅由层(x)构成,也可以为包含至少1层的层(x)的层叠体。作为前述层叠体,没有特别限定,例如可以举出:包含2层以上的层(x)的层叠体、包含1层以上的层(x)和1层以上的其他层的层叠体等。层(x)或其他层为多层的情况下,构成各层的树脂或树脂组合物可以相同也可以不同。

[0152] 作为前述其他层,可以示例包含公知的树脂的层。作为该树脂,例如可以使用:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚四氟乙烯、丙烯酸类树脂、聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚酯中的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、环状聚烯烃、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚砜、聚醚砜、聚芳酯、液晶聚合物、聚酰亚胺、热塑性弹性体等。另外,其他层也可以根据需要含有1种以上的前述添加剂、以及增塑剂、防粘连剂、颜料、染料、隔热材料(例如具有红外线吸收能力的、无机隔热性微粒或有机隔热性材料)、功能性无机化合物等添加剂。

[0153] 本发明的一实施方式中,从将树脂片与基材热压接时的脱泡性优异的观点出发,本发明的树脂片优选在表面以熔体破裂、压花等以往公知的方法具有凹凸结构。熔体破裂和压花的形状可以适宜选择以往公知者。

[0154] 本发明的树脂片中的层(x) 1层的厚度优选0.1mm以上、更优选0.2mm以上、进一步优选0.3mm以上、特别优选0.4mm以上,另外,优选5mm以下、更优选4mm以下、进一步优选2mm以下、特别优选1mm以下。树脂片中的层(x)为多层的情况下,树脂片中的多层(x) 1层的厚度可以相同,也可以不同。

[0155] 本发明的树脂片的厚度优选0.1mm以上、更优选0.2mm以上、进一步优选0.3mm以上、进一步更优选0.4mm以上、尤其优选0.5mm以上、尤其是更优选0.6mm以上、尤其是进一步优选0.7mm以上、特别优选0.75mm以上,另外,优选20mm以下、更优选15mm以下、进一步优选10mm以下、进一步更优选5mm以下、尤其优选4mm以下、尤其是更优选2mm以下、尤其是进一步优选1mm以下。

[0156] 树脂片的厚度可以用以往公知的方法、例如接触式或非接触式的厚度计等来测定。树脂片可以为卷绕为卷状的状态,也可以为1张1张的单张的状态。

[0157] 本发明的适合的实施方式中,本发明的树脂片可以具有与本发明的离聚物树脂相同的雾度、吸水雾度、缓慢冷却雾度、储能模量和黄色度。

[0158] 对于本发明的树脂片,从制造夹层玻璃时不易发泡的观点出发,优选含水量少较好。树脂片的含水量优选1质量%以下、更优选0.5质量%以下、进一步优选0.02质量%以下、特别优选0.01质量%以下。前述含量可以通过库伦滴定法而测定。

[0159] (树脂片的制造方法)

[0160] 本发明的树脂片的制造方法没有特别限定。例如,将本发明的离聚物树脂和任意的添加剂均匀地混炼后,通过挤出法、压延法、加压法、溶液浇铸法、熔融浇铸法、吹胀法等公知的制膜方法可以制造层(x)。层(x)可以单独作为树脂片使用。另外,根据需要,可以使2层以上的层(x)、或1层以上的层(x)与1层以上的其他层以加压成型等进行层叠形成层叠树脂片,也可以将2层以上的层(x)、或1层以上的层(x)与1层以上的其他层通过共挤出法而成型形成层叠树脂片。层(x)或其他层为多层的情况下,构成各层的树脂或树脂组合物可以相同,也可以不同。

[0161] 公知的制膜方法中,适合使用用挤出机制造树脂片的方法。从容易使树脂自挤出机的喷出稳定化、容易降低机械故障的观点出发,挤出时的树脂温度优选150℃以上、更优选170℃以上。从容易降低树脂的分解和伴随分解的树脂的劣化的观点出发,挤出时的树脂温度优选250℃以下,更优选230℃以下。另外,为了有效地去除挥发性物质,优选通过减压从挤出机的排气口去除挥发性物质。

[0162] (夹层玻璃中间膜和夹层玻璃)

[0163] 本发明的树脂片可以适合作为夹层玻璃中间膜(也简称为中间膜)使用。因此,本发明包含具有本发明的树脂片的夹层玻璃中间膜。另外,本发明还包含夹层玻璃,所述夹层玻璃具有:2张玻璃板;和,配置于该2张玻璃板之间的本发明的夹层玻璃中间膜。本发明的夹层玻璃具有包含前述树脂片的夹层玻璃中间膜,因此,可以具有优异的透明性。

[0164] 作为与本发明的中间膜层叠的玻璃板,例如除浮法平板玻璃、抛光平板玻璃、压花玻璃、夹丝平板玻璃、热射线吸收平板玻璃等无机玻璃之外,还可以使用聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等以往公知的有机玻璃等。它们可以为无色或有色,均可。它们可以使用1种,也可以并用2种以上。另外,1张玻璃板的厚度优选100mm以下,2张玻璃板的厚度可以相同,也可以不同。

[0165] 将本发明的树脂片夹持于2张玻璃而成的夹层玻璃可以以以往公知的方法制造。例如可以举出：使用真空层压机装置的方法、使用真空袋的方法、使用真空环的方法、使用轧辊的方法等。而且，还可以举出：通过上述方法临时压接后，投入至高压釜进行正式粘接的方法。

[0166] 使用真空层压机装置的情况下，例如在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ MPa的减压下、在60~200℃、特别是80~160℃下，将玻璃板、中间膜、和任意的层（例如粘接性树脂层等）层压，从而可以制造夹层玻璃。使用真空袋或真空环的方法例如欧洲专利第1235683号说明书中有记载，在约 $2 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPa左右的压力下、在100~160℃下，将玻璃板、中间膜和任意的层层压，从而可以制造夹层玻璃。

[0167] 作为使用轧辊的制造方法的例子，可以举出如下方法：将玻璃板、中间膜和任意的层层叠，在中间膜的流动开始温度以下的温度下，利用辊进行脱气后，进一步在接近于流动开始温度的温度下进行压接。具体而言，例如可以举出如下方法：在红外线加热器等中加热至30~70℃后，用辊进行脱气，进一步加热至50~120℃后，用辊进行压接。

[0168] 用上述方法压接后投入至高压釜进一步进行压接的情况下，高压釜工序的运转条件可以根据夹层玻璃的厚度、构成而适宜选择，例如优选在0.5~1.5MPa的压力、100~160℃下进行0.5~3小时处理。

[0169] 本发明的离聚物树脂具有高的透明性和对玻璃的高的粘接性，因此，本发明的夹层玻璃的透明性优异。本发明的一实施方式中，中间膜的片厚度为0.8mm时的夹层玻璃的雾度优选1.0%以下、更优选0.8%以下、进一步优选0.5%以下。雾度越小，离聚物树脂的透明性越高，下限值没有特别限制，例如可以为0.01%。需要说明的是，夹层玻璃的雾度用雾度计、依据JIS K7136:2000而测定。

[0170] 本发明的一实施方式中，本发明的夹层玻璃加热至140℃后、从140℃以0.1℃/分钟的速度缓慢冷却至23℃后透明性也优异。将中间膜的片厚度为0.8mm的夹层玻璃加热至140℃后、从140℃以0.1℃/分钟的速度缓慢冷却至23℃后的雾度（缓慢冷却雾度）优选5.0%以下、更优选4.5%以下、进一步优选4.0%以下、特别优选3.0%以下。雾度越小，夹层玻璃的透明性越高，因此，下限值没有特别限制，例如可以为0.01%。缓慢冷却雾度也用雾度计、依据JIS K7136:2000而测定。

[0171] 本发明的夹层玻璃的着色少，优选尽量为无色。中间膜的片厚度为0.8mm的情况下，本发明的夹层玻璃的黄色度(YI)优选2.0以下、更优选1.8以下、进一步优选1.5以下、特别优选1.0以下。黄色度(YI)越小，离聚物树脂的着色性越变小，因此，下限值没有特别限制，例如可以为0。需要说明的是，黄色度(YI)用测色色差计、依据JIS Z8722:2009而测定。

[0172] 本发明的夹层玻璃与中间膜的粘接力例如可以通过W01999-058334号公报中记载的压缩剪切强度试验(Compression shear strength test)而测定。从容易提高前述粘接力的观点出发，压缩剪切强度优选15MPa以上、更优选20MPa以上、特别优选25MPa以上。另外，从容易提高夹层玻璃的耐贯通性的观点出发，压缩剪切强度可以为50MPa以下。

[0173] 如上述，具有1层以上的包含本发明的离聚物树脂的层的树脂片作为夹层玻璃中间膜是有用的。从对玻璃等基材的粘接性、透明性、自立性优异的方面出发，该夹层玻璃中间膜特别优选作为结构材料用(外观用)夹层玻璃的中间膜。

[0174] 另外，不限于于结构材料用夹层玻璃的中间膜，本发明的夹层玻璃可以适合用于：

汽车用挡风玻璃、汽车用侧窗玻璃、汽车用天窗、汽车用后窗玻璃、平视显示器用玻璃、用于外墙和屋顶的层压体、面板、门、窗、墙、屋顶、天窗、隔音墙、展示窗、阳台、扶手墙等建筑材料、会议室的隔断玻璃构件、太阳能电池板等。

[0175] 实施例

[0176] 以下,根据实施例和比较例对本发明具体地进行说明,但本发明限定于下述实施例。

[0177] (实施例和比较例中得到的树脂的单体单元的含量)

[0178] 对于实施例和比较例中得到的离聚物树脂,如以下进行该离聚物树脂中的(甲基)丙烯酸单元(A)、(甲基)丙烯酸中和物单元(B)、乙烯单元(C)、和(甲基)丙烯酸酯单元(D)的含量的分析。

[0179] 使实施例和比较例中得到的离聚物树脂分别溶解于脱水甲苯/脱水乙酸(75/25质量%)的混合溶剂,在100℃下反应2小时后,再沉淀于丙酮/水(80/20质量%)的混合溶剂中,从而将(甲基)丙烯酸中和物单元(B)转换为(甲基)丙烯酸单元(A)。将得到的树脂用水充分清洗后进行干燥,对于干燥后的树脂进行下述(1)~(3)。

[0180] (1)通过热分解GC-MS,对构成树脂的单体单元的成分进行分析。

[0181] (2)依据JIS K0070:1992,测定树脂的酸值。

[0182] (3)用氘代甲苯与氘代甲醇的混合溶剂,进行树脂的¹H-NMR(400MHz、日本电子株式会社制)测定。

[0183] (4)另外,将实施例和比较例中得到的离聚物树脂分别供于利用硝酸的微波分解前处理后,通过ICP发射光谱分析(Thermo Fisher Scientific iCAP6500Duo),鉴定(甲基)丙烯酸中和物单元(B)的金属离子的种类和量。

[0184] 由上述(1)鉴定(甲基)丙烯酸酯单元(D)和(甲基)丙烯酸单元(A)的种类和结构。由该信息、以及上述(2)和(3)的信息,算出乙烯单元(C)/(甲基)丙烯酸酯单元(D)/((甲基)丙烯酸单元(A)与(甲基)丙烯酸中和物单元(B)的总计)的比率。进而,由上述(4)的信息算出乙烯单元(C)/(甲基)丙烯酸酯单元(D)/(甲基)丙烯酸单元(A)/(甲基)丙烯酸中和物单元(B)的比率。

[0185] 另外,对于作为原料的乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的各单体单元的含量,使其溶解于氘代甲苯或氘代THF,用¹H-NMR(400MHz、日本电子株式会社制)测定、算出。

[0186] (离聚物树脂中的强酸和强碱所形成的盐的含量(残留无机盐量))

[0187] 称量实施例和比较例中得到的离聚物树脂0.1g,在该树脂中加入超纯水10mL,在90℃下加热1小时。之后自然冷却,用孔径0.45μm的过滤器进行过滤。将过滤而得到的滤液作为样品液,用离子色谱仪(株式会社岛津制作所制),在下述条件下进行测定。根据测定中得到的峰面积,定量氯离子或硫酸根离子,将该氯离子或硫酸根离子的量换算为钠盐的量,求出残留无机盐量。

[0188] (测定条件)

[0189] 洗脱液:碳酸钠水溶液(0.6mmol/L)与碳酸氢钠水溶液(12mmol/L)的混合溶液;

[0190] 流速:1.0mL/分钟;

[0191] 柱温:40℃;

[0192] 柱:IC-SA2(250L×4.0)

[0193] (流动性(熔体流动速率(MFR)))

[0194] 依据JIS K7210-1:2014,测定实施例和比较例中使用的原料树脂、和实施例和比较例中得到的离聚物树脂的熔体流动速率。具体而言,将各树脂在机筒内熔融,在190℃、2.16kg载荷条件下,从设置于机筒底部的公称孔径2.095mm的模挤出,测定每10分钟挤出的树脂量(g/10分钟)。

[0195] (耐热分解性)

[0196] 依据JIS K7120:1987,评价实施例和比较例中得到的离聚物树脂的耐热分解性。具体而言,用差热-热重同时测定装置TG-DTA7200 (Hitachi High-Tech Science Corporation制),在升温速度10℃/分钟、流量50mL/分钟的氮气气氛下,测定将各树脂加热至20℃~550℃时的重量减少率。将200℃时刻的重量作为基准,将重量减少率成为1%时的温度即1%重量减少温度(Td1)作为耐热分解性的指标。

[0197] (离聚物树脂的吸水时的透明性(吸水雾度))

[0198] 使实施例和比较例中得到的离聚物树脂分别在210℃下进行熔融混炼,将该熔融混炼物在210℃下的加热下、在4.9MPa (50kgf/cm²) 的压力下进行5分钟压缩成型,得到厚度0.8mm的树脂片。将得到的树脂片切成50mm见方,在将切出的样品浸渍于23℃的离子交换水的状态下保持300小时,得到吸水样品。拭去从离子交换水取出的吸水样品的表面上附着的水分后,用雾度计HZ-1 (Suga试验机株式会社制),依据JIS K7136:2000测定吸水样品的雾度。

[0199] (离聚物树脂的缓慢冷却时的透明性(缓慢冷却雾度))

[0200] 将与上述方法同样地得到的树脂片夹持于厚度2.7mm的浮法玻璃2张,用真空层压机(Nisshinbo MECHATRONICS Co.,Ltd.制1522N),在100℃下,在真空层压机内减压1分钟,保持减压度和温度不变地在30kPa下加压5分钟,得到临时粘接体。将得到的临时粘接体投入至高压釜,在140℃、1.2MPa下进行30分钟处理,得到夹层玻璃。

[0201] 将以上述方法得到的夹层玻璃加热至140℃后,以0.1℃/分钟的速度缓慢冷却至23℃。用雾度计HZ-1 (Suga试验机株式会社制),依据JIS K7136:2000测定缓慢冷却操作后的夹层玻璃的雾度。

[0202] (原料树脂)

[0203] 实施例和比较例中,将用作离聚物树脂的原料的各乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)的甲基丙烯酸甲酯(MMA)改性量或丙烯酸乙酯(EA)改性量、和MFR示于表1。

[0204] 作为EMMA1,使用Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制“ACRYFT”(注册商标)WH401F,作为EEA1,使用Japan polyethylene Corporation制“Rexpearl”(注册商标)A4250。

[0205] [表1]

	MMA或EA的改性量		MFR
	质量%	摩尔%	g/10分钟
[0206] EMMA1	20	6.5	20
EMMA2	25	8.5	7
EMMA3	25	8.5	150
EMMA4	18	5.8	7
EEA1	25	8.5	5

[0207] (实施例1)

[0208] 在SUS制的耐压容器中,导入表1中的EMMA2 100质量份,向其中加入甲苯233质量份,在0.02MPa加压下、以60℃搅拌,使EMMA2溶解。在得到的溶液中添加氢氧化钠的甲醇溶液(20质量%) 96质量份,以100℃搅拌4小时,将EMMA2皂化,将甲基丙烯酸甲酯单元的一部分转换为甲基丙烯酸钠单元。接着,将该溶液冷却至50℃后,添加盐酸(20质量%) 83质量份,以50℃搅拌1小时,将甲基丙烯酸钠单元的一部分转换为甲基丙烯酸,得到粗离聚物树脂溶液。

[0209] 在得到的粗离聚物树脂溶液中,添加甲苯/甲醇(75/25质量%)的混合溶剂使得粗离聚物树脂浓度成为10质量%,将该溶液稀释。接着,将得到的粗离聚物树脂的稀释溶液调整为34℃后,在前述稀释溶液中,添加相对于粗离聚物树脂溶液100质量份为430质量份的34℃的甲醇,使粒状树脂析出。接着,将得到的粒状树脂过滤得到后,混合过滤得到的粒状树脂100质量份与水/甲醇(50/50质量%)的混合溶剂600质量份。将由前述混合得到的浆料以40℃搅拌1小时,之后,在室温下过滤得到粒状树脂。利用水/甲醇(50/50质量%)的混合溶剂进一步进行3次粒状树脂的清洗,得到经清洗的离聚物树脂1。

[0210] 将得到的离聚物树脂1真空干燥8小时以上后,分析,并评价特性。将离聚物树脂1的分析结果和评价结果示于表2。

[0211] (实施例2)

[0212] 使用EMMA3代替EMMA2,使粗离聚物树脂的稀释溶液以及甲醇的温度由34℃变为37℃,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂2。将得到的离聚物树脂2的分析结果和评价结果示于表2。

[0213] (实施例3)

[0214] 使用EMMA3代替EMMA2,使粗离聚物树脂的稀释溶液以及甲醇的温度由34℃变为40℃,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂3。将得到的离聚物树脂3的分析结果和评价结果示于表2。

[0215] (实施例4)

[0216] 添加硫酸(30质量%) 220质量份代替盐酸,除此之外与实施例3同样地得到离聚物树脂4。将得到的离聚物树脂4的分析结果和评价结果示于表2。

[0217] (实施例5)

[0218] 使用EEA1代替EMMA2,使粗离聚物树脂的稀释溶液的浓度由10质量%变为6质量%,使粗离聚物树脂的稀释溶液以及甲醇的温度由34℃变为41℃,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂5。将得到的离聚物树脂5的分析结果和评价结果示于表2。

[0219] (实施例6)

[0220] 使用EMMA1代替EMMA2,使氢氧化钠的甲醇溶液(20质量%)的添加量由96质量份变为73质量份,使盐酸(20质量%)的添加量由83质量份变为63质量份,使粗离聚物树脂的稀释溶液以及甲醇的温度由34℃变为37℃,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂6。将得到的离聚物树脂6的分析结果和评价结果示于表2。

[0221] (实施例7)

[0222] 与实施例3同样地得到离聚物树脂3后,相对于该离聚物树脂3的100质量加入2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(BASF株式会社制;商品名:TINUVIN329)0.1质量份并熔融混炼,从而得到离聚物树脂7。将得到的离聚物树脂7的分析

结果和评价结果示于表2。

[0223] (比较例1)

[0224] 使粗离聚物树脂的稀释溶液以及甲醇的温度由34℃变为43℃,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂8。将得到的离聚物树脂8的分析结果和评价结果示于表2。

[0225] (比较例2)

[0226] 使粗离聚物树脂的稀释溶液以及甲醇的温度由34℃变为46℃,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂9。将得到的离聚物树脂9的分析结果和评价结果示于表2。

[0227] (比较例3)

[0228] 添加硫酸(30质量%) 220质量份代替盐酸,使粗离聚物树脂的稀释溶液以及甲醇的温度由34℃变为50℃,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂10。将得到的离聚物树脂10的分析结果和评价结果示于表2。

[0229] (比较例4)

[0230] 使用EMMA3代替EMMA2,使粗离聚物树脂溶液再沉淀在相对于该粗离聚物树脂100质量份为500质量份的丙酮/水(80/20质量%)的混合溶剂中,从而得到粒状树脂,进一步将得到的粒状树脂用丙酮/水(20/80质量%)的混合溶剂清洗3次,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂11。将得到的离聚物树脂11的分析结果和评价结果示于表2。

[0231] (比较例5)

[0232] 使用EMMA4代替EMMA2,使氢氧化钠的甲醇溶液(20质量%)的添加量由96质量份变为66质量份,使盐酸(20质量%)的添加量由83质量份变为57质量份,除此之外与实施例1同样地得到离聚物树脂12。将得到的离聚物树脂12的分析结果和评价结果示于表2。

[0233] [表2]

[0234]

	原料树脂	离聚物树脂							评价结果				
		单体单元				残留无机盐			添加剂	流动性	耐热分解性	透明性	
		各单元的含量				总计含量			含量				
		A 摩尔%	B 摩尔%	D 摩尔%	A+B 摩尔%	A+B+D 摩尔%	种类	mg/kg					
实施例 1	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	10	-	0.1	370	1.1	2.0
实施例 2	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	40	-	1.6	372	1.3	1.8
实施例 3	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	83	-	1.6	381	2.0	1.0
实施例 4	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	Na ₂ SO ₄	281	-	1.7	377	1.3	1.3
实施例 5	EEA1	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	100	-	0.1	358	1.6	3.5
实施例 6	EMMA1	5.0	1.3	0.2	6.3	6.5	NaCl	70	-	0.4	379	1.8	4.8
实施例 7	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	92	0.1	1.8	392	1.2	1.3
比较例 1	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	462	-	0.1	379	35	3.1
比较例 2	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	1100	-	0.1	380	66	4.2
比较例 3	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	Na ₂ SO ₄	1780	-	0.1	388	35	9.4
比较例 4	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	0	-	1.6	327	1.2	2.8
比较例 5	EMMA4	4.5	1.2	0.1	5.7	5.8	NaCl	10	-	0.1	360	1.3	12

[0235] 如表2所示,确认了,实施例1~7中得到的离聚物树脂的1%重量减少温度(Td1)高、和吸水雾度和缓慢冷却雾度低、透明性高。相对于此,比较例1~5中得到的离聚物树脂的1%重量减少温度、吸水雾度和缓慢冷却雾度中的至少1者成为不良的结果。