

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6653552号
(P6653552)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(51) Int.Cl.	F I
C03C 27/12 (2006.01)	C O 3 C 27/12 D
B32B 17/10 (2006.01)	B 3 2 B 17/10
B32B 7/023 (2019.01)	B 3 2 B 7/023
B60J 1/00 (2006.01)	C O 3 C 27/12 F
	C O 3 C 27/12 L
請求項の数 21 (全 37 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2015-220818 (P2015-220818)	(73) 特許権者 000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日 平成27年11月10日(2015.11.10)	
(65) 公開番号 特開2016-108225 (P2016-108225A)	(74) 代理人 110001782 特許業務法人ライトハウス国際特許事務所
(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)	
審査請求日 平成30年6月12日(2018.6.12)	
(31) 優先権主張番号 特願2014-228354 (P2014-228354)	(72) 発明者 油井 太我 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式 会社クラレ内
(32) 優先日 平成26年11月10日(2014.11.10)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 楠藤 健 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式 会社クラレ内
(31) 優先権主張番号 特願2014-246710 (P2014-246710)	(72) 発明者 磯上 宏一郎 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式 会社クラレ内
(32) 優先日 平成26年12月5日(2014.12.5)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 積層体及び合わせガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、該積層体を厚さ2mmのガラスで挟んで、温度140℃、圧力1MPaの条件で60分間保持することにより圧着して作製した合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される2000Hzにおける損失係数 α が0.2以上であり、該合わせガラスを18ヶ月保持した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される2000Hzにおける損失係数 α の損失係数 α_0 に対する比率 α/α_0 が0.70以上であり、

遮音層が、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、

接着層が、アイオノマー樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は、該樹脂100質量部に対して0を超え40質量部以下の可塑剤を含有する層であり、

可塑剤が、融点30℃以下又は非結晶性であり、かつ、水酸基価15~450mg KOH/g以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤であり、

接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比 $(\text{遮音層の厚さの合計}) / (\text{接着層の厚さの合計})$ が1/30~1/6.6の範囲にあり、

遮音層の厚さが25µm以上である、積層体。

【請求項 2】

前記比率 η' が 0.80 以上である、請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記比率 η'' が 1.20 以下である、請求項 1 または 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

少なくとも 2 つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、該積層体を含む合わせガラスを 18 度で 1 ヶ月保持した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される 2000、2000 Hz における損失係数 $\tan \delta$ が 0.2 以上であり、18 度で 1 ヶ月保持した後の合わせガラスを 100 度で 24 時間、加熱した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される 2000、2000 Hz における損失係数 $\tan \delta$ の損失係数 $\tan \delta$ に対する比率 η''/η' が 0.80 以上かつ 1.30 以下であり、

10

遮音層が、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、

接着層が、アイオノマー樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は、該樹脂 100 質量部に対して 0 を超え 40 質量部以下の可塑剤を含有する層であり、

可塑剤が、融点 30 度以下又は非結晶性であり、かつ、水酸基価 15 ~ 450 mg KOH/g 以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤であり、

20

接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比 $(\text{遮音層の厚さの合計}) / (\text{接着層の厚さの合計})$ が $1/30 \sim 1/6.6$ の範囲にあり、

遮音層の厚さが 25 μm 以上である、積層体。

【請求項 5】

前記比率 η''/η' が 1.20 以下である、請求項 4 に記載の積層体。

【請求項 6】

前記比率 η''/η' が 0.87 以上 1.20 以下である、請求項 4 に記載の積層体。

【請求項 7】

前記ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール単位の含有量が 5 ~ 35 モル%である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の積層体。

30

【請求項 8】

ポリビニルアセタール樹脂の粘度平均重合度が 100 ~ 5000 である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 9】

遮音層が、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される $\tan \delta$ が最大となるピークを -40 ~ 30 度の範囲に有する層である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 10】

遮音層が、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される $\tan \delta$ の最大値が 0.5 以上の層である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の積層体。

40

【請求項 11】

接着層のいずれか一層が、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度 25 度における、せん断貯蔵弾性率が 10.0 MPa 以上である樹脂層である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 12】

前記積層体が、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度 25 度における、せん断貯蔵弾性率が 1.30 MPa 以上である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 13】

50

前記ブロック共重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有量が、ブロック共重合体中の全単量体単位に対して5～40質量%である、請求項1～12のいずれかに記載の積層体。

【請求項14】

合わせガラスを作製したときに、波長1500nmにおける透過率が50%以下となる、請求項1～13のいずれかに記載の積層体。

【請求項15】

遮熱材料を遮音層又は接着層の少なくともいずれか一方に含む、請求項14に記載の積層体。

【請求項16】

前記遮熱材料として、錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、アンチモン酸亜鉛、六ホウ化ランタン及び金属元素複合酸化タングステンからなる群より選ばれる少なくとも1つの遮熱性微粒子を含む、請求項15に記載の積層体。

【請求項17】

少なくとも2つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、

遮音層が、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、

接着層が、アイオノマー樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は前記樹脂100質量部に対して0を超え40質量部以下の可塑剤を含有する層であり、

可塑剤が、融点30以下又は非結晶性、かつ、水酸基価15～450mg KOH/g以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤であり、

接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比((遮音層の厚さの合計)/(接着層の厚さの合計))が1/30～1/6.6の範囲にあり、

遮音層の厚さが25μm以上である、積層体。

【請求項18】

少なくとも2つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、

遮音層が、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、

接着層が、アイオノマー樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は前記樹脂100質量部に対して0を超え25質量部以下の可塑剤を含有する層であり、

可塑剤が、融点30以下又は非結晶性、かつ、水酸基価15～450mg KOH/g以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤であり、

接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比((遮音層の厚さの合計)/(接着層の厚さの合計))が1/30～1/6.6の範囲にあり、

遮音層の厚さが25μm以上である、積層体。

【請求項19】

請求項1～18のいずれかに記載の積層体を合わせガラス内部に有する、合わせガラス。

【請求項20】

自動車用フロントガラス、自動車用サイドガラス、自動車用サンルーフ、又はヘッドアップディスプレイ用ガラスである、請求項19に記載の合わせガラス。

【請求項21】

合わせガラスを構成するガラスが、厚さ2.8mm以下の薄板ガラスである、請求項20に記載の合わせガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、合わせガラス作製後における遮音性能の経時的変化が少なく、遮音性能の安定性に優れる積層体及び合わせガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルブチラールに代表されるポリビニルアセタールは、さまざまな有機・無機基材に対する接着性や相溶性、有機溶剤への溶解性に優れており、種々の接着剤やセラミック用バインダー、各種インク、塗料等や、安全ガラス中間膜として広範に利用されている。

【0003】

このうち、ポリビニルアセタール及び可塑剤を含むフィルムはガラスとの接着性や透明性、また、力学強度および柔軟性に優れることから合わせガラス用中間膜として広範に利用されている（以下、合わせガラス用中間膜を単に「中間膜」とすることがある）。

【0004】

ところで、窓ガラスなどに使用されているガラス板は耐久性及び採光性に優れているが、ダンピング性能（屈曲振動に対する $\tan \delta$ ）が非常に小さいことで知られている。このためガラスの振動と入射音波とで起こる共振状態、つまりコインシデンス効果による遮音性の低下は顕著である。

【0005】

従来、窓など遮音が求められる場所でガラスを施工する場合には、ガラスの厚さを厚くすることで重量により遮音効果を高めるか、2枚以上のガラス板と中間膜とを積層してなる合わせガラスを用いて遮音効果を高めるという方法が行われてきた。後者の中間膜を用いる方法ではダンピング性能を有する中間膜を使用して窓ガラスの遮音性を向上させており、中間膜は、振動のエネルギーを熱エネルギーに変換することで、振動エネルギーを吸収する能力を兼ね備えている。

【0006】

遮音性を改善させる方法としては、例えば、ポリスチレンとゴム系樹脂の共重合体を可塑化されたポリビニルアセタール系樹脂で積層した中間膜が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、本提案では曲げ強度が充分でなく、建築用ガラス建材や自動車用サンルーフ、リアガラスといった外部荷重の影響がある場所で適用するためには更なる改善の余地があった。

【0007】

この他、特許文献1と同様に、高い遮音性能を有する合わせガラス用中間膜として、可塑化されたポリビニルアセタールシートと、高い遮音性能を有するスチレン-ジエンブロック共重合体シートを積層した中間膜が開示されている（例えば、特許文献2、3参照）。

【0008】

ところで、合わせガラスを作製する際には、オートクレーブなどにより加熱処理がなされているが、一般的な多層中間膜は加熱されることによって、層間で可塑剤の移行が起こり、可塑剤の分布が変化する。合わせガラスの作製後、常温において時間を経ることで可塑剤の分布が元に戻るが、それまでの間は、可塑剤が他の層へ移行することで、遮音性などの物性が不安定なものとなる。そのため、従来の多層中間膜を用いて合わせガラスを作製した場合は、遮音性能が安定化するまでの一定時間、作製した合わせガラスを保持する必要があった。この保持時間は、生産性の観点から課題になっており、遮音機能を有する合わせガラスでは改善が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-91491号公報

【特許文献2】国際公開第2011/016494号

10

20

30

40

50

【特許文献3】国際公開第2011/016495号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するものであり、合わせガラス作製後における遮音性の経時変化が少なく、遮音性能の安定性に優れる積層体及び合わせガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、少なくとも2つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、該積層体を厚さ2mmのガラスで挟んで、温度140、圧力1MPa、60分の条件で圧着して作製した合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される20、2000Hzにおける損失係数が0.2以上であり、該合わせガラスを18で1ヶ月保持した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される20、2000Hzにおける損失係数の損失係数に対する比率 / が0.70以上である、積層体に関する。

10

【0012】

本発明は、少なくとも2つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、該積層体を含む合わせガラスを18で1ヶ月保持した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される20、2000Hzにおける損失係数が0.2

20

【0013】

以上であり、18で1ヶ月保持した後の合わせガラスを100で24時間、加熱した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される20、2000Hzにおける損失係数の損失係数に対する比率 / が0.80以上かつ1.30以下である、積層体に関する。

【0014】

前記比率 / が0.80以上であることが好ましい。また、前記比率 / が1.20以下であることが好ましい。

【0015】

前記比率 / が1.20以下であることが好ましい。また、前記比率 / が0.87以上であることが好ましい。

30

【0016】

接着層は樹脂を含有し、かつ可塑剤を含まないか、又は、可塑剤を含むものであり、該可塑剤の含有量は該樹脂100質量部に対して30質量部以下であることが好ましい。

【0017】

可塑剤は、融点30以下で、水酸基価15~450mg KOH / g以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤であることが好ましい。

【0018】

可塑剤は、非結晶性であり、水酸基価15~450mg KOH / g以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤であることが好ましい。

40

【0019】

接着層のうち少なくとも一層がポリビニルアセタール樹脂またはアイオノマー樹脂を含有する層であることが好ましい。

【0020】

ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール単位の含有量は5~35モル%であることが好ましい。

【0021】

ポリビニルアセタール樹脂の粘度平均重合度が100~5000であることが好ましい。

50

【0021】

遮音層がJIS K 7244-10に準じて周波数1Hzの条件で複素せん断粘度試験

を行うことで測定される $\tan \delta$ が最大となるピークを $-40 \sim 30$ の範囲に有する層であることが好ましい。遮音層が複数ある場合は、少なくとも一層が前記 $\tan \delta$ が最大となるピークを $-40 \sim 30$ の範囲に有することが好ましい。

【0022】

遮音層が JIS K 7244 - 10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される $\tan \delta$ が最大となるピークの高さは 0.5 以上であることが好ましい。

【0023】

遮音層がエラストマーを含有する層であることが好ましい。

【0024】

接着層のいずれか一層が、JIS K 7244 - 10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度 25 における、せん断貯蔵弾性率が 10.0 MPa 以上である樹脂層であることが好ましい。

【0025】

積層体は、JIS K 7244 - 10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度 25 における、せん断貯蔵弾性率が 1.30 MPa 以上であることが好ましい。

【0026】

前記エラストマーは、熱可塑性エラストマーであることが好ましい。

【0027】

前記熱可塑性エラストマーはブロック共重合体であることが好ましい。

【0028】

前記ブロック共重合体は少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体であることが好ましい。

【0029】

前記ブロック共重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有量は、ブロック共重合体中の全単量体単位に対して 5 ~ 40 質量%であることが好ましい。

【0030】

接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比 $(\text{遮音層の厚さ}) / (\text{接着層の厚さ})$ は、 $1/30 \sim 1/1$ の範囲にあることが好ましい。

【0031】

積層体は、合わせガラスを作製したときに、波長 1500 nm における透過率が 50% 以下となることが好ましい。

【0032】

遮熱材料を遮音層または接着層の少なくとも一方に含むことが好ましい。

【0033】

前記遮熱材料として、錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、アンチモン酸亜鉛、六ホウ化ランタン及び金属元素複合酸化タングステンからなる群より選ばれる少なくとも一つの遮熱性微粒子を含むことが好ましい。

【0034】

本発明は、少なくとも2つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、遮音層が、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、接着層が、アイオノマー樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は、可塑剤を含有する層であり、該可塑剤の含有量が前記樹脂 100 質量部に対して 0 を超え 30 質量部以下であり、接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比が $1/30 \sim 1/3$ 範囲にある、積層体に関する。

【0035】

本発明は、少なくとも2つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、遮音層が

10

20

30

40

50

、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、接着層が、アイオノマー樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は、前記樹脂 100 質量部に対し前記樹脂 100 質量部に対して 0 を超え 25 質量部以下の可塑剤を含有する層である積層体に関する。

【0036】

本発明は、前記積層体を合わせガラス内部に有する合わせガラスに関する。

【0037】

合わせガラスは、自動車用フロントガラス、自動車用サイドガラス、自動車用サンルーフ、又はヘッドアップディスプレイ用ガラスであることが好ましい。

10

【0038】

合わせガラスを構成するガラスは、厚さ 2 . 8 mm 以下の薄板ガラスであることが好ましい。

【発明の効果】

【0039】

本発明によれば、合わせガラス作製後における遮音性の経時的変化が少なく、遮音性能の安定性に優れる積層体及び合わせガラスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】積層体の構成の断面図の一例である。

20

【図 2】実施例 2 の積層体を用いて作製した合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験を実施した場合の周波数と損失係数の関係を示すグラフである。

【図 3】比較例 1 の積層体を用いて作製した合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験を実施した場合の周波数と損失係数の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

【0042】

本発明の積層体は、少なくとも 2 つの接着層の間に遮音層が位置するように積層される。

30

【0043】

(遮音層)

粘弾性体に正弦波形のひずみを印加したときの応力の応答は、複素弾性率として定義される。このとき、印加するひずみの正弦波と応答として得られる応力の正弦波の間には、位相のずれが生じ、この位相差は δ で表される。また、複素弾性率は、複素数を用いた等式で表され、複素弾性率の実部は貯蔵弾性率、虚部は損失弾性率と呼ばれる。特に、せん断モードで粘弾性体の動的粘弾性特性を測定する場合は、それぞれを、複素せん断弾性率、せん断貯蔵弾性率、せん断損失弾性率と呼ぶ。損失弾性率を貯蔵弾性率で除したものは、損失正接と呼ばれ、 $\tan \delta$ で表される。

40

【0044】

本発明で使用される遮音層は、JIS K 7244 - 10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される $\tan \delta$ が最大となるピークを - 40 以上で有することが好ましく、- 30 以上で有することがより好ましく、- 20 以上で有することがさらに好ましい。また、 $\tan \delta$ が最大となるピークを 30 以下で有することが好ましく、10 以下で有することがより好ましく、0 以下で有することがさらに好ましい。上記条件下で $\tan \delta$ が最大となるピークが 30 以下であると、合わせガラスとして使用される温度領域において優れた遮音性が発揮される。 $\tan \delta$ が最大となるピークが - 40 以上であると、A 層のせん断貯蔵弾性率が好適な値となり、高周波数域での遮音性に優れる。上記 $\tan \delta$ は、具体的には後述する実施例に記載の方法により

50

測定される。tan δ が最大となるピークを -40 ~ 30 に調整する方法としては、例えば、樹脂組成物中に含有される樹脂として、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される tan δ が最大となるピークを -40 ~ 30 に有するものを用いることなどが挙げられる。

【0045】

また、本発明の遮音層は、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される少なくとも一つの tan δ のピークの高さが 0.5 以上であることが好ましく、0.75 以上であることがより好ましく、0.8 以上であることがさらに好ましい。また、さらに遮音性を向上させる観点からは、前記 tan δ が最大となるピークの高さが 1.0 以上であることが好ましく、1.3 以上であることがより好ましく、1.5 以上であることがさらに好ましい。上記条件下の tan δ のピークの高さが 0.5 以上であると、得られる積層体の遮音性が向上する。tan δ のピークの高さを 0.5 以上に調整する方法としては、例えば、遮音層に含有される樹脂として、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される tan δ が最大となるピークの高さが 0.5 以上のものを用いることなどが挙げられる。

10

【0046】

また、遮音層は、JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz で複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度 25 におけるせん断貯蔵弾性率は、0.1 MPa 以上であることが好ましく、0.2 MPa 以上であることがより好ましく、0.3 MPa 以上であることがさらに好ましい。また、遮音層のせん断貯蔵弾性率は、1.0 MPa 以下であることが好ましく、0.8 MPa 以下であることがより好ましく、0.6 MPa 以下であることがさらに好ましい。遮音層のせん断貯蔵弾性率が 0.1 MPa 以上であると、製造する際の取り扱い性が向上し、膜厚ムラが抑制される。遮音層のせん断貯蔵弾性率が 1.0 MPa 以下であると、ダンピング性能が向上し、遮音膜としての機能が向上する。

20

【0047】

本発明で使用される遮音層に含有される樹脂は、エラストマーであることが好ましい。JIS K 7244-10 に準じて周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される tan δ が最大となるピークを -40 以上で、30 以下で有するエラストマーであることが好ましい。エラストマーは、tan δ が最大となるピークが -40 以上で有することが好ましく、-30 以上で有することがより好ましく、-25 以上で有することがさらに好ましい。また、エラストマーは、tan δ が最大となるピークを 30 以下で有することが好ましく、10 以下で有することがより好ましく、0 以下で有することがさらに好ましい。上記条件下で tan δ が最大となるピークが 30 以下であると、合わせガラスとして使用される温度領域において優れた遮音性が発揮されやすい。tan δ が最大となるピークが -40 以上であると、A 層のせん断貯蔵弾性率が好適な値となり、合わせガラスとしたときの高周波数域での遮音性に優れる傾向にある。上記 tan δ は、具体的には後述する実施例に記載の方法により測定される。tan δ が最大となるピークが -40 ~ 30 に調整する方法としては、例えば、樹脂として熱可塑性エラストマーを用いる場合、ブロック共重合体（例えば、芳香族ビニル重合体ブロックおよび脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体）の全量に対して、ハードセグメント（例えば、芳香族ビニル重合体ブロック）の含有量を調整したり、ハードセグメントやソフトセグメントを構成する単量体の種類、結合形態、各セグメント自体のガラス転移温度などを調整したりする方法などが挙げられる。

30

40

【0048】

遮音性をより一層向上させる観点から、遮音層（遮音層を構成する樹脂組成物）のガラス転移温度は 10 以下であることが好ましく、-5 以下であることがより好ましい。遮音層のガラス転移温度の下限は特に限定されないが、-50 以上であることが好ましく、-40 以上であることが好ましい。ガラス転移温度の測定には、DSC を用いてもよい。また、遮音層に含有される樹脂のガラス転移温度は、10 以下であることが好ま

50

しく、 -5 以下であることがより好ましい。前記樹脂のガラス転移温度の下限は特に限定されないが、 -50 以上であることが好ましく、 -40 以上であることが好ましい。

【0049】

前記エラストマーは、JIS K 7244-10に準じて周波数1Hzの条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される少なくとも一つの \tan のピークの高さが 0.5 以上であることが好ましく、 0.75 以上であることがより好ましく、 0.8 以上であることがさらに好ましい。また、さらに遮音性を向上させる観点からは、前記 \tan が最大となるピークの高さが 1.0 以上であることが好ましく、 1.3 以上であることがより好ましく、 1.5 以上であることがさらに好ましい。上記条件下の \tan のピークの高さが 0.5 以上であると、得られる積層体の遮音性が向上する。 \tan のピークの高さを 0.5 以上に調整する方法としては、例えば、エラストマーとしてブロック共重合体を用いる場合、ブロック共重合体（例えば、芳香族ビニル重合体ブロックおよび脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体）の全量に対して、ハードセグメント（例えば、芳香族ビニル重合体ブロック）の含有量が 10 質量%以上の熱可塑性エラストマーを用いる方法等、ハードセグメント（例えば、芳香族ビニル重合体ブロック）の含有量を調整したり、ハードセグメントやソフトセグメントを構成する単量体の種類、結合形態、各セグメント自体のガラス転移温度などを調整したりする方法などが挙げられる。

10

【0050】

前記エラストマーのJIS K 7244-10に準じて周波数1Hzで複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度 25 におけるせん断貯蔵弾性率は、 0.1 MPa以上であることが好ましく、 0.2 MPa以上であることがより好ましく、 0.3 MPa以上であることがさらに好ましい。前記エラストマーのせん断貯蔵弾性率は、 1.0 MPa以下であることが好ましく、 0.8 MPa以下であることがより好ましく、 0.6 MPa以下であることがさらに好ましい。前記エラストマーのせん断貯蔵弾性率が 0.1 MPa以上となると、遮音層や積層体を製造するうえで取り扱い性がよく、膜厚ムラを抑えることができ、前記エラストマーのせん断貯蔵弾性率が 1.0 MPa以下となると、ダンピング性能が向上し、遮音膜としての機能が向上する。このようなエラストマーを得るには、例えば、ブロック共重合体としてハードセグメント、ソフトセグメントで構成される樹脂でハードセグメントの含有量が 5 質量%以上、 30 質量%以下の熱可塑性エラストマーを用いる等ハードセグメント（例えば、芳香族ビニル重合体ブロック）の含有量を調整したり、ハードセグメントやソフトセグメントを構成する単量体の種類、結合形態、各セグメント自体のガラス転移温度などを調整したりする方法により得ることができる。

20

30

【0051】

また、前記エラストマーとしては特に限定されないが、例えば、成形性と遮音性を両立させる観点からは、熱可塑性エラストマーを用いることが好ましい。熱可塑性エラストマーとしては、特に制限はないが、例えば、ポリスチレン系エラストマー（ソフトセグメント；ポリブタジエン、ポリイソプレンなど／ハードセグメント；ポリスチレン）、ポリオレフィン系エラストマー（ソフトセグメント；エチレンプロピレンゴム／ハードセグメント；ポリプロピレン）、ポリ塩化ビニル系エラストマー（ソフトセグメント；ポリ塩化ビニル／ハードセグメント；ポリ塩化ビニル）、ポリウレタン系エラストマー（ソフトセグメント；ポリエーテル、ポリエステル／ハードセグメント；ポリウレタン）、ポリエステル系エラストマー（ソフトセグメント；ポリエーテル／ハードセグメント；ポリエステル）、ポリアミド系エラストマー（ソフトセグメント；ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールもしくはポリエステル系、ポリエーテル系／ハードセグメント；ポリアミド<ナイロン樹脂>）、ポリブタジエン系エラストマー（ソフトセグメント；非晶性ブチルゴム／ハードセグメント；シンジオタクチック1、2-ポリブタジエン樹脂）などの熱可塑性エラストマーが挙げられる。これらの熱可塑性エラストマーは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0052】

50

熱可塑性エラストマー中のハードセグメントの含有量は、熱可塑性エラストマーの全量に対して5質量%以上であることが好ましく、7質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましい。ハードセグメントの含有量は、熱可塑性エラストマーの全量に対して、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましく、15質量%以下であることが特に好ましい。ハードセグメントの含有量が5質量%以上になると、遮音層の成形がしやすくなる傾向にある。ハードセグメントの含有量が40質量%以下であると、熱可塑性エラストマーとしての特性が発揮されやすく、また、遮音性能の安定性が向上する傾向にある。

【0053】

10

熱可塑性エラストマー中のソフトセグメントの含有量は、熱可塑性エラストマーの全量に対して60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、85質量%以上であることが特に好ましい。ソフトセグメントの含有量は、熱可塑性エラストマーの全量に対して、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、88質量%以下であることがさらに好ましい。ソフトセグメントの含有量が60質量%以上になると、熱可塑性エラストマーとしての特性が発揮されやすい。ソフトセグメントの含有量が95質量%以下であると、遮音層の成形性が向上する傾向にある。

【0054】

熱可塑性エラストマーとしては、成形性と遮音性を両立させる観点から、ハードセグメントとソフトセグメントを有するブロック共重合体を使用することがより好ましい。さらに、より一層遮音性を向上させる観点からは、ポリスチレン系エラストマーを使用することが好ましい。

20

【0055】

また、熱可塑性エラストマーとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴムなどの架橋ゴムを用いてもよい。

【0056】

熱可塑性エラストマーとしては、芳香族ビニル化合物と、ジエン系化合物又はオレフィン系化合物との共重合体又は該共重合体の水添物であることが好ましい。該共重合体としては、芳香族ビニル重合体ブロックおよび脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体、例えば、ポリスチレン系エラストマーであることが、遮音性を発揮するゴムとしての機能とプラスチックとしての機能を両立させるという観点から好ましい。

30

【0057】

熱可塑性エラストマーとして、芳香族ビニル重合体ブロックおよび脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体、例えば、芳香族ビニル重合体ブロックと、オレフィン系重合体ブロック又は共役ジエン系重合体ブロックとの共重合体を用いる場合、これらの重合体ブロックの結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはこれらの2つ以上が組み合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

40

【0058】

直鎖状の結合形態の例としては、芳香族ビニル重合体ブロックをaで、脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックをbで表したとき、a-bで表されるジブロック共重合体、a-b-aまたはb-bで表されるトリブロック共重合体、a-b-a-bで表されるテトラブロック共重合体、a-b-a-b-aまたはb-a-b-a-bで表されるペンタブロック共重合体、(- b)_nX型共重合体(Xはカップリング残基を表し、nは2以上の整数を表す)、およびこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、ジブロック共重合体またはトリブロック共重合体が好ましく、トリブロック共重合体としては、a-b-aで表されるトリブロック共重合体であることがより好ましい。

50

【0059】

ブロック共重合体における芳香族ビニル単量体単位および脂肪族不飽和炭化水素単量体単位の合計量は、全単量体単位に対して80質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。なお、前記ブロック共重合体中の脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックは、一部またはすべてが水素添加されたものでもよい。

【0060】

ブロック共重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有量は、ブロック共重合体の全単量体単位に対して5質量%以上であることが好ましく、7質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましい。芳香族ビニル単量体単位の含有量は、ブロック共重合体の全単量体単位に対して、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることがさらに好ましく、20質量%以下であることが特に好ましく、15質量%以下であることがことさらに好ましい。ブロック共重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有量が5質量%以上であると、遮音層の成形性が向上する傾向にある。ブロック共重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有量が40質量%以下であると、熱可塑性エラストマーとしての特性が発揮されやすく、また、遮音性能の安定性が向上する傾向にある。ブロック共重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有量は、ブロック共重合体を合成する際の各単量体の仕込み比、ブロック共重合体の¹H-NMR等の測定結果から求めることができる。本明細書の実施例においては、ブロック共重合体の¹H-NMR等の測定結果から求めたものを記載した。

【0061】

芳香族ビニル重合体ブロック中には、少量であれば、芳香族ビニル化合物以外の単量体が共重合されていてもよい。芳香族ビニル重合体ブロック中の芳香族ビニル単量体単位の割合は、芳香族ビニル重合体ブロック中の全単量体単位に対して、80質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。

【0062】

芳香族ビニル重合体ブロックを構成する芳香族ビニル化合物としては、スチレン； -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレンなどのアルキルスチレン；2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどのアリールスチレン；ハロゲン化スチレン；アルコキシスチレン；ビニル安息香酸エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0063】

ブロック共重合体における脂肪族不飽和炭化水素単量体単位の含有量は、ブロック共重合体の全単量体単位に対して60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、75質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることが特に好ましく、85質量%以上であることがことさらに好ましい。ブロック共重合体における脂肪族不飽和炭化水素単量体単位の含有量は、ブロック共重合体の全単量体単位に対して95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、88質量%以下であることがさらに好ましい。ブロック共重合体における脂肪族不飽和炭化水素単量体単位の含有量が60質量%以上であると、熱可塑性エラストマーとしての特性が発揮されやすく、また、遮音性能の安定性が向上する傾向にある。ブロック共重合体における脂肪族不飽和炭化水素単量体単位の含有量が95質量%以下であると、遮音層の成形性が向上する傾向にある。ブロック共重合体における脂肪族不飽和炭化水素単量体単位の含有量は、ブロック共重合体を合成する際の各単量体の仕込み比、ブロック共重合体の¹H-NMR等の測定結果から求めることができる。本明細書の実施例においては、ブロック共重合体の¹H-NMR等の測定結果から求めたものを記載した。

【0064】

脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロック中には、少量であれば、脂肪族不飽和炭化水素単量体以外の単量体が共重合されていてもよい。脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロック中の脂肪族不飽和炭化水素単量体単位の割合は、脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロック中の全単量単位に対して、80質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。

【0065】

脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを構成する脂肪族不飽和炭化水素単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、4-フェニル-1-ブテン、6-フェニル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロ-1-ブテンなどのオレフィン系化合物、ブタジエン、イソプレン、ジシクロペンタジエンなどのジエン系化合物、ノルボルネン、アセチレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0066】

脂肪族不飽和炭化水素単量体は、入手容易性や取り扱い性の観点から、炭素数2以上の脂肪族不飽和炭化水素が好ましく、炭素数4以上の脂肪族炭化水素がより好ましく、また、炭素数12以下の脂肪族不飽和炭化水素が好ましく、炭素数8以下の脂肪族炭化水素がより好ましい。中でも、ブタジエン、イソプレンならびにブタジエンおよびイソプレンの併用が好ましい。

【0067】

また、脂肪族不飽和炭化水素単量体は、入手容易性や取り扱い性、合成のしやすさの観点から、共役ジエンが好ましい。熱安定性を向上させる観点から、脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックの構成単位として共役ジエンを用いる場合は、その一部または全部が水素添加（以下、「水添」と略称することがある）された水添物であることが好ましい。その際の水添率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。ここで、水添率とは、水素添加反応前後のブロック共重合体のヨウ素価を測定して得られる値である。

【0068】

ブロック共重合体の重量平均分子量は、その力学特性、成形加工性の観点から、30,000以上であることが好ましく、50,000以上であることがより好ましい。ブロック共重合体の重量平均分子量は、その力学特性、成形加工性の観点から、400,000以下であることが好ましく、300,000以下であることがより好ましい。ブロック共重合体の重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) は、1.0以上であることが好ましい。ブロック共重合体の重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) は、2.0以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。ここで、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量であり、数平均分子量とは、GPC測定によって求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0069】

ブロック共重合体の製造方法は、特に限定されないが、例えばアニオン重合法、カチオン重合法、ラジカル重合法などにより製造することができる。例えばアニオン重合の場合、具体的には、

(i) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、芳香族ビニル単量体、共役ジエン単量体、次いで芳香族ビニル単量体を逐次重合させる方法；

(ii) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、芳香族ビニル単量体、共役ジエン単

10

20

30

40

50

量体を逐次重合させ、次いでカップリング剤を加えてカップリングする方法；

(iii) ジリチウム化合物を開始剤として用い、共役ジエン単量体、次いで芳香族ビニル単量体を逐次重合させる方法などが挙げられる。

【0070】

脂肪族不飽和炭化水素単量体として共役ジエンを用いる場合、アニオン重合の際に有機ルイス塩基を添加することによって、熱可塑性エラストマーの1, 2-結合量および3, 4-結合量を増やすことができ、該有機ルイス塩基の添加量によって、熱可塑性エラストマーの1, 2-結合量および3, 4-結合量を容易に制御することができる。これらを制御することによっても、tan δのピーク温度や高さを調整できる。

【0071】

該有機ルイス塩基としては、例えば、酢酸エチルなどのエステル；トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、N-メチルモルホリンなどのアミン；ピリジンなどの含窒素複素環式芳香族化合物；ジメチルアセトアミドなどのアミド；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンのエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンなどが挙げられる。

【0072】

未水添のポリスチレン系エラストマーを水素添加反応に付す場合、水素添加触媒に対して不活性な溶媒に得られた未水添のポリスチレン系エラストマーを溶解させるか、または、未水添のポリスチレン系エラストマーを反応液から単離せずにそのまま用い、水素添加触媒の存在下、水素と反応させることにより行うことができる。水添率は60%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。

【0073】

水素添加触媒としては、例えばラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカーボン、アルミナ、珪藻土などの単体に担持させた不均一系触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物、アルキルリチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラ系触媒；メタロセン系触媒などが挙げられる。水素添加反応は、通常、水素圧力0.1MPa以上、20MPa以下で、反応温度20℃以上、250℃以下で、反応時間0.1時間以上、100時間以下の条件で行なうことができる。

【0074】

(その他の添加成分)

遮音層には、その他の成分として、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、遮熱材料等が、必要に応じて添加されていてもよい。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤としては、後述するB層に含有されるものが挙げられる。

【0075】

A層に、遮熱材料として、例えば、無機遮熱性微粒子、又は遮熱性化合物を含有させることで、積層体に遮熱機能を付与し、合わせガラスとしたときに、波長1500nmにおける透過率を50%以下とすることができる。遮熱材料については詳細を後述する。

【0076】

(接着層)

本発明の接着層で用いられる樹脂としては、ガラスに対して接着性のある樹脂を含むことが好ましい。例えば、後述するように、ポリビニルアセタール樹脂、アイオノマーなどが挙げられる。

【0077】

また、本発明の接着層で用いられる樹脂は、JIS K 7244-10に準じて周波数1Hzで複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度25℃におけるせん断貯蔵弾性率が、10.0MPa以上であることが好ましい。例えば、温度25℃におけるせん断貯蔵弾性率が10.0MPa以上である樹脂層を積層体の最外層として用いることで、取り扱い性に優れた積層体を得ることができる。温度25℃におけるせん断貯蔵弾性率は、1

10

20

30

40

50

2.0 MPa以上であることが好ましく、20.0 MPa以上であることがより好ましく、40.0 MPa以上であることがさらに好ましく、60.0 MPa以上であることが特に好ましく、80.0 MPa以上であることが最も好ましい。上記条件下のせん断貯蔵弾性率が10.0 MPa未満であると、好適なせん断貯蔵弾性率及び最大損失係数を保持することができず、合わせガラス用中間膜の遮音性または曲げ剛性が低下する傾向にある。せん断貯蔵弾性率が10.0 MPa以上の接着層は、例えば、ポリビニルアセタール樹脂100質量部に対して、可塑剤の量を25質量部以下とすることで得ることができる。また、前記25におけるせん断貯蔵弾性率の上限は特に限定されないが、積層体の成形性、取り扱い性の観点から、900 MPa以下であることが好ましい。

【0078】

せん断貯蔵弾性率は物体に対する外力とひずみにより生じたエネルギーのうち、物体の内部に保存される成分の指標であり、ひずみ制御型動的粘弾性装置における測定温度等速昇温のもと動的弾性率と温度の関係から求められる。

【0079】

せん断貯蔵弾性率の測定条件は適宜、設定することができるが、例えば、周波数1 Hzおよび温度-40~100という設定により測定することができる。JIS K 7244-10における試験方式には、応力制御方式とひずみ制御方式があり、本実施形態においては、ひずみ制御方式を採用している。

【0080】

JIS K 7244-10における試験装置には、平行平板振動レオメータを用いる。平行平板振動レオメータは、2枚の同軸で剛直な平行円板で構成される。試験シートを円板の間に置き、円板の一方を固定し、他方を一定周波数で振動させることにより、せん断損失弾性率やせん断貯蔵弾性率などの動的粘弾性特性を測定できる。

【0081】

円板の直径は一般に20 mm以上、50 mm以下であり、試験シートの厚さは、円板間の距離として定義される。測定誤差を最小にするためには、3 g以上、5 g以下程度の試験シートを用い、試験シートの厚さが0.5 mm以上、3 mm以下の範囲になることが望ましい。また、円板の直径と試験シートの厚さとの比が10以上、50以下の範囲にあることが望ましい。試験シートは、射出成形、圧縮成形、又はシートからの切り出しによって円板形状にする。それ以外に、円板の間にペレット、液体又は溶融高分子を充填してもよい。また、試験シートで2枚の平板間の隙間を完全に充填させる。

【0082】

ひずみ制御方式では、一定角周波数の正弦波変位を印加し、その結果発生する正弦波トルクとトルク-角度変位間の位相差を測定する。トルク測定装置は、一方の平板に接続し、試験シートを変形させるのに必要なトルクを測定する。角度変位測定装置は、可動側の平板に接続して、角度変位及び周波数を測定する。試験シートに一定周波数で正弦波のトルク又は角度変位のいずれかを与え、測定したトルク、変位及び試験シート寸法から、せん断損失弾性率及びせん断貯蔵弾性率を決定する。

【0083】

また、試験装置を試験温度まで加熱して、熱平衡状態にさせる必要がある。試験温度は、温度計を固定側の円板に接触させるか、又は埋め込んで測定することが望ましい。加熱は、強制対流、高周波加熱又は適切な方法によって行う。せん断損失弾性率及びせん断貯蔵弾性率の測定値に変化がなくなるまで、試験シートと円板とを試験温度で熱平衡状態に達するまで十分に保持する。平衡時間は15分以上、30分以下であることが望ましい。

【0084】

接着層に用いる樹脂、特に最外層に用いる樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂の代わりに、アイオノマーなどを用いることもできる。

【0085】

アイオノマーとしては、特に限定されないが、エチレン由来の構成単位、及び、不飽和カルボン酸に由来の構成単位を有し、不飽和カルボン酸の少なくとも一部

10

20

30

40

50

が金属イオンによって中和された樹脂が挙げられる。金属イオンとしては例えばナトリウムイオンが挙げられる。ベースポリマーとなるエチレン・ α -不飽和カルボン酸共重合体において、 α -不飽和カルボン酸の構成単位の含有割合は、2質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、 α -不飽和カルボン酸の構成単位の含有割合は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。本発明においては、入手のしやすさの点から、エチレン・アクリル酸共重合体のアイオノマー、及びエチレン・メタクリル酸共重合体のアイオノマーが好ましい。エチレン系アイオノマーの例としては、エチレン・アクリル酸共重合体のナトリウムアイオノマー、エチレン・メタクリル酸共重合体のナトリウムアイオノマーを、特に好ましい例として挙げるができる。

10

【0086】

アイオノマーを構成する α -不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸などが挙げられるが、アクリル酸またはメタクリル酸が特に好ましい。

【0087】

ポリビニルアセタール樹脂あるいは上記代替の樹脂（アイオノマーなど）を含有する組成物を接着層として用いる場合には、接着層がポリビニルアセタール樹脂あるいは上記代替の樹脂を40質量%以上含むことが好ましく、50質量%以上含むことがより好ましく、60質量%以上含むことがさらに好ましく、80質量%以上含むことが特に好ましく、90質量%以上含むことがより一層好ましく、ポリビニルアセタール樹脂あるいは上記代替の樹脂のみから接着層が構成されていても良い。ポリビニルアセタール樹脂の接着層中の含有率が40質量%より少なくなると、所望のせん断貯蔵弾性率を得ることが困難となる。

20

【0088】

（ポリビニルアセタール樹脂）

ポリビニルアセタール樹脂の平均アセタール化度は40モル%以上であることが好ましく、90モル%以下であることが好ましい。平均アセタール化度が40モル%未満であると可塑剤などの溶剤との相溶性が好ましくない。平均アセタール化度が90モル%を超えると、ポリビニルアセタール樹脂を得るための反応に長時間を要し、プロセス上好ましくないことがある。平均アセタール化度は60モル%以上であることがより好ましく、耐水性の観点から、65モル%以上であることがさらに好ましい。また、平均アセタール化度は85モル%以下であることが好ましく、80モル%以下であることがさらに好ましい。

30

【0089】

ポリビニルアセタール樹脂のビニルアセテート単位の含有量は30モル%以下であることが好ましい。ビニルアセテート単位の含有量が30モル%を超えると、ポリビニルアセタール樹脂の製造時にブロッキングを起こしやすくなるため、製造しにくくなる。ビニルアセテート単位の含有量は、20モル%以下であることがより好ましい。

【0090】

ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール単位の含有量は、5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることがさらに好ましい。ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール単位の含有量は、35モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましく、25モル%以下であることがさらに好ましく、20モル%以下であることが特に好ましい。ビニルアルコール単位の含有量が5モル%より少なくなると、可塑剤として後述するような水酸基を有する化合物を用いた場合に、可塑剤が有する水酸基とポリビニルアセタールに十分な相互作用（水素結合）を持たせることができず、その結果、ポリビニルアセタールと可塑剤の相溶性が好ましくなくなり、可塑剤が他の樹脂層へ移行しやすくなる傾向にある。また、ビニルアルコール単位の含有量が35モル%あるいは30モル%より多くなると、安全ガラスとして中間膜に要求される耐貫通性、耐衝撃性機能の制御が困難になる傾向にある。

40

50

【0091】

ポリビニルアセタール樹脂は、通常、ビニルアセタール単位、ビニルアルコール単位及びビニルアセテート単位から構成されており、これらの各単位量は、例えば、JIS K 6728「ポリビニルブチラール試験方法」や核磁気共鳴法(NMR)によって測定することができる。

【0092】

ポリビニルアセタール樹脂が、ビニルアセタール単位以外の単位を含む場合は、ビニルアルコールの単位量とビニルアセテートの単位量を測定し、これらの両単位量をビニルアセタール単位以外の単位を含まない場合のビニルアセタール単位量から差し引くことで、残りのビニルアセタール単位量を算出することができる。

10

【0093】

ポリビニルアセタール樹脂は、従来公知の方法により製造することができ、代表的には、ポリビニルアルコールにアルデヒド類を用いてアセタール化することにより製造することができる。具体的には、ポリビニルアルコールを温水に溶解し、得られた水溶液を所定の温度、例えば、0 以上、好ましくは10 以上、90 以下、好ましくは20 以下に保持しておいて、所要の酸触媒及びアルデヒド類を加え、攪拌しながらアセタール化反応を進行させ、次いで、反応温度を70 に上げて熟成して、反応を完結させ、その後、中和、水洗及び乾燥を行って、ポリビニルアセタール樹脂の粉末を得る方法等が挙げられる。

【0094】

ポリビニルアセタール樹脂の原料となるポリビニルアルコールの粘度平均重合度は、100 以上であることが好ましく、300 以上であることがより好ましく、400 以上であることがより好ましく、600 以上であることがさらに好ましく、700 以上であること特に好ましく、750 以上であることが最も好ましい。ポリビニルアルコールの粘度平均重合度が低すぎると、耐貫通性、耐クリープ物性、特に85%RH、85%RHのような高温高湿条件下での耐クリープ物性が低下することがある。また、ポリビニルアルコールの粘度平均重合度は、5000 以下であることが好ましく、3000 以下であることがより好ましく、2500 以下であることがさらに好ましく、2300 以下であることが特に好ましく、2000 以下であることが最も好ましい。ポリビニルアルコールの粘度平均重合度が5000 を超えると樹脂膜の成形が難しくなることがある。

20

30

【0095】

さらに、得られる合わせガラス用中間膜のラミネート適性を向上させ、外観に一層優れた合わせガラスを得るためには、ポリビニルアルコールの粘度平均重合度が1500 以下であることが好ましく、1100 以下であることがより好ましく、1000 以下であることがさらに好ましい。

【0096】

なお、ポリビニルアセタール樹脂の粘度平均重合度は、原料となるポリビニルアルコールの粘度平均重合度と一致するため、上記したポリビニルアルコールの好ましい粘度平均重合度はポリビニルアセタール樹脂の好ましい粘度平均重合度と一致する。

【0097】

得られるポリビニルアセタール樹脂のビニルアセテート単位は30モル%以下に設定することが好ましいため、ケン化度が70モル%以上のポリビニルアルコールを使用することが好ましい。ポリビニルアルコールのケン化度が70モル%未満となると、樹脂の透明性や耐熱性が低下することがあり、またアルデヒド類との反応性も低下することがある。ケン化度は、より好ましくは95モル%以上のものである。

40

【0098】

ポリビニルアルコールの粘度平均重合度及びケン化度は、例えば、JIS K 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定することができる。

【0099】

ポリビニルアルコールのアセタール化に用いるアルデヒド類としては、炭素数1以上で

50

、12以下のアルデヒドが好ましい。アルデヒドの炭素数が12を超えるとアセタール化の反応性が低下し、しかも反応中に樹脂のブロックが発生しやすくなり、ポリビニルアセタール樹脂の合成に困難を伴い易くなる。

【0100】

アルデヒド類としては特に限定されず、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレールアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シナムアルデヒド等の脂肪族、芳香族、脂環式アルデヒドが挙げられる。これらのうちでも炭素数2以上で、6以下の脂肪族アルデヒドが好ましく、中でもブチルアルデヒドが特に好ましい。また、上記アルデヒド類は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、多官能アルデヒド類やその他の官能基を有するアルデヒド類などを全アルデヒド類の20質量%以下の範囲で少量併用してもよい。

10

【0101】

ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂が最も好ましいが、ポリビニルブチラール樹脂としては、ビニルエステルと他の単量体との共重合体をけん化して得られるポリビニルアルコール系重合体を、ブチルアルデヒドを用いてブチラール化した変性ポリビニルブチラール樹脂を用いることができる。ここで、該他の単量体とは、例えば、エチレン、プロピレン、スチレンが挙げられる。その他、該他の単量体として、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボキシレート基を有する単量体を用いることができる。

20

【0102】

接着層には、ポリビニルアセタール樹脂や上記代替の樹脂以外の成分として、さらに可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、顔料、染料、機能性無機化合物、遮熱材料（例えば、赤外線吸収能を有する、無機遮熱性微粒子または有機遮熱性材料）等が、必要に応じて添加されていてもよい。

【0103】

(可塑剤)

本発明の接着層で用いられる可塑剤としては、特に制限はないが、一価カルボン酸エステル系、多価カルボン酸エステル系などのカルボン酸エステル系可塑剤；リン酸エステル系可塑剤、有機亜リン酸エステル系可塑剤などのほか、カルボン酸ポリエステル系、炭酸ポリエステル系、また、ポリアルキレングリコール系などの高分子可塑剤や、ひまし油などのヒドロキシカルボン酸と多価アルコールのエステル化合物；ヒドロキシカルボン酸と一価アルコールのエステル化合物などのヒドロキシカルボン酸エステル系可塑剤も使用することができる。

30

【0104】

一価カルボン酸エステル系可塑剤としては、ブタン酸、イソブタン酸、ヘキサン酸、2-エチルブタン酸、ヘプタン酸、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリル酸などの一価カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールとの縮合反応により得られる化合物であり、具体的な化合物を例示すると、トリエチレングリコールジ2-ジエチルブタノエート、トリエチレングリコールジヘプタノエート、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オクタノエート、テトラエチレングリコールジ2-エチルブタノエート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、テトラエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコールジオクタノエート、ジエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート、PEG#400ジ2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコールモノ2-エチルヘキサノエート、グリセリンまたはジグリセリンの2-エチルヘキサン酸との完全または部分エステル化物などが挙げられる。ここでPEG#400とは、平均分子量が350~450であるポリエチレングリコールを表す。

40

50

【 0 1 0 5 】

多価カルボン酸エステル系可塑剤としては、アジピン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメット酸などの多価カルボン酸と、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、2 - エチルブタノール、ヘプタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、ブトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール、ベンジルアルコールなどの炭素数 1 ~ 12 のアルコールとの縮合反応により得られる化合物が挙げられる。具体的な化合物を例示すると、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジ - 2 - エチルブチル、アジピン酸ジヘブチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジ 2 - エチルヘキシル、アジピン酸ジ (ブトキシエチル)、アジピン酸ジ (ブトキシエトキシエチル)、アジピン酸モノ (2 - エチルヘキシル)、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジヘキシル、セバシン酸ジ 2 - エチルブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ (2 - エチルブチル)、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ (2 - エチルヘキシル)、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジドデシルなどが挙げられる。

10

【 0 1 0 6 】

リン酸系可塑剤、また、亜リン酸系可塑剤としては、リン酸または亜リン酸とメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、2 - エチルブタノール、ヘプタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、ブトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール、ベンジルアルコールなどの炭素数 1 ~ 12 のアルコールとの縮合反応により得られる化合物が挙げられる。具体的な化合物を例示すると、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ (2 - エチルヘキシル)、リン酸トリ (ブトキシエチル)、亜リン酸トリ (2 - エチルヘキシル) などが挙げられる。

20

【 0 1 0 7 】

カルボン酸ポリエステル系可塑剤としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸などの多価カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 2 - ペンタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘプタンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 2 - ノナンジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 2 - デカンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 2 - ドデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 2 - シクロヘキサンジオール、1, 3 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、1, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、1, 3 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサンなどの多価アルコールを交互共重合して得られるカルボン酸ポリエステルや、脂肪族ヒドロキシカルボン酸；グリコール酸、乳酸、2 - ヒドロキシ酪酸、3 - ヒドロキシ酪酸、4 - ヒドロキシ酪酸、6 - ヒドロキシヘキサ酸、8 - ヒドロキシヘキサ酸、10 - ヒドロキシデカン酸、12 - ヒドロキシドデカン酸、芳香環を有するヒドロキシカルボン酸；4 - ヒドロキシ安息香酸、4 - (2 - ヒドロキシエチル) 安息香酸などのヒドロキシカルボン酸の重合体 (ヒドロキシカルボン酸ポリエステル)、脂肪族ラクトン化合物； - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、 - バレロラクトン、 - メチル - - バレロラクトン、 - ヘキサノラクトン、 - カプロラクトン、ラクチドなど、芳香環を有するラクトン化合物；フタリドなどのラクトン化合物を開環重合して得られるカルボン酸ポリエステルでも良い。これらカルボン酸ポリエステルの末端構造は特に限定されず、水酸基やカルボキシル基でも良いし、また、末端水酸基や末端カルボキ

30

40

50

シル基を1価カルボン酸あるいは1価アルコールと反応させてエステル結合としたものでも良い。

【0108】

炭酸ポリエステル系可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,2-ノナンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンなどの多価アルコールと、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの炭酸エステルをエステル交換反応により交互共重合して得られる炭酸ポリエステルが挙げられる。これら炭酸ポリエステル化合物の末端構造は特に限定されないが、炭酸エステル基、または水酸基などであるといよい。

【0109】

ポリアルキレングリコール系可塑剤としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、オキセタンなどのアルキレンオキシドを、一価アルコール、多価アルコール、一価カルボン酸および多価カルボン酸を開始剤として開環重合させて得られる重合体が挙げられる。

【0110】

ヒドロキシカルボン酸エステル系可塑剤としては、ヒドロキシカルボン酸の1価アルコールエステル；リシノール酸メチル、リシノール酸エチル、リシノール酸ブチル、6-ヒドロキシヘキサン酸メチル、6-ヒドロキシヘキサン酸エチル、6-ヒドロキシヘキサン酸ブチル、ヒドロキシカルボン酸の多価アルコールエステル；エチレングリコールジ(6-ヒドロキシヘキサン酸)エステル、ジエチレングリコールジ(6-ヒドロキシヘキサン酸)エステル、トリエチレングリコールジ(6-ヒドロキシヘキサン酸)エステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(6-ヒドロキシヘキサン酸)エステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(2-ヒドロキシ酪酸)エステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(3-ヒドロキシ酪酸)エステル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(4-ヒドロキシ酪酸)エステル、トリエチレングリコールジ(2-ヒドロキシ酪酸)エステル、グリセリントリ(リシノール酸)エステル、L-酒石酸ジ(1-(2-エチルヘキシル))、ひまし油の他、ヒドロキシカルボン酸の多価アルコールエステルのk個のヒドロキシカルボン酸由来の基を、水酸基を含まないカルボン酸由来の基または水素原子に置き換えた化合物も使用可能であり、これらヒドロキシカルボン酸エステルは従来公知の方法で得られるものを使用することができる。

【0111】

本発明において、これら可塑剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0112】

可塑剤がB層に含有される場合、可塑剤のB層に用いられる樹脂(特にポリビニルアセタール樹脂)との相溶性、他の層への低移行性、非移行性を高める観点からは、融点が30以下であり、水酸基価が15mg KOH/g以上、450mg KOH/g以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤、または、非結晶性であり、水酸基価が15mg KOH/g以上、450mg KOH/g以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤を使用することが好ましい。ここで非結晶性とは、-20以上の温度において融点が

観測されないことを指す。前記水酸基価は、15 mg KOH / g 以上であることが好ましく、30 mg KOH / g 以上であることがより好ましく、45 mg KOH / g 以上であることが最適である。また、前記水酸基価が450 mg KOH / g 以下であることが好ましく、360 mg KOH / g 以下であることがより好ましく、280 mg KOH / g 以下であることが最適である。前記エステル系可塑剤としては、上記規定を満たすポリエステル（前述したカルボン酸ポリエステル系可塑剤、炭酸ポリエステル系可塑剤など）やヒドロキシカルボン酸エステル化合物（前述したヒドロキシカルボン酸エステル系可塑剤など）が挙げられ、エーテル系可塑剤としては、前記規定を満たすポリエーテル化合物（前述したポリアルキレングリコール系可塑剤など）が挙げられる。

【0113】

可塑剤の含有量は特に限定されないが、B層に含まれる樹脂100質量部に対して、50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましく、25質量部以下であることが特に好ましく、20質量部以下であることがことさらに好ましく、10質量部以下であることがいっそう好ましく、6質量部以下であることがよりいっそう好ましく、0質量部（すなわち、可塑剤を含まない）であることが最も好ましい。可塑剤の含有量が、樹脂100質量部に対して50質量部を超えると、せん断貯蔵弾性率が低くなる傾向にある。可塑剤の含有量が、樹脂100質量部に対して30質量部を超えると、合わせガラス作製後における遮音性の経時的变化が大きくなり、遮音性能の安定性が低下する傾向にある。なお、2種以上の可塑剤を併用してもよい。

【0114】

可塑剤としては、水酸基を有する化合物を用いることができるが、接着層に用いられる可塑剤の全量に対する水酸基を有する化合物の含有量の割合は、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることがさらに好ましい。接着層中に用いられる可塑剤の全量に対する水酸基を有する化合物の含有量の割合は、100質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることがさらに好ましい。水酸基を有する化合物は、樹脂、特にポリビニルアセタール樹脂やアイオノマーと高い相溶性を有し、他の樹脂層への移行性が低いため、遮音性能の安定性に優れた積層体を得ることができる。

【0115】

（その他の添加成分）

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【0116】

フェノール系酸化防止剤の例としては、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-tert-アミル-6-(1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどのアクリレート系化合物、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-)ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3,9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブ

10

20

30

40

50

タン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス (メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、又はトリエチレングリコールビス (3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート) などのアルキル置換フェノール系化合物、6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、6 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 5 - t - ブチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、又は2 - オクチルチオ - 4, 6 - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - オキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物などが挙げられる。

10

【0117】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2 - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト、トリス (シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) オクチルホスファイト、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、又は10 - デシロキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物、4, 4' - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル - ジ - トリデシルホスファイト)、4, 4' - イソプロピリデン - ビス (フェニル - ジ - アルキル (C12 ~ C15) ホスファイト) 4, 4' - イソプロピリデン - ビス (ジフェニルモノアルキル (C12 ~ C15) ホスファイト)、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジ - トリデシルホスファイト - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、又はテトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンホスファイトなどのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でもモノホスファイト系化合物が好ましい。

20

【0118】

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

30

【0119】

これらの酸化防止剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。酸化防止剤の配合量は、接着層に含有される樹脂100質量部に対して0.001質量部以上であることが好ましく、0.01質量部以上であることがより好ましい。また、酸化防止剤の配合量は、樹脂100質量部に対して5質量部以下であることが好ましく、1質量部以下であることがより好ましい。酸化防止剤の量が0.001質量部より少ないと十分な効果が発揮されにくくなることもあり、また5質量部より多くしても格段の効果は望めない。

40

【0120】

また、紫外線吸収剤としては、2 - (5 - クロロ - 2 - ベンゾトリアゾール) - 6 - t e r t - ブチル - p - クレゾール、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス (, ' - ジメチルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 5 - メチル

50

- 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール又は 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロネート、又は 4 - (3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) - 1 - (2 - (3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤、2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、又はヘキサデシル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤などが挙げられる。これらの紫外線吸収剤の添加量は、接着層に含有される樹脂に対して質量基準で 10 ppm 以上であることが好ましく、100 ppm 以上であることがより好ましい。また、紫外線吸収剤の添加量は、接着層に含有される樹脂に対して質量基準で 50,000 ppm 以下であることが好ましく、10,000 ppm 以下であることがより好ましい。紫外線吸収剤の添加量が 10 ppm より少ないと十分な効果が発揮されにくくなることがあり、また、紫外線吸収剤の添加量を 50,000 ppm より多くしても格段の効果は望めない。これら紫外線吸収剤は 2 種以上組み合わせることもできる。

10

【0121】

20

光安定剤としてはヒンダードアミン系のもの、例えば、株式会社 ADEKA 製「アデカスタブル A - 57 (商品名)」が挙げられる。

【0122】

また必要に応じて、得られる積層体のガラス等への接着性を制御することも可能である。接着性を制御する方法としては、通常、合わせガラスの接着性調整剤として使用される添加剤を添加する方法、接着性を調整するための各種添加剤を添加する方法等が挙げられる。このような方法によって、接着性調整剤および/または接着性を調整するための各種添加剤を含む合わせガラス用中間膜が得られる。

【0123】

接着性調整剤としては、例えば、国際公開第 03/033583 号に開示されているものを使用することができ、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が好ましく使用され、例えば、カリウム、ナトリウム、マグネシウム等の塩が挙げられる。上記塩としてはオクタン酸、ヘキサン酸、酪酸、酢酸、蟻酸等のカルボン酸等の有機酸；塩酸、硝酸等の無機酸の塩などが挙げられる。

30

【0124】

接着性調整剤の最適な添加量は、使用する添加剤により異なるが、得られる積層体のガラスへの接着力が、パンメル試験 (Pumme l t e s t ; 国際公開第 03/033583 号等に記載) において、一般には 3 以上、10 以下になるように調整することが好ましく、特に高い耐貫通性を必要とする場合は 3 以上、6 以下になるように調整することがより好ましく、高いガラス飛散防止性を必要とする場合は 7 以上、10 以下になるように調整することがより好ましい。高いガラス飛散防止性が求められる場合は、接着性調整剤を添加しないことも有用な方法である。

40

【0125】

(積層体)

本発明の積層体は、少なくとも 2 つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、該積層体を厚さ 2 mm のガラスで挟んで、温度 140 °C、圧力 1 MPa の条件で 60 分間保持することにより圧着して作製した合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される 20 °C、2000 Hz における損失係数 $\tan \delta$ が 0.2 以上であり、該合わせガラスを 18 °C で 1 ヶ月保持した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される 20 °C、2000 Hz における損失係数 $\tan \delta$ の損失係数

50

に対する比率 η' が 0.70 以上であるか、少なくとも 2 つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、該積層体を含む合わせガラスを 18 で 1 ヶ月保持した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される 20、2000 Hz における損失係数 η'' が 0.2 以上であり、18 で 1 ヶ月保持した後の合わせガラスを 100 で 24 時間、加熱した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される 20、2000 Hz における損失係数 η'' に対する比率 η''/η' が 0.80 以上かつ 1.30 以下を満たすような積層体である。

【0126】

本発明の積層体において、JIS K 7244-10 により周波数 1 Hz の条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度 25 におけるせん断貯蔵弾性率は、1.30 MPa 以上であることが好ましく、1.50 MPa 以上であることがより好ましく、2.00 MPa 以上であることがさらに好ましい。上記のせん断貯蔵弾性率が 1.30 MPa 未満の場合は、特に積層体の温度が 25 以上に上がった場合における合わせガラス用中間膜の曲げ強度が不十分であり好ましくない。一方、外観をより良好なものとしたり、合わせガラスを製造しやすくしたりする観点から、積層体において上記条件下のせん断貯蔵弾性率は、10.0 MPa 以下であることが好ましく、8.00 MPa 以下であることがより好ましく、6.00 MPa 以下であることがさらに好ましい。上記条件下で測定される温度 25 におけるせん断貯蔵弾性率が 1.30 MPa 以上となる積層体は、例えば、 $\tan \delta$ が最大となるピークを -40 ~ 30 の範囲に有する遮音層と、温度 25 におけるせん断貯蔵弾性率が 10.0 MPa 以上である複数の接着層とを、少なくとも 2 つの接着層の間に遮音層を積層することで得ることができる。

【0127】

後述する、合わせガラスについての中央加振法によるダンピング試験により測定される損失係数 η'' 、 η' に関する所定の要件を満たすことのできる積層体を得る方法としては、例えば、積層体を以下の構成とする方法が挙げられる。第 1 の構成としては、遮音層が、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、接着層が、アイオノマー樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は、可塑剤を含有する層であり、可塑剤を含有する場合、該可塑剤の含有量が樹脂 100 質量部に対して 0 を超え 30 質量部以下（好ましくは 25 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下、さらに好ましくは 15 質量部以下、特に好ましくは 10 質量部以下）であり、接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比（（遮音層の厚さの合計）/（接着層の厚さの合計））が 1/30 ~ 1/3 範囲にあるような構成である。また、第 2 の構成としては、少なくとも 2 つの接着層の間に遮音層が位置する積層体であって、遮音層が、少なくとも一つの芳香族ビニル重合体ブロックおよび少なくとも一つの脂肪族不飽和炭化水素重合体ブロックを有するブロック共重合体又は該共重合体の水添物を含有する層であり、接着層が、アイオノマー樹脂またはポリビニルアセタール樹脂を含有し、かつ、可塑剤を含有しないか、又は可塑剤を含有する層であり、該可塑剤の含有量が樹脂 100 質量部に対して 0 を超え 25 質量部以下（好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下、さらに好ましくは 10 質量部以下、特に好ましくは 3 質量部以下）であるような構成である。この場合、接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比が 1/30 ~ 1/1 の範囲であることが好ましい。また、前記ブロック共重合体としては、（遮音層）の項で説明したブロック共重合体を用いることが好ましい。なお、これらの構成を採用する際には、アイオノマー樹脂やポリビニルアセタール樹脂は、（接着層）の項で説明したアイオノマー樹脂やポリビニルアセタール樹脂を用いることが好ましい。これらの構成は、あくまでも、本発明の積層体の構成を例示するものにすぎず、本発明の積層体は、これらの構成に限定されるものではない。またこれらの構成で用いられる接着層に含有されていてもよい可塑剤は、前述した（可塑剤）の項で挙げた、融点 30 以下又は非結晶性であり、水酸基価 15 ~ 450 mg KOH/g 以下であるエステル系可塑剤又はエーテル系可塑剤が好ましい。

【0128】

積層体の製造方法は特に限定されるものではなく、接着層を構成する樹脂組成物を均一に混練した後、押し出し法、カレンダー法、プレス法、キャスト法、インフレーション法等、公知の製膜方法により接着層を作製し、また、同様の方法で、エラストマーにより遮音層を作製し、これらをプレス成形等で積層させてもよいし、接着層、遮音層およびその他必要な層を共押し出し法により成形してもよい。

【0129】

公知の製膜方法の中でも特に押し出し機を用いて積層体を製造する方法が好適に採用される。押し出し時の樹脂温度は150以上が好ましく、170以上がより好ましい。また、押し出し時の樹脂温度は250以下が好ましく、230以下がより好ましい。樹脂温度が高くなりすぎると、用いる樹脂が分解を起し、樹脂の劣化が懸念される。逆に温度が低すぎると、押し出し機からの吐出が安定せず、機械的トラブルの要因になる。揮発性物質を効率的に除去するためには、押し出し機のベント口から減圧により、揮発性物質を除去することが好ましい。

10

【0130】

遮音層の膜厚は、25 μm 以上であることが好ましく、50 μm 以上であることがより好ましく、100 μm 以上であることがさらに好ましい。また、遮音層の膜厚は、500 μm 以下であることが好ましく、400 μm 以下であることがより好ましく、300 μm 以下であることがさらに好ましい。遮音層の膜厚が25 μm 以上になると、遮音性が向上する傾向にあり、遮音層の膜厚が500 μm 以下であると、遮音性能の経時的変化が起こりにくく、遮音性能の安定性が向上する傾向にあり、また、合わせガラスを作製したときに耐貫通性などの機械特性が向上し、合わせガラスとしての安全性能が向上する傾向にある。本発明の積層体中に遮音層が複数含まれる場合には、遮音層全体の合計の厚さが上記範囲を満たしていることが好ましい。

20

【0131】

接着層全体の合計の厚さは、300 μm 以上であることが好ましく、400 μm 以上であることがより好ましく、500 μm 以上であることがさらに好ましく、600 μm 以上であることが特に好ましい。接着層全体の合計の厚さは、750 μm 以下であることが好ましく、720 μm 以下であることがより好ましく、700 μm 以下であることがさらに好ましい。接着層全体の合計の厚さが300 μm 以上になると、積層体の曲げ強度が大きくなる傾向にあり、接着層全体の合計の厚さが750 μm 以下であると、成形性が向上し、ロールでの巻き取りがしやすくなる。

30

【0132】

接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比（（遮音層の厚さの合計）／（接着層の厚さの合計））は、1/30以上であることが好ましく、1/15以上であることがより好ましく、1/5以上であることがさらに好ましい。接着層の厚さの合計に対する遮音層の厚さの合計の比は、1/1以下であることが好ましく、1/2以下であることがより好ましく、1/3以下であることがさらに好ましい。上記比率が1/30以上であると、積層体の遮音効果が向上する傾向にある。一方、上記比率が1/1以下であると、遮音性能の経時的変化が起こりにくく、遮音性能の安定性が向上する傾向にあり、また、室温（25程度）および50での積層体のせん断貯蔵弾性率が向上することにより、積層体の曲げ強度が向上する傾向にある。

40

【0133】

本実施形態における積層体は、図1に示すように、遮音層（以下、A層ともいう）1が接着層（以下、B層ともいう）2aおよび接着層2bによって挟まれた積層構成になっている。積層体における積層構成は目的によって決められるが、B層/A層/B層という積層構成の他、B層/A層/B層/A層、B層/A層/B層/A層/B層という積層構成であってもよい。A層/B層という二層構成であると、合わせガラス用中間膜の遮音性または曲げ強度が低下する傾向にある。

【0134】

50

また、A層、B層以外の層（C層とする）を1層以上含んでいても構わず、例えば、B層/A層/C層/B層、B層/A層/B層/C層、B層/C層/A層/C層/B層、B層/C層/A層/B層/C層、B層/A層/C層/B層/C層、C層/B層/A層/B層/C層、C層/B層/A層/C層/B層/C層、C層/B層/C層/A層/C層/B層/C層などの積層構成でも構わない。また上記積層構成において、C層中の成分は、同一であっても異なってもよい。これはA層またはB層中の成分についても同様である。

【0135】

なお、C層としては公知の樹脂からなる層が使用可能であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステルのうちポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリイミドなどを用いることができる。また、C層にも、必要に応じ、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、顔料、染料、遮熱材料（例えば、赤外線吸収能を有する、無機遮熱性微粒子または有機遮熱性材料）などの添加剤を添加してよい。

10

【0136】

本発明の積層体に、遮熱材料として、例えば、遮熱性微粒子、又は遮熱性化合物を含有させることで、積層体に遮熱機能を付与し、合わせガラスとしたときに、波長1500nmにおける透過率を50%以下とすることができる。

20

【0137】

遮熱性微粒子は、A層（遮音層）、B層（接着層）、必要に応じて含まれるC層のいずれに含まれていてもよい。いずれか一層に含有されているのみでも、複数の層に含有されていてもよい。遮熱性微粒子を含有させる場合、紫外線による劣化を抑える観点からは、少なくとも一つのA層に含有されていることが好ましい。

【0138】

遮熱性微粒子としては、錫ドープ酸化インジウム（ITO）などの金属ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）などの金属ドープ酸化錫、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）などの金属ドープ酸化亜鉛、一般式 $M_m W O_n$ （Mは金属元素を表し、mは0.01以上、1.0以下、nは2.2以上、3.0以下である）で表される金属元素複合酸化タングステン、アンチモン酸亜鉛（ $Z n S b_2 O_5$ ）、六ホウ化ランタンなどが挙げられる。中でも、ITOやATO、金属元素複合酸化タングステンが好ましく、金属元素複合酸化タングステンがより好ましい。前記金属元素複合酸化タングステン中のMで表される金属元素としては、例えばCs、Tl、Rb、Na、Kなどが挙げられ、特にCsが好ましい。遮熱性の観点から上記mは、0.2以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、また、0.5以下であることが好ましく、0.4以下であることがより好ましい。

30

【0139】

遮熱性微粒子の含有量は、積層体を構成する層に用いた樹脂全体に対して0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましく、0.2質量%以上であることが特に好ましい。また、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。遮熱性微粒子の含有量が5質量%より多くなると、可視光線の透過率に影響が出ることがある。積層体の透明性の観点から、遮熱性微粒子の平均粒子径は、100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。なお、ここでいう遮熱性微粒子の平均粒子径は、レーザー回折装置で測定されるものをいう。

40

【0140】

遮熱性化合物としては、フタロシアニン化合物、ナフトロシアニン化合物などが挙げられる。前記遮熱性化合物はさらに遮熱性を向上させる観点から、金属を含有することが好ましい。前記金属としては、例えばNa、K、Li、Cu、Zn、Fe、Co、Ni、R

50

u、Rh、Pd、Pt、Mn、Sn、V、Ca、Alなどが挙げられ、特にNiが好ましい。

【0141】

遮熱性化合物の含有量は、積層体を構成する層に用いた樹脂全体に対して0.001質量%以上であることが好ましく、0.005質量%以上であることがより好ましく、0.01質量%以上であることがさらに好ましい。また、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。遮熱性化合物の含有量が1質量%より多くなると、可視光線の透過率に影響が出ることがある。

【0142】

また、本発明の積層体は表面にメルトフラクチャー、エンボスなど、従来公知の方法で凹凸構造を形成することが好ましい。メルトフラクチャー、エンボスの形状は特に限定されず、従来公知のものを採用することができる。

10

【0143】

また、積層体の膜厚の合計は、325 μ m以上であることが好ましく、400 μ m以上であることがより好ましい。また、積層体の膜厚の合計は、1250 μ m以下であることが好ましく、1120 μ m以下であることがより好ましい。積層体の膜厚が薄すぎると、合わせガラスを作製する際にうまくラミネートできないことがあり、積層体の膜厚が厚すぎるとコスト高に繋がるため好ましくない。

【0144】

(合わせガラス)

20

本発明の積層体を合わせガラス用中間膜として用いることにより、遮音性及び遮音性能の安定性に優れた合わせガラスを得ることができる。そのため、本発明の合わせガラス用中間膜は、自動車用フロントガラス、自動車用サイドガラス、自動車用サンルーフ、自動車用リアガラス又はヘッドアップディスプレイ用ガラスなどに好適に用いることができる。本発明の積層体の構成を内部に有する合わせガラスが、ヘッドアップディスプレイ用ガラスに適用される場合、用いられる該積層体の断面形状は、一方の端面側が厚く、他方の端面側が薄い形状であることが好ましい。その場合、断面形状は、一方の端面側から他方の端面側に漸次的に薄くなるような、全体が楔形である形状であってもよいし、一方の端面から該端面と他方の端面の間の任意の位置までは同一の厚さで、該任意の位置から他方の端面まで漸次的に薄くなるような、断面の一部が楔形のものであってもよい。

30

【0145】

本発明の合わせガラスには、通常、ガラスを2枚使用する。本発明の合わせガラスを構成するガラスの厚さは特に限定されないが、100mm以下であることが好ましい。また、本発明の積層体は、曲げ強度に優れることから、厚さ2.8mm以下の薄板ガラスを用いて合わせガラスを作製しても、合わせガラスの強度を損なうことなく、合わせガラスの軽量化を実現することができる。ガラスの厚さは、軽量化の観点からは、少なくとも一枚が2.8mm以下であることが好ましく、2.5mm以下であることがより好ましく、2.0mm以下であることがさらに好ましく、1.8mm以下であることが特に好ましい。特に、一方のガラスの厚さを1.8mm以上、他方のガラスの厚さを1.8mm以下、各ガラスの厚さの差を0.2mm以上とすることにより、曲げ強度を損なうことなく、薄膜化と軽量化を実現した合わせガラスを作製することができる。上記各ガラスの厚さの差は、0.5mm以上が好ましい。

40

【0146】

合わせガラスの遮音性は、中央加振法によるダンピング試験によって得られる損失係数で評価できる。ダンピング試験は、損失係数が周波数や温度によってどのような値になるかを評価する試験である。周波数を一定としたときに、ある温度範囲において最大となる損失係数を最大損失係数と呼ぶ。最大損失係数は、ダンピングの良さを示す指標であり、具体的には、板状の物体に発生した屈曲振動がどの程度の速さで減衰するのかを表す指標である。つまり、最大損失係数は遮音性の指標となり、合わせガラスの最大損失係数が高いほど、合わせガラスの遮音性が高いといえる。

50

【0147】

本発明の積層体により得られる合わせガラスは、厚さ2mmのガラス2枚で該積層体を挟み、温度140℃、圧力1MPa、60分の条件で圧着して合わせガラスを作製し、作製後（例えば、作製直後）の該合わせガラスの中央加振法によるダンピング試験により測定される20℃、2000Hzにおける損失係数が0.2以上であり、0.25以上であることが好ましく、0.30以上であることがより好ましい。上記条件下の損失係数が0.20以上であると、合わせガラスの遮音性が十分に高いものとなる。なお、合わせガラスの作製直後とは、合わせガラスを作製し、常温まで冷却し終えてから2時間以内のことをいう。

【0148】

また、作製した合わせガラスを18ヶ月保持した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される20℃、2000Hzにおける損失係数の損失係数に対する比率 η は、0.70以上であり、0.80以上が好ましく、0.87以上がより好ましい。また、 η は、1.20以下であることが好ましく、1.10以下であることがより好ましい。 η が0.70以上であると、遮音性能の安定性が向上する。一方、 η が1.20以下であると、保持時間を短縮することができる。

【0149】

また、18ヶ月保持した後の合わせガラスを、100℃で24時間、加熱した後の合わせガラスについて、中央加振法によるダンピング試験により測定される20℃、2000Hzにおける損失係数の損失係数に対する比率 η が0.80以上であり、0.87以上であることが好ましく、0.90以上であることがより好ましい。また、 η は、1.30以下であり、1.20以下であることが好ましく、1.10以下であることがより好ましい。 η が0.80以上となると、或いは、1.30以下になると、遮音性能の安定性が向上し、保持時間を短縮することができる。

【0150】

本発明の合わせガラスは、遮熱材料を含む場合、波長1500nmにおける透過率が50%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。波長1500nmにおける透過率が50%以下であると、赤外光線の遮蔽率が高くなり、合わせガラスの遮熱性能が向上する傾向にある。

【0151】

本発明の合わせガラスは、厚さ0.76mmの積層体に、厚さ2mmの2枚のフロートガラスの間に積層したときのヘイズが5未満であることが好ましく、1.0未満であることがより好ましく、0.5未満であることがさらに好ましい。

【0152】

（合わせガラスの製造方法）

本発明の合わせガラスは、従来から公知の方法で製造することが可能であり、例えば、真空ラミネータ装置を用いる方法、真空バッグを用いる方法、真空リングを用いる方法、ニップロールを用いる方法等が挙げられる。また、仮圧着後に、オートクレーブ工程に投入する方法も付加的に行なうことができる。

【0153】

真空ラミネータ装置を用いる場合、例えば、太陽電池の製造に用いられる公知の装置を使用し、 1×10^{-6} MPa以上、 3×10^{-2} MPa以下の減圧下、100℃以上、200℃以下で、特に130℃以上、170℃以下の温度でラミネートされる。真空バッグまたは真空リングを用いる方法は、例えば、欧州特許第1235683号明細書に記載されており、例えば約 2×10^{-2} MPaの圧力下、130℃以上、145℃以下でラミネートされる。

【0154】

合わせガラスの作製方法については、ニップロールを用いる場合、例えば、ポリビニルアセタール樹脂の流動開始温度以下の温度で1回目の仮圧着をした後、さらに流動開始温

10

20

30

40

50

度に近い条件で仮圧着する方法が挙げられる。具体的には、例えば、赤外線ヒーターなどで30以上、100以下に加熱した後、ロールで脱気し、さらに50以上、150以下に加熱した後ロールで圧着して接着又は仮接着させる方法が挙げられる。

【0155】

また、本発明の積層体の構成を合わせガラス内部に有するように、遮音層の両面に、接着層を塗布したガラスを合わせて積層し、合わせガラスとしてもよい。

【0156】

仮圧着後に付加的に行われるオートクレーブ工程は、モジュールの厚さや構成にもよるが、例えば、1MPa以上、15MPa以下の圧力下、130以上、155以下の温度で0.5時間以上、2時間以下で実施される。

10

【0157】

合わせガラスを作製する際に使用するガラスは特に限定されず、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、熱線吸収板ガラスなどの無機ガラスのほか、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネートなどの従来公知の有機ガラス等が使用でき、これらは無色、有色、あるいは透明、非透明のいずれであってもよい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【実施例】

【0158】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において「%」は特に断りのない限り、「質量%」を意味する。

20

【0159】

なお、以下の実施例及び比較例において、使用されたポリビニルブチラール樹脂(PVB)としては、目的とする粘度平均重合度と同じ粘度平均重合度(JIS K 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定した粘度平均重合度)を有するポリビニルアルコールを塩酸触媒下にn-ブチルアルデヒドでアセタール化したものを用いた。

【0160】

また、下記の試験シートは温度20、湿度60%RHで24時間以上保管したものをを用いた。

【0161】

30

1. 物性評価(積層体のせん断貯蔵弾性率、B層(接着層)のせん断貯蔵弾性率、A層(遮音層)のせん断貯蔵弾性率、 \tan のピーク高さおよびピーク温度)

JIS K 7244-10に基づいて、平行平板振動レオメータとして、円板の直径が8mmであるゆがみ制御型動的粘弾性装置(レオミックス社製、ARES)を用いた。下記の実施例・比較例で得られた積層体(厚さ0.76mm)、A層の単層シート(厚さ0.76mm)およびB層の単層シート(厚さ0.76mm)をそれぞれ円板形状の試験シートとして用い、上記試験シートで2枚の平板間の隙間を完全に充填した。歪み量1.0%で、上記試験シートに1Hzの周波数で振動を与え、測定温度を-40~100まで1/minの定速で昇温した。せん断損失弾性率及びせん断貯蔵弾性率の測定値に変化がなくなるまで、上記試験シートと円板の温度を保持した。測定された積層体、及びB層の25におけるせん断貯蔵弾性率、A層(A層中のエラストマー)の \tan のピーク高さおよびピーク温度の結果を表1及び3に示す。

40

【0162】

2. 物性評価(合わせガラスの損失係数、最大損失係数)

市販のフロートガラス(縦26mm×横76mm×厚さ2.8mm)2枚に実施例・比較例で得られた各積層体を挟み、真空バック法(条件:20から140に30分間で昇温し、その後、140、圧力1MPaで、60分間保持)によって、合わせガラスを作製した。その後、機械インピーダンス装置(株式会社小野測器製;マスカンセルアンブ:masscancelamplifierMA-5500;チャンネルデータステーション:DS-2100)における加振器(power amplifier/model

50

371-A)のインピーダンスヘッドに内蔵された加振力検出器の先端部に、上記合わせガラスの中央部を固定した。20において、周波数0~10000Hzの範囲で上記合わせガラスの中央部に振動を与え、この点の加振力と加速度波形を検出することで、中央加振法による合わせガラスのダンピング試験を行った。得られた加振力と、加速度信号を積分して得られた速度信号を基に、加振点(振動を加えた合わせガラスの中央部)の機械インピーダンスを求め、横軸を周波数、縦軸を機械インピーダンスとして得られるインピーダンス曲線において、ピークを示す周波数と半値幅から各共振点周波数における損失係数を求め、2000Hz前後の共振点周波数及びその共振点周波数における損失係数の値から比例計算で、20、2000Hzにおける合わせガラスの損失係数を求めた。さらに、上記測定後の合わせガラスを18で1ヶ月保持した。1ヶ月経過時の合わせガラスについて、上記と同様の条件で損失係数を求めた。また、1ヶ月経過後の合わせガラスについて、温度20における1次~5次モードでの損失係数の内、最も高い値を最大損失係数として求めた。18で1ヶ月保持した合わせガラスを、さらに、100で、24時間、加熱処理した後の合わせガラスについて、上記と同様の条件で損失係数を求めた。合わせガラス作製直後の損失係数、合わせガラス作製後1ヶ月経過時の損失係数、加熱処理後の損失係数、20における最大損失係数を表1及び3に示す。

10

【0163】

3. 物性評価(合わせガラスのヘイズ)

作製後1ヶ月経過時の合わせガラスについて、ヘイズメーター(スガ試験機株式会社製)を用いてヘイズを測定した。結果を表1及び3に示す。

20

【0164】

4. 物性評価(積層体のラミネート適性)

市販のフロントガラス(縦1100mm×横1300mm×厚さ3.2mm)2枚に実施例・比較例で得られた各積層体を挟み、真空ラミネータ(日清紡メカトロニクス株式会社製1522N)を用いて以下の条件で合わせガラスを作製した。用いた積層体のラミネート適性を以下の基準により判定した。ラミネート適性の評価結果は表1及び表3に示す。

<条件>熱板温度:165、真空引き時間:12分、プレス圧力:50kPa、プレス時間:17分

<判断基準>

30

A:気泡などの外観上の欠点はなく、密着良好

B:気泡などの外観上の欠点がわずかに見られるが、密着性に問題がない

C:気泡などの外観上の欠点が見られるが、密着性に問題がない

D:気泡などの外観上の欠点が見られ、密着不良

E:気泡などの外観上の欠点が合わせガラス全体にみられ、密着不良

【0165】

(実施例1)

A層にはスチレン単位12質量%、イソブレン単位およびブタジエン単位(イソブレン:ブタジエン(モル比)=89:11)88質量%を含有する、tanのピーク高さが最大となるピークの温度が-22.6(1Hzの周波数で振動を与え、測定温度を-40~100まで1/minの定速で昇温した場合の値)の直鎖状水添スチレン・イソブレン/ブタジエン・スチレントリブロック共重合体(重量平均分子量10万)を用いた。B層には粘度平均重合度約1700、アセタール化度70モル%、ビニルアセテート単位の含有量0.9モル%のポリビニルブチラール樹脂を用いた。

40

【0166】

これら樹脂のそれぞれを押出成形法により厚さ330μmのB層、及び、厚さ100μmのA層に成形した。得られたA層及びB層の単層シートを用いて、上記の評価方法にしたがって、B層のせん断貯蔵弾性率、A層のtanのピーク高さおよびピーク温度を測定した。

【0167】

50

次に、2層のB層の間にA層を挟み、150 でプレス成形をして3層構成の複合膜でなる厚さ0.76mmの積層体を作製した。得られた積層体を用いて、上記の評価方法にしたがって、積層体のせん断貯蔵弾性率、合わせガラス作製後の損失係数、合わせガラス作製1ヶ月後の損失係数、合わせガラスの最大損失係数、ラミネート適性及び合わせガラスのヘイズを測定した。上記物性評価の結果は表1に示す。

【0168】

(実施例2～5)

B層を、粘度平均重合度約1700、アセタール化度70モル%、ビニルアセテート単位の含有量0.9モル%のポリビニルブチラール樹脂100質量部に対して、可塑剤としてクラレポリオールP-510(株式会社クラレ製、凝固点-20以下、水酸基価213mg KOH/g、水酸基2つ当たりの数平均分子量が500であるポリエステルポリオール:3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなるポリエステルジオール)を表1に示す量を添加したポリビニルブチラール樹脂組成物にて成形した以外は、実施例1と同様の方法を用いてA層、B層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表1に示す。

10

【0169】

また、実施例2の積層体を用いて作製した合わせガラスにおける、合わせガラス作製直後の損失係数、および合わせガラス作製後1ヶ月経過時の損失係数について、20、周波数0~10000Hzの範囲で実施した上記ダンピング試験の結果から得られた各周波数における損失係数を表2に示す。同様に、実施例2の積層体を用いて作製した合わせガラスにおける、合わせガラス作製直後の損失係数、および合わせガラス作製後1ヶ月経過時の損失係数について、30、周波数0~10000Hzの範囲で実施した上記ダンピング試験の結果から得られた各周波数における損失係数を表2に示す。表2に示した20で測定した場合における周波数と損失係数の関係をグラフにしたものを図2に示す。図2において、実線のグラフは合わせガラス作製直後の各周波数における損失係数を示し、点線のグラフは合わせガラス作製後1ヶ月経過時の各周波数における損失係数を示す。

20

【0170】

(実施例6)

B層において、粘度平均重合度約1700のポリビニルブチラール樹脂に代えて、粘度平均重合度約1000のポリビニルブチラール樹脂を使用したこと以外は実施例2と同様の方法を用いて、A層、B層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表1に示す。

30

【0171】

(実施例7)

B層を厚さ253μmに成形し、A層を厚さ253μmに成形したこと以外は実施例1と同様の方法を用いて、A層、B層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表1に示す。

【0172】

【 測 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	
B層	粘度平均重合度	1700	1700	1700	1700	1000	1700	
	アセタール化度(モル%)	70	70	70	70	70	70	
	可塑剤-	-	A	A	A	A	-	
	可塑剤含有量(質量部)	0	5	15	25	40	5	0
A層	せん断貯蔵弾性率[25℃](MPa)	127.4	100.6	71.3	50.2	34.7	84.9	
	ストレッチ含有量(質量%)	12	12	12	12	12	12	
	tan δ ピーク温度(℃)	-22.6	-22.6	-22.6	-22.6	-22.6	-22.6	
	tan δ ピーク高さ	1.92	1.92	1.92	1.92	1.92	1.92	
	厚さ[B層/A層/B層](μm)	330/100/330	330/100/330	330/100/330	330/100/330	330/100/330	330/100/330	
	合わせガラス作製直後の損失係数 α [2000Hz、20℃]	0.33	0.34	0.30	0.30	0.33	0.27	0.28
積層体	合わせガラス作製1ヶ月後の損失係数 β [2000Hz、20℃]	0.33	0.32	0.28	0.32	0.35	0.28	
	損失係数 β /損失係数 α	1	0.94	0.93	1.06	1.07	0.93	1
	加熱処理後の損失係数 γ [2000Hz、20℃]	0.31	0.3	0.27	0.29	0.31	0.24	0.25
	損失係数 γ /損失係数 β	0.93	0.93	0.96	0.90	0.88	0.96	0.89
	せん断貯蔵弾性率[25℃](MPa)	6.1	5.5	4.8	3.6	3	3.55	5
	最大損失係数[20℃]	0.35	0.34	0.31	0.32	0.38	0.33	0.29
	ヘイズ	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.5	0.5
	ラミネート適性	C	B	B	A	A	A	C

*表中の可塑剤含有量は、ポリビニルブチラール樹脂100質量部に対する含有量を表す。
 *可塑剤A: クラレポリオールP-510(株式会社クラレ製)

【 0 1 7 3 】

【表 2】

	測定温度20°C		測定温度30°C	
	Hz	損失係数	Hz	損失係数
実施例2 [合わせガラス 作製直後]	146.641	0.12343021	140.938	0.10514655
	690.781	0.22666067	660.547	0.16500056
	1660.469	0.32214686	1592.656	0.24094285
	2950.781	0.37720704	2833.594	0.25291634
	4592.969	0.36264682	4464.063	0.2206839
	6536.719	0.34909666	6265.625	0.2012313
	8953.906	0.3031235	8694.922	0.16430253
実施例2 [合わせガラス 作製1ヶ月後]	146.25	0.13214622	139.531	0.10234539
	687.109	0.24197893	650.547	0.16478501
	1660.391	0.3064782	1578.984	0.25061136
	2977.734	0.33963957	2818.75	0.25594711
	4641.797	0.3192904	4448.047	0.21662763
	6692.578	0.3153483	6252.734	0.19007754
	-	-	8702.344	0.16414237

10

20

【0174】

(実施例8~10)

B層を、粘度平均重合度約1700、アセタール化度70モル%、ビニルアセテート単位の含有量0.9モル%のポリビニルブチラール樹脂100質量部に対して、可塑剤としてクラレポリオールP-510(株式会社クラレ製)を表3に示す量を添加したポリビニルブチラール樹脂組成物にて成形し、B層を厚さ253 μ mに成形し、A層を厚さ253 μ mに成形したこと以外は実施例1と同様の方法を用いて、A層、B層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表3に示す。

30

【0175】

(実施例11)

A層を、スチレン単位20質量%、イソプレン単位80質量%を含有する、tanのピーク高さが最大となるピークの温度が-5.2(1Hzの周波数で振動を与え、測定温度を-40~100まで1/minの定速で昇温した場合の値)の直鎖状水添スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体(重量平均分子量10万)にて成形したこと以外は、実施例2と同様の方法を用いて、A層、B層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表3に示す。

40

【0176】

(実施例12)

A層を、スチレン単位20質量%、イソプレン単位80質量%を含有する、tanのピーク高さが最大となるピークの温度が-5.2(1Hzの周波数で振動を与え、測定温度を-40~100まで1/minの定速で昇温した場合の値)の直鎖状水添スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体(重量平均分子量約10万)で成形したこと以外は、実施例5と同様の方法を用いて、A層、B層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表3に示す。

【0177】

(比較例1)

B層を、粘度平均重合度約1700、アセタール化度70モル%、ビニルアセテート単

50

位の含有量 0.9 モル% のポリビニルブチラール樹脂 100 質量部に対して、可塑剤としてクラレポリオール P - 510 (株式会社クラレ製) を表 3 に示す量を添加したポリビニルブチラール樹脂組成物にて成形し、B 層を厚さ 253 μm に成形し、A 層を厚さ 253 μm に成形したこと以外は実施例 1 と同様の方法を用いて、A 層、B 層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表 3 に示す。

【0178】

(比較例 2)

B 層に用いる可塑剤として、クラレポリオール P - 510 の代わりに、3GO (トリエチレングリコールジ 2 - エチルヘキサノエート) を表 3 に示す量を用いたこと以外は、実施例 2 と同様の方法を用いて、A 層、B 層及び積層体を作製し、物性評価を行った。物性評価の結果は表 3 に示す。

10

【0179】

また、比較例 1 の積層体を用いて作製した合わせガラスにおける、合わせガラス作製直後の損失係数、および合わせガラス作製後 1 ヶ月経過時の損失係数について、20、周波数 0 ~ 10000 Hz の範囲で実施した上記ダンピング試験の結果から得られた各周波数における損失係数を表 4 に示す。同様に、比較例 1 の積層体を用いて作製した合わせガラスにおける、合わせガラス作製直後の損失係数、および合わせガラス作製後 1 ヶ月経過時の損失係数について、30、周波数 0 ~ 10000 Hz の範囲で実施した上記ダンピング試験の結果から得られた各周波数における損失係数を表 4 に示す。表 4 に示した 20 で測定した場合における周波数と損失係数の関係をグラフにしたものを図 3 に示す。図 3 において、実線のグラフは合わせガラス作製直後の各周波数における損失係数を示し、点線のグラフは合わせガラス作製後 1 ヶ月経過時の各周波数における損失係数を示す。

20

【0180】

【 33 冊 】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2
B層	粘度平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	アセタール化度(モル%)	70	70	70	70	70	70
	可塑剤	A	A	A	A	A	B
	可塑剤含有量(質量部)	5	15	25	5	40	5
	せん断貯蔵弾性率[25°C] (MPa)	100.6	71.3	50.2	100.6	34.7	34.7
A層	スチレン含有量(質量%)	12	12	12	20	20	12
	tan δ ピーク温度(°C)	-22.6	-22.6	-22.6	-5.2	-5.2	-22.6
	tan δ ピーク高さ	1.92	1.92	1.92	1.89	1.89	1.92
	厚さ[B層/A層/B層](μm)	253/253 /253	253/253 /253	253/253 /253	330/100 /330	330/100 /330	253/253 /253
積層体	合わせガラス作製直後の損失係数 α [2000Hz、20°C]	0.28	0.26	0.23	0.22	0.24	0.28
	合わせガラス作製1ヶ月後の損失係数 β [2000Hz、20°C]	0.20	0.19	0.16	0.29	0.30	0.08
	損失係数 β/損失係数 α	0.71	0.73	0.70	1.32	1.25	0.33
	加熱処理後の損失係数 γ [2000Hz、20°C]	0.24	0.23	0.21	0.25	0.26	0.17
	損失係数 γ/損失係数 β	1.2	1.21	1.31	0.86	0.86	2.12
	せん断貯蔵弾性率[25°C](MPa)	4.6	3.9	2.6	5.5	3	1.7
	最大損失係数[20°C]	0.23	0.23	0.23	0.32	0.30	0.21
	ハイズ	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3
	ラミネート適性	B	B	A	B	A	A

* 表中の可塑剤含有量は、ポリビニルブチラール樹脂100質量部に対する含有量を表す。
 * 可塑剤A: クラレポリオールP-510(株式会社クラレ製)、可塑剤B: 3GO(トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート)

【 0 1 8 1 】

【表 4】

	測定温度 20℃		測定温度 30℃	
	Hz	損失係数	Hz	損失係数
比較例 1 [合わせガラス 作製直後]	111.172	0.2379556	105.469	0.1577949
	531.563	0.2554719	506.797	0.1650353
	1329.297	0.2761577	1294.844	0.14923
	2510.547	0.207985	2460.156	0.1155404
	4056.641	0.1733666	3991.797	0.0935679
	5973.438	0.1440492	5891.016	0.0800329
	8241.016	0.1310047	8136.719	0.0746555
比較例 1 [合わせガラス 作製 1ヶ月後]	89.844	0.2198277	84.688	0.1277608
	462.344	0.1223238	447.422	0.0760299
	1214.531	0.0746864	1187.969	0.0534276
	2327.734	0.0862531	2266.797	0.0752894
	3689.453	0.0925822	3587.891	0.11532
	5181.641	0.1041758	4954.688	0.1265927

10

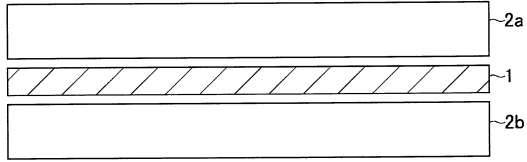
20

【符号の説明】

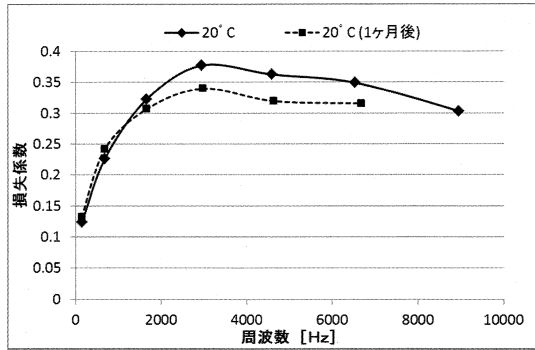
【 0 1 8 2 】

- 1 遮音層
- 2 a 接着層
- 2 b 接着層

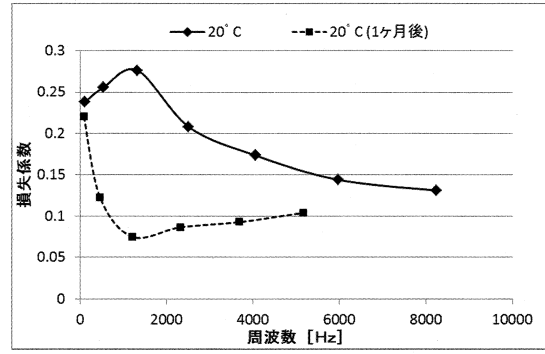
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 0 J 1/00 H

(72)発明者 小林 卓哉
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

審査官 田中 永一

(56)参考文献 国際公開第2011/016495(WO, A1)
特開2007-091491(JP, A)
国際公開第2011/024788(WO, A1)
特許第6305560(JP, B2)
特開2010-235432(JP, A)
特開2005-206445(JP, A)
国際公開第2010/038801(WO, A1)
国際公開第2012/008582(WO, A1)
特開2017-124970(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 C 2 7 / 1 2
B 3 2 B 7 / 0 2 3
B 3 2 B 1 7 / 0 6
B 3 2 B 1 7 / 1 0
B 3 2 B 2 5 / 0 8
B 6 0 J 1 / 0 2 - 1 / 0 6
B 6 0 J 1 / 1 8