

(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/147841 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/14 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058439
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 浅沼 芳聡(ASANUMA Yoshiaki); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地
株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 田村 良介(TAMURA Ryosuke); 〒1010051
東京都千代田区神田神保町一丁目 4 1 番地 3
駿河台下MKビル7階 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, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION HAVING EXCELLENT TRANSPARENCY

(54) 発明の名称: 透明性に優れる組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a laminate comprising a layer including polyvinyl acetal and a layer including a hydrocarbon-based polymer, said laminate having excellent adhesion between these layers. [Solution] A composition including 30-70 parts by mass of a plasticizer containing 0.5%-100% by mass plasticizer having a polar group and 0%-99.5% of a plasticizer not containing a polar group, per 100 parts by mass polyvinyl acetal fulfilling rule 1 and/or rule 2. Rule 1: The undissolved component when 1 g polyvinyl acetal is dissolved in 100 g methanol is 2.5%-90% by mass. Rule 2: The undissolved component when 1 g polyvinyl acetal is dissolved in 100 g chloroform is 5%-70% by mass.

(57) 要約: 【課題】 ポリビニルアセタールを含む層と炭化水素系重合体を含む層との積層体であって、これら層間の接着性に優れる積層体を提供する。【解決手段】 規定 1 および/または規定 2 を満たすポリビニルアセタール 100 質量部に対して、極性基を有する可塑剤 0.5~100 質量%、極性基を有さない可塑剤 0~99.5% を含有する可塑剤 30~70 質量部を含む組成物。規定 1: ポリビニルアセタール 1 g をメタノール 100 g に溶解させた場合の未溶解分が 2.5~90 質量%である。規定 2: ポリビニルアセタール 1 g をクロロホルム 100 g に溶解させた場合の未溶解分が 5~70 質量%である。



WO 2014/147841 A1

明 細 書

発明の名称：透明性に優れる組成物

技術分野

[0001] 本発明はポリビニルアセタールを含有する組成物、そのシート、およびその用途に関する。

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、安全ガラス用中間膜として広範に利用されている。

[0003] 近年、合わせガラス用中間膜用途においては、さまざまな高機能化製品の開発が行われている。例えば、合わせガラス用中間膜に高い遮音性能を付与する目的で、ポリビニルアセタールおよび可塑剤の含有量比が異なる等、組成の異なるポリビニルアセタール層を複数積層した、積層遮音合わせガラス用中間膜が開示されている（例えば特許文献1および2参照）。当該合わせガラス用中間膜においては、一般に、各層に含まれる可塑剤量を異なるものとするため、各層で平均残存水酸基量が異なるポリビニルアセタールを使用する。

[0004] ところで、合わせガラス用中間膜はその生産コストの観点から、一般に押出機を用いて製造される。前記積層遮音多層合わせガラス用中間膜には、共押出法により作製されるが、この方法で合わせガラス用中間膜を作製すると、トリムや、組成や厚さが不均一となり製品とできないオフスペック品が得られる。

[0005] このようなトリムやオフスペック品は、一般に、溶融混練して押出成形することでリサイクルできる。しかし、トリムやオフスペック品として組成の異なるポリビニルアセタール組成物を混合して使用する場合には、得られる合わせガラス用中間膜が不透明になることがあった。特に前記積層遮音合

せガラス用中間膜では、各層を構成するポリビニルアセタール組成物において、平均残存水酸基量の異なるポリビニルアセタールを使用しているため、それらのポリビニルアセタールを相溶させることが困難であり、前記合わせガラス用中間膜の作製過程で発生するトリムやオフスペック品をリサイクル使用して得られた合わせガラス用中間膜は、透明性に劣る問題があった。

[0006] ポリビニルアセタール樹脂の生産においては、従来からバッチ式の沈殿法が工業的に広く行われている。

[0007] 一般的なバッチ式の沈殿法では、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を水に溶解させ、そこにブチルアルデヒドなどのアルデヒドと、塩酸、硝酸などの酸触媒を添加し、アセタール化反応を開始させる。アセタール化度が一定の水準に達すると、水に溶解できなくなった部分アセタール化ポリビニルアルコールが析出して粒子となる。その後、アセタール化反応は前記粒子が水に分散した不均一系で進行する。反応終了後、適宜、酸触媒の中和、洗浄、乾燥を経て、ポリビニルアセタールが得られる。

[0008] バッチ式の沈殿法では、樹脂が粒子状で得られ、得られた樹脂の水洗による精製や、乾燥後の樹脂の取り扱い性に優れるため好適である。一方、バッチ反応のため、製造条件を揃えた場合であっても、バッチ毎に得られるポリビニルアセタールの平均アセタール化度がバッチ間でばらつく（すなわち、平均残存水酸基量(モル%)が異なる）ことがある。かかるバッチ間ばらつきに由来して、平均アセタール化度が一定以上異なるポリビニルアセタール2種類以上を、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート（3GO）など、ポリビニルアセタールに一般的に用いられている可塑剤と混合して使用する場合、得られる組成物の透明性が低下する場合があった。

[0009] また前記のとおり、粒子析出後のアセタール化反応は不均一系で進行するため、反応処方によっては、同一バッチでも比較的広いアセタール化度分布を有する（すなわち、残存水酸基量（モル%）のバッチ内ばらつきが大きい）ポリビニルアセタール（バッチ内ばらつきが大きいポリビニルアセタール）が得られる場合がある。特に、ポリビニルアセタールの粒子径が大きくな

るような反応条件でアセタール化反応を行った場合には、反応中の粒子の内部と外部でアルデヒド濃度や酸触媒濃度が異なるため、同一バッチでも比較的広いアセタール化度分布を有するポリビニルアセタールが得られる傾向がある。同一バッチでも比較的広いアセタール化度分布を有するポリビニルアセタールも、3GOと混合した際に、得られる組成物の透明性が低下する場合があった。特に、前記同一バッチ内で比較的広いアセタール化度分布を有するポリビニルアセタールと3GOなどのポリビニルアセタールに一般的に用いられている可塑剤を混合した組成物からなるシートを中間膜とする合わせガラスは、光照射下で曇って見えることがあり、強い光を浴びる用途、例えば自動車のフロントガラス（夜間走行時、対向車からのヘッドライトを浴びる）への適用は困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2011-225449号公報

特許文献2：特開2011-084468号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は上記課題を解決するものであり、平均残存水酸基量の異なるポリビニルアセタールを含み、かつ透明性に優れるシートを成形することができる組成物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

[0012] 本発明によれば、上記目的は、下記規定1および／または規定2を満たすポリビニルアセタール100質量部に対して、極性基を有する可塑剤0.5～100質量%、極性基を有さない可塑剤0～99.5質量%を含有し、極性基を有する可塑剤と極性基を有さない可塑剤の合計が100質量%である可塑剤30～70質量部を含む組成物を提供することで達成される。

規定1：ポリビニルアセタール1gをメタノール100gに溶解させた場

合の未溶解分が2.5～90質量%である。

規定2：ポリビニルアセタール1gをクロロホルム100gに溶解させた場合の未溶解分が5～70質量%である。

[0013] ポリビニルアセタールが、該ポリビニルアセタール1gをエタノール100gに溶解させた溶液をヘキサンで滴定した場合に、溶液が白濁するまでのヘキサンの滴下量が150mL以上であることが好ましい。

[0014] ポリビニルアセタールが、該ポリビニルアセタール1gをエタノール100gに溶解させた溶液を脱イオン水で滴定した場合に、溶液が白濁するまでの脱イオン水の滴下量が15mL以上であることが好ましい。

[0015] 極性基を有する可塑剤が水酸基を有する化合物であることが好ましい。

[0016] 水酸基を有する化合物の分子量が200～2000の化合物であることが好ましい。

[0017] 水酸基を有する化合物の水酸基価に基づく数平均分子量が200～2000であることが好ましい。

[0018] 水酸基を有する化合物が水酸基を有するエステル化合物であることが好ましい。

[0019] 水酸基を有するエステル化合物が水酸基を有するポリエステル化合物であることが好ましい。

[0020] 水酸基を有する化合物が水酸基を有するエーテル化合物であることが好ましい。

[0021] 水酸基を有するエーテル化合物が水酸基を有するポリエーテル化合物であることが好ましい。

[0022] 可塑剤の0.5～5質量%が水酸基を有する化合物であり、可塑剤の70～99.5質量%がトリエチレングリコール及びテトラエチレングリコールから選ばれる1種以上の化合物と1価カルボン酸とのジエステルであって極性基を有さない化合物であることが好ましい。

[0023] ポリビニルアセタールが、平均残存水酸基量の異なるポリビニルアセタール(A)とポリビニルアセタール(B)を混合したものであることが好まし

い。

[0024] ポリビニルアセタール（A）の平均残存水酸基量をXモル%、ポリビニルアセタール（B）の平均残存水酸基量をYモル%としたときに、 $|X - Y| \geq 1$ であることが好ましい。

[0025] $X = 27.0 \sim 33.0$ 、 $Y = 15.0 \sim 27.0$ であり、ポリビニルアセタールが規定1を満たしていることが好ましい。

[0026] $X = 27.0 \sim 33.0$ 、 $Y = 33.0 \sim 50.0$ であり、ポリビニルアセタールが規定2を満たしていることが好ましい。

[0027] $X = 15.0 \sim 27.0$ 、 $Y = 33.0 \sim 50.0$ であり、ポリビニルアセタールが規定1および規定2を満たしていることが好ましい。

[0028] ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）との混合比率が、20：80～98：2（質量比）であることが好ましい。

[0029] ポリビニルアセタールの平均残存水酸基量が15～33モル%であることが好ましい。

[0030] 本発明は、前記組成物からなるシートに関する。

[0031] 本発明は、前記シートを含む合わせガラスに関する。

[0032] 本発明は、ヘイズが0.01～2%である合わせガラスに関する。

発明の効果

[0033] 本発明の組成物は、規定1および／または規定2を満たすポリビニルアセタールを必須成分として含む。規定1を満たすポリビニルアセタールは、残存水酸基量が少ないためにメタノールに溶解しがたいポリビニルアセタール分子、およびメタノールに溶解するポリビニルアセタール分子をそれぞれ特定量含む。また規定2を満たすポリビニルアセタールは、残存水酸基量が多いためにクロロホルムに溶解しがたいポリビニルアセタール分子、およびクロロホルムに溶解するポリビニルアセタール分子をそれぞれ特定量含む。このように、残存水酸基量が異なるポリビニルアセタール分子を含むポリビニルアセタールは、特に、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート（3GO）などのポリビニルアセタールに一般的に用いられる可塑剤と混

合した際に、得られる組成物が透明性に劣る場合があった。本発明の組成物は、必須成分として、極性基を有する可塑剤 0.5～100 質量%を含有する可塑剤を含んでいる。極性基を有する可塑剤は、残存水酸基量が異なるポリビニルアセタール分子を互いに相溶させるか、又は透明性に影響しない水準までミクロに分散させることができると推定され、透明な組成物が得られる。したがって、本発明の組成物は、特に積層中間膜を押出成形によって製造した場合に発生するトリム、あるいはアセタール化度がバッチ間でばらついているポリビニルアセタールや、同一バッチ内でも比較的広いアセタール化度分布を有するポリビニルアセタールを原料として使用した場合であっても透明性に優れており、よって透明性に優れるシートを成形できる。

発明を実施するための形態

[0034] まず、本発明で使用するポリビニルアセタールについて説明する。本発明で使用するポリビニルアセタールは、下記規定 1 および／または規定 2 を満たす。 規定 1：ポリビニルアセタール 1 g をメタノール 100 g に溶解させた場合の未溶解分が 2.5～90 質量%である。

規定 2：ポリビニルアセタール 1 g をクロロホルム 100 g に溶解させた場合の未溶解分が 5～70 質量%である。

[0035] 規定 1 において、ポリビニルアセタール 1 g をメタノール 100 g に溶解させた場合の未溶解分が 2.5～90 質量%であるとは、メタノール 100 g を攪拌下、各粒子または各塊の長径が 3 mm 以下であるポリビニルアセタール 1 g を塊状にならないように添加し、25℃で72時間処理した後、得られた溶液（未溶解分を含む）を J I S P 3 8 0 1 において規定されたる紙の種類で 5 種 A に分類されるろ紙を使用して差圧 0.010±0.002 MPa で減圧ろ過した場合に、ろ紙上に残存する成分の乾燥質量が 0.025～0.90 g（すなわち 2.5～90 質量%）であることを表す。ポリビニルアセタール 1 g をメタノール 100 g に溶解させた場合の未溶解分は、好ましくは 5～90 質量%、より好ましくは 10～90 質量%、さらに好ましくは 70～90 質量%である。該未溶解分が 2.5 質量%より小さいポリ

ビニルアセタールを用いた場合は、透明性に劣り、合わせガラスに用いた際に曇って見えるようなシートとなる、という本発明により解決される課題がそもそも発生しにくい。しかし、この範囲では使用できるポリビニルアセタールに限られ、リサイクル効率が低下する場合がある。また、該未溶解分が90質量%より大きいポリビニルアセタールを用いた場合は、透明性に劣り合わせガラスに用いた際に曇って見えるようなシートとなる、という本発明により解決される課題がそもそも発生しにくい。しかし、この範囲では使用できるポリビニルアセタールに限られ、リサイクル効率を低下させ、好ましくない。なお、本発明で使用するポリビニルアセタールの各粒子または各塊の長径が3 mmより大きい場合には、それら粒子や塊をはさみで切断するなど、その組成が変化しない方法で処理して、長径を3 mm以下としたものを使用すればよい。

[0036] 上記の、ポリビニルアセタール1 gをメタノール100 gに溶解させた場合に得られる溶液（未溶解分を含む）のろ過は、次のような方法で行う。適当な大きさの吸引瓶にブフナー漏斗を取り付けて前記ろ紙をセットし、さらにあらかじめ、ろ紙にメタノールを浸みさせる。溶液（未溶解分を含む）をろ紙上に注ぎ、アスピレーターなどを使用して減圧下（差圧0.010±0.002 MPa）で吸引ろ過する。注いだ溶液の95%以上がろ過されたら、さらにメタノールを100 mLをろ紙上に注ぎ、ろ紙上に残存する未溶解分を洗浄する。ろ液が出なくなったらろ紙上の固体を回収し、固体中に残存するメタノールを減圧下（-0.095~-0.097 MPa、室温、24時間）で乾燥した後、重量を測定して未溶解分の割合（百分率）を算出する。未溶解分の割合は、（未溶解分の重量[g] / メタノールに添加したサンプルの重量[g]）×100で計算される。規定1を満たすポリビニルアセタールは、残存水酸基量が少ないためにメタノールに溶解し難いポリビニルアセタール分子、およびメタノールに溶解するポリビニルアセタール分子をそれぞれ特定量含む。

[0037] また、規定2で特定されるポリビニルアセタール1 gをクロロホルム10

0 g に溶解させた場合の未溶解分が 5 ～ 70 % であるとは、上で述べた規定 1 における、ポリビニルアセタール 1 g をメタノール 100 g に溶解させた場合の未溶解分の測定方法において、メタノールの代わりにクロロホルムを使用した場合の未溶解分の割合が 5 ～ 70 質量%であることを表す。この規定 2 の未溶解分は、好ましくは 7 ～ 70 質量%、より好ましくは 10 ～ 70 質量%、さらに好ましくは 20 ～ 70 質量%である。該未溶解分が 5 質量%より小さいポリビニルアセタールを用いた場合は、透明性に劣り、合わせガラスに用いた際に曇って見えるようなシートが得られるという本発明が解決する課題がそもそも発生しにくい。また、リサイクル効率を低下させることがある。また、該未溶解分が 70 質量%より大きいポリビニルアセタールを用いた場合は、透明性に劣り、合わせガラスに用いた際に曇って見えるようなシートが得られるという本発明により解決される課題が発生しにくく、リサイクル効率を低下させる場合がある。規定 2 を満たすポリビニルアセタールは、残存水酸基量が多いためにクロロホルムに溶解し難いポリビニルアセタール分子、およびクロロホルムに溶解するポリビニルアセタール分子をそれぞれ特定量含む。

[0038] 本発明で用いるポリビニルアセタールは、規定 1 および／または規定 2 を満たすものであれば特に限定されないが、中でも、該ポリビニルアセタール 1 g をエタノール 100 g に溶解させた溶液を 23℃でヘキサンにより滴定した場合、溶液が白濁するまでのヘキサンの滴下量が 150 mL 以上、より好ましくは 160 mL 以上、さらに好ましくは 170 mL であるポリビニルアセタールを使用することがより好ましい。前記ヘキサン滴下量が 150 mL より小さいポリビニルアセタールは、ヘキサン（低極性溶剤）との親和性が低い、著しく残存水酸基量の多いポリビニルアセタール分子を含むため、本発明で使用する可塑剤等との相溶性が低くなり、得られる組成物から成形されるシートの透明性が劣る傾向となる。

[0039] また、本発明の組成物は、ポリビニルアセタール 1 g をエタノール 100 g に溶解させた溶液を 23℃で脱イオン水により滴定した場合、溶液が白濁

するまでの脱イオン水の滴下量が好ましくは15 mL以上、より好ましくは17 mL以上、さらに好ましくは20 mL以上、特に好ましくは25 mL以上であるポリビニルアセタールを使用することがより好ましい。前記脱イオン水滴下量が15 mLより小さいポリビニルアセタールは、水（高極性溶剤）との親和性が低い、著しく残存水酸基量の少ないポリビニルアセタール分子を含むため、本発明で使用する可塑剤等との相溶性が低くなり、得られる組成物から成形されるシートの透明性が劣る傾向となる。

[0040] 本発明で使用するポリビニルアセタールは、種々の方法で調製できるが、例えば、それぞれ平均残存水酸基量の異なる、ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）を混合したものであって、前記規定1および／または規定2を満たすもの、また、同一バッチ内でも比較的広いアセタール化度分布を有するポリビニルアセタールであって、前記規定1および／または規定2を満たすものなどを使用することができる。

[0041] 本発明のポリビニルアセタールとして、それぞれ平均残存水酸基量の異なる、ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）を混合したものをを使用する場合、それらの平均残存水酸基量が互いに異なっていれば、本発明の主旨に反しない限り、用いられるポリビニルアセタールは特に限定されない。特に、ポリビニルアセタール（A）の残存水酸基量をXモル%、ポリビニルアセタール（B）の残存水酸基量をYモル%とするときに、 $|X - Y| \geq 1$ 、好ましくは $|X - Y| \geq 3$ 、より好ましくは $|X - Y| \geq 5$ であるものが、汎用の可塑剤との組み合わせでは透明な組成物を得ることができなかったポリビニルアセタールから、透明な組成物および該組成物を用いた透明性に優れるシートを得るという本発明の目的を達成する観点から好ましい。

[0042] 前記X、Yは、本発明の主旨に反しない限り特に限定されないが、入手の容易さや、得られる組成物の力学強度、成形加工性などの観点から、 $X = 27.0 \sim 33.0$ 、好ましくは $27.0 \sim 32.5$ 、さらに好ましくは $27.0 \sim 32.0$ であり、 $Y = 15.0 \sim 27.0$ 、好ましくは $15.5 \sim 2$

7. 0、さらに好ましくは16. 0～27. 0であり、かつ、それらポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）を混合したポリビニルアセタールが、規定1を満たしているものが好ましく、規定1のみを満たしているものがより好ましい。また同様の観点から、 $X = 27. 0 \sim 33. 0$ 、好ましくは27. 5～33. 0、さらに好ましくは28. 0～33. 0であり、 $Y = 33. 0 \sim 50. 0$ 、好ましくは33. 0～45. 0、さらに好ましくは33. 0～41. 0であり、かつそれらを混合したポリビニルアセタールが規定2を満たしているものが好ましく、規定2のみを満たしているものがより好ましい。さらに同様の観点から、 $X = 15. 0 \sim 27. 0$ 、好ましくは15. 5～27. 0、さらに好ましくは16. 0～27. 0であり、 $Y = 33. 0 \sim 50. 0$ 、好ましくは33. 0～45. 0、さらに好ましくは33. 0～41. 0であり、かつ、それらポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）を混合したポリビニルアセタールが、規定1および規定2を満たしているものが好ましい。

[0043] ポリビニルアセタールとして、ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）を混合したものをを使用する場合、それらの混合比率は特に限定されないが、ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）とを、20：80～98：2、好ましくは30：70～95：5、さらに好ましくは50：50～90：10の質量比で混合するとよい。ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）をこのような比率で混合することで、透明性に優れる組成物が得られるとともに、これを用いて透明性に優れたシートを成形することができるため、例えば、前記積層中間膜のリサイクルにおける効率を高めることができる。

[0044] 本発明で使用するポリビニルアセタールは、その平均残存水酸基量が15～33モル%であることが好ましく、より好ましくは23～32. 5モル%であり、さらに好ましくは27～32. 0モル%である。ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）を混合したものをを使用する場合は、混合後のポリビニルアセタールの平均残存水酸基量が前記範囲であること

が好ましい。平均残存水酸基量がこの範囲であるポリビニルアセタールを使用すると、透明性に優れる組成物、およびこれを用いた透明性に優れたシートが得られる。

[0045] 本発明で使用するポリビニルアセタール、ポリビニルアセタール（A）、ポリビニルアセタール（B）は通常、ポリビニルアルコールを原料として製造される。上記ポリビニルアルコールは従来公知の手法、すなわちビニルエステル化合物を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル化合物を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法を適用することができる。重合開始剤としては、重合方法に応じて、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤などを適宜選択できる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加水分解、加水分解などが適用でき、この中でもメタノールを溶剤とし苛性ソーダ（NaOH）触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

[0046] ビニルエステル化合物としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニルなど、従来公知のカルボン酸ビニルエステルが挙げられるが、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

[0047] また、前記ポリビニルアルコールは本発明の主旨に反しない限り、前記ビニルエステル化合物と他の従来公知の単量体とを共重合させた、変性ポリビニルアルコールを使用することもできる。この従来公知の単量体は通常、ビニルエステル系単量体に対して10モル%未満の割合で用いられる。

[0048] 本発明に用いられるポリビニルアセタール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特に限定されず、用途に応じて適宜選択されるが、150～3,000のものが好ましく、200～2,500のものがより好ましく、1,000～2,000のものがさらに好ましい。ポリビニルアルコールの粘度平均重合度が150より小さいと、得られる組成物を成形品にした場合に強度が不足する傾向があり、3,000より大きいと、得られる

組成物の取り扱い性が悪くなる傾向にある。

[0049] 本発明に用いられるポリビニルアセタールは、例えば、次のような反応条件で合成できるが、これに限定されない。まず濃度 3～40 質量%のポリビニルアルコール水溶液を、80～100℃の温度範囲で保持した後、その温度を 10～60 分かけて徐々に冷却する。温度が -10～30℃まで低下したところで、アルデヒドおよび酸触媒を添加し、温度を一定に保ちながら、30～300 分間アセタール化反応を行う（この温度を析出時反応温度とする）。その際、アセタール化度が一定水準に達したポリビニルアセタールが析出する。その後反応液を 30～300 分かけて 30～80℃の温度まで昇温し、その温度を 10～500 分保持する（この温度を追い込み時反応温度とする）。次に反応溶液に、必要に応じてアルカリなどの中和剤を添加して酸触媒を中和し、樹脂を水洗、乾燥することにより、本発明で用いるポリビニルアセタールが得られる。

[0050] このような反応において、析出時反応温度を高温、例えば 20℃以上にした場合や、追い込み時反応温度を高温、例えば 70℃以上にした場合には、アセタール化反応の反応速度が高まるため、バッチあたりの反応時間を短縮できる。一方で、得られるポリビニルアセタール樹脂粒子が大きくなり、バッチ内のばらつきが大きくなる傾向にある。本発明においては、各発明の要件を満たす限り、同一バッチ内でも比較的広いアセタール化度分布を有するポリビニルアセタールを使用した場合であっても、透明性に優れる組成物、およびこれを用いた透明性に優れたシートが得られる。

[0051] アセタール化反応に用いる酸触媒としては特に限定されず、有機酸および無機酸のいずれでも使用可能であり、例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、硫酸、塩酸等が挙げられる。これらの中でも塩酸、硫酸、硝酸が好ましく用いられる。また硝酸は、アセタール化反応の反応速度が速くなり、生産性の向上が望める一方、得られるポリビニルアセタールの粒子が粗粒になりやすく、同一バッチ内でも比較的広いアセタール化度分布を有する傾向がある。

[0052] 本発明のアセタール化反応に用いるアルデヒドは特に限定されないが、アセタール化の容易さや反応後に残存するアルデヒドの除去が容易であるといった観点で、従来公知の炭素数1～8のアルデヒドでアセタール化することが好ましく、炭素数4～6のアルデヒドが好ましく、とりわけn-ブチルアルデヒドが好ましく用いられる。本発明においては、アルデヒドを2種類以上併用して得られるポリビニルアセタールを使用することもできる。

[0053] 本発明で使用するポリビニルアセタールの平均アセタール化度は特に限定されないが、透明性や力学強度のバランスに優れる観点から、66～78モル%が好ましく、66.5～75モル%がより好ましく、67～72モル%がさらに好ましい。また平均残存カルボン酸ビニル基量は、透明性や力学強度のバランスに優れ、かつ本発明の組成物を長期間使用した際の耐久性に優れる観点から、0.1～20モル%であることが好ましく、0.3～13モル%であることがより好ましく、0.5～10モル%であることがさらに好ましい。

[0054] 次に本発明で使用する可塑剤について説明する。本発明で使用する可塑剤は、規定1および／または規定2を満たすポリビニルアセタール100質量部に対して30～70質量部、好ましくは33～68質量部、より好ましくは50～66質量部混合することで、透明かつ可塑化された組成物が得られるものであり、具体的には、極性基を有する可塑剤0.5～100質量%、好ましくは2～100質量%、より好ましくは5～100質量%と、極性基を有さない可塑剤0～99.5質量%、好ましくは0～98質量%、より好ましくは0～95質量%を含有し、極性基を有する可塑剤と極性基を有さない可塑剤の合計が100質量%である。可塑剤中の極性基を有する可塑剤の含有量が0.5質量%より少なくなると、組成物から得られるシートの透明性が十分でなくなる。なお、本発明で使用する可塑剤が、極性基を有する可塑剤を100質量%含み、極性基を有さない可塑剤を0質量%含有するとは、本発明で使用する可塑剤が極性基を有する可塑剤のみを含んでいるという意味である。なお、本発明の組成物において、極性基を有する可塑剤は、本

発明の組成物を高湿度下、例えば23℃、90%RHで処理した場合に、本発明の組成物が白濁したり、あるいは極性基を含まない可塑剤がブリードしたりすることを防ぐ効果もある。

[0055] 極性基を有する可塑剤として使用する化合物は特に限定されず、本発明で使用するポリビニルアセタールとの相溶性、またポリビニルアセタールへの可塑化効果を有し、さらに規定1および／または規定2を満たすポリビニルアセタールを互いに相溶化するものであれば特に限定されず、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、極性基としては、例えば、水酸基、重合度が10以上のポリエチレンオキシド基、重合度が10以上のポリプロピレンオキシド基、カルボキシル基、アミノ基などが挙げられる。極性基を有する可塑剤は、とりわけ、水酸基を有する化合物であることが好ましい。極性基を有する可塑剤が水酸基を有する化合物である場合、その分子量は特に限定されないが、分子量200～2000、好ましくは分子量220～1000、より好ましくは分子量250～700の化合物が、本発明において透明性に優れるシートを得る観点から好ましい。また水酸基を有する化合物の水酸基価に基づく数平均分子量は特に限定されないが、200～2000であることが好ましく、220～1700であることがより好ましく、240～1500であることがさらに好ましい。水酸基価に基づく数平均分子量が200より小さいと、当該化合物の沸点が十分に高くない場合があり、揮発性が高いことが問題になることがある。水酸基価に基づく数平均分子量が2000より大きいと、当該化合物とポリビニルアセタールとの相溶性が不十分となることがある。なお水酸基価に基づく数平均分子量は、
$$\left(\text{水酸基を有する化合物1分子あたりの水酸基の数} \right) / \left(\text{水酸基を有する化合物1gあたりの水酸基の物質質量 [mol/g]} \right) = 1000 \times \left(\text{水酸基を有する化合物1分子あたりの水酸基の数} \right) / \left(\left(\text{水酸基を有する化合物の水酸基価} \right) / 56 \right)$$
で得られる値である。ここで、水酸基を有する化合物を2種類以上混合して使用する場合の水酸基を有する化合物1分子あたりの水酸基の数は、その混合物に含まれる水酸基を有する化合物1分子あたりの平均値を

指す。

[0056] 水酸基を有する化合物は、水酸基を1個以上、好ましくは1～4個、より好ましくは1～3個有していれば特に限定されず、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、ポリビニルアセタールとの相溶性や可塑化効果、さらに本発明で使用するポリビニルアセタールを相溶化して透明なシートを得る効果を十分に得るには、水酸基を有するエステル化合物、および／又は、水酸基を有するエーテル化合物であることが好ましい。水酸基を有するエステル化合物とはエステル結合を少なくとも1つ含み、かつ水酸基を有する化合物であり、また水酸基を有するエーテル化合物とはエーテル結合を少なくとも1つ含み、かつ水酸基を有する化合物である。

[0057] 水酸基を有するエステル化合物を具体的に例示すると、リシノール酸メチル、リシノール酸ブチル、リシノール酸2-エチルヘキシル、リシノール酸(2-ヒドロキシエチル)、グリセリンモノリシノール酸エステル、グリセリンジリシノール酸エステル、グリセリントリリシノール酸エステル、グリセリンジリシノール酸エステルモノオレイン酸エステル、オレイン酸(2-ヒドロキシエチル)、2-エチルヘキサン酸(2-ヒドロキシエチル)、リシノール酸{2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル}2-エチルヘキサン酸{2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル}、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、リシノール酸オクチル、6-ヒドロキシヘキサン酸オクチル、1,2-ヒドロキステアリン酸メチル、ひまし油などの他、水酸基を有するポリエステル化合物が挙げられる。中でも、本発明で使用するポリビニルアセタールとの相溶性、ポリビニルアセタールに対する可塑化効果に優れる点、さらにポリビニルアセタールを相溶化して透明なシートを得ることができる点から、水酸基を有するポリエステル化合物を用いることが好ましい。なお、ひまし油とはひまの種子から得られるグリセリントリカルボン酸エステルであって、カルボン酸エステル部分の大部分、通常80～95質量%がリシノール酸エステルであり、残りがパルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレ

イン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステルなどで構成される。

[0058] 水酸基を有するポリエステル化合物（以下、単にポリエステル（C）と称する）は特に限定されないが、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合共重合体であって水酸基を有するポリエステル（C-1）（以下、単にポリエステル（C-1）と称する）、ヒドロキシカルボン酸の重合体であって水酸基を有するポリエステル（C-2）（以下、単にポリエステル（C-2）と称する）、水酸基を有するポリカーボネートポリオール（C-3）（以下、単にポリエステル（C-3）と称する。）などが挙げられる。

[0059] ポリエステル（C-1）は、多価カルボン酸と多価アルコールを多価アルコール過剰下で縮合重合させることにより得られる。

多価カルボン酸としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸などの脂肪族2価カルボン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタトリカルボン酸などの脂肪族3価カルボン酸、フタル酸、テレフタル酸などの芳香族2価カルボン酸、トリメリット酸などの芳香族3価カルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。中でも脂肪族2価カルボン酸、特に炭素数6～10の脂肪族2価カルボン酸が、得られるポリエステルのポリビニルアセタールに対する可塑化効果に優れ、ポリビニルアセタールを相溶化して透明なシートを得ることができる点で好適である。また、多価アルコールとしては、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族2価アルコール；グリセリンなどの脂肪族3価アルコール；エリトリール、ペンタ

エリトリトールなどの脂肪族4価アルコールなどが挙げられるが、これらに限定されない。中でも脂肪族2価アルコールが、ポリエステル(C-1)の耐候性やポリビニルアセタールとの相溶性、およびポリビニルアセタールに対する可塑化効果に優れるため好適である。

[0060] ポリエステル(C-2)は、ヒドロキシカルボン酸を縮合重合させることにより得られる。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、リシノール酸などが挙げられる。またこれらヒドロキシカルボン酸が分子内縮合したラクトン化合物も原料として使用できる。ラクトン化合物としては、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、4-メチル- δ -バレロラクトンなどが挙げられるが、これらに限定されない。ラクトン化合物を用いる場合は開環重合によりポリエステル(C-2)を得ることができる。ポリエステル(C-2)の耐熱性、ポリビニルアセタールへの相溶化および可塑化効果の観点から、中でも6-ヒドロキシカルボン酸または ϵ -カプロラクトンが好ましい。

[0061] 水酸基を有するエーテル化合物としては、エチレングリコールモノヘキシルエーテルや、水酸基を有するポリエーテル化合物などが挙げられる。中でも、本発明で使用するポリビニルアセタールとの相溶性、ポリビニルアセタールの可塑化効果、ポリビニルアセタールを相溶化させる観点から、水酸基を有するポリエーテル化合物が好ましく、水酸基を有するポリエーテル化合物は、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコールなどの多価アルコールの重合体であってかつ水酸基を有する化合物であり、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが好ましい。

[0062] 本発明で使用する、極性基を有する可塑剤の水に対する溶解性は、特に限定されないが、20℃における水100gへの溶解量が100g以下、好ましくは50g以下、より好ましくは10g以下、さらに好ましくは2g以下であると、本発明の組成物から得られる成形品が水に接した場合に、該極性基を有する可塑剤が水により溶出しにくくなるので好ましい。また本発明で

使用する極性基を有する可塑剤が、水酸基を有する化合物である場合の水酸基価は特に限定されないが、 $50 \sim 600 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $70 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $100 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。水酸基価が 50 mg KOH/g より小さいと本発明のポリビニルアセタール組成物から得られるシート of 透明性が低下することがあり、一方、水酸基価が 600 mg KOH/g を超えると、ポリビニルアセタールとの相溶性が低下して透明性が低下したり、また成形品からブリードが起こったりすることがある。ここで、本発明における水酸基価は、JIS K1557-1(2007)に記載された方法で測定をして得られる値である。なお、水酸基を有する化合物を2種類以上混合して使用する場合の水酸基価は、その混合物（本発明のポリビニルアセタール組成物中と同じ混合比率の水酸基を有する化合物の混合物）の水酸基価を指す。

[0063] 本発明の可塑剤に含まれる極性基を有さない可塑剤とは、例えば、水酸基、重合度が10以上のポリエチレンオキシド基、重合度が10以上のポリプロピレンオキシド基、カルボキシ基、アミノ基といった極性基を有さない可塑剤であり、より具体的には、多価アルコールと1価カルボン酸のジエステル化合物であって極性基を有さない化合物、多価カルボン酸と1価アルコールのジエステル化合物であって極性基を有さない化合物などが挙げられる。多価アルコールと1価カルボン酸のジエステルであって極性基を有さない化合物としては、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、テトラエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。また多価カルボン酸と1価アルコールのジエステル化合物であって極性基を有さない化合物としては、例えばアジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジオクチル、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)、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、シクロヘキサンジカルボン酸ジ(オクチル)、シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソノニル)等が挙げられ

る。中でも、トリ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２－エチルヘキサノエートなどの、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールと１価カルボン酸とのジエステルであって極性基を有さない化合物が、ポリビニルアセタールとの相溶性、ポリビニルアセタールへの可塑化効果、揮発性の低さなどの観点で好ましい。

[0064] 本発明で使用する可塑剤は、極性基を有する可塑剤の割合を０．５～１００質量％、極性基を有さない可塑剤を０～９９．５質量％含み、極性基を有する可塑剤と極性基を有さない可塑剤の合計の含有量が１００質量％であれば特に限定されない。特に、耐湿性や力学強度などのバランスに優れる組成物を得る観点からは、極性基を有する可塑剤として水酸基を有する化合物を可塑剤全体の０．５～５．０質量％、より好ましくは０．５～４．０質量％、さらに好ましくは０．５～２．０質量％、特に好ましくは１．０～２．０質量％含むことが好ましい。さらに、極性基を有さない可塑剤としてトリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールと１価カルボン酸とのジエステルであって極性基を有さない化合物を、可塑剤の７０～９９．５質量％、好ましくは９０～９９．５質量％、より好ましくは９５～９９．５質量％含み、かつ極性基を有する可塑剤と極性基を有さない可塑剤の合計が１００質量％であることが好ましい。なお、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールと１価カルボン酸とのジエステルであって極性基を有さない化合物を７０～９９．５質量％含む可塑剤を使用する場合、極性基を有する可塑剤との相溶性を向上させる観点から、該極性基を有する可塑剤は、前記ジエステルに含まれる２つのエステル結合のいずれか１つを加水分解して得られる構造を有する、水酸基とエステル結合をそれぞれ１つ有する化合物であることが好ましい。

[0065] 本発明の組成物は、本発明の主旨に反しない限り酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、接着性改良剤、その他添加剤をさらに含んでも良い。

[0066] 本発明の組成物に酸化防止剤を添加する場合、その種類は特に限定されず、例えば、従来公知の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。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。酸化防止剤の添加量は特に限定されないが、組成物の質量に対して0.0001～5質量%、好ましくは0.001～1質量%の範囲である。酸化防止剤の添加量が0.0001質量%より少ないと十分な効果が得られないことがあり、また5質量%より多くしても格段の効果は望めない。

[0067] 本発明の組成物に紫外線吸収剤を添加する場合、その種類は特に限定されないが、例えば、従来公知のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤などを使用できる。これらの紫外線吸収剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。紫外線吸収剤の添加量は特に限定されないが、組成物の質量に対して0.0001～5質量%、好ましくは0.001～1質量%の範囲である。紫外線吸収剤の添加量が0.0001質量%より少ないと十分な効果が得られないことがあり、また5質量%より多くしても格段の効果は望めない。

[0068] また本発明の組成物により得られるシートを合わせガラス中間膜など、ガラスとの接着性を適切に調節する必要がある用途に使用する場合、本発明の組成物には接着性調整剤が添加されていてもよい。接着性調整剤としては、従来公知のものを使用できる。例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルヘキサン酸などの有機酸のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などが挙げられ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもかまわない。接着性調整剤の添加量は、組成物の質量に対して0.0001～1質量%であることが好ましく、0.0005～0.1質量%がより好ましく、0.001～0.03質量%が更に好ましい。

[0069] 本発明の組成物は、本発明で規定される特定のポリビニルアセタール、特定の可塑剤、及びその他成分を従来公知の方法で混合することで得ることが

できる。例えば、本発明の組成物を構成する成分を、それらを溶解可能な有機溶剤に溶解した後に有機溶剤を留去する方法；また本発明の組成物を構成する成分を押出機等を用いて熔融混練する方法などが挙げられる。

[0070] 本発明の組成物のガラス転移温度は特に限定されず、目的に応じて適宜選択可能であるが、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましく、 $0\sim 45^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。本発明の組成物のガラス転移温度が上記範囲を満たすと、特に本発明の組成物をシート状に成形して合わせガラス中間膜として使用する場合に好適である。

[0071] 本発明の組成物は、透明性、および柔軟性に優れるため、特にシート状に成形すると合わせガラス用中間膜として好適である。その場合のシートの厚さは特に限定されないが、 $0.05\sim 5.0\text{ mm}$ であることが好ましく、合わせガラス用中間膜として用いる観点からは、 $0.1\sim 2.0\text{ mm}$ であることがより好ましく、 $0.1\sim 1.2\text{ mm}$ であることがさらに好ましい。

[0072] 本発明のシートを合わせガラス中間膜として使用する場合に使用するガラスは特に限定されず、例えばフロート板ガラス、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、これらは無色または有色でも、さらには透明または非透明のいずれであってもよい。これらのガラスは1種類を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、ガラスの厚みは特に限定されないが、通常、 100 mm 以下であることが好ましい。

[0073] 本発明のシートを合わせガラス中間膜として使用する場合、シートの最表面の形状に特に限定はないが、ガラスとラミネートする際の取り扱い性（泡抜け性）の観点からは、積層体の最表面にメルトフラクチャー、エンボスなどの従来公知の方法で凹凸構造を形成させることが好ましい。

[0074] 本発明の合わせガラスは従来公知の方法で製造できる。例えば、真空ラミネーター装置、真空バッグ、真空リング、ニップロールなどの装置を用いる方法が挙げられる。また前記方法で仮圧着して、得られた仮圧着体をオート

クレーブに投入する方法も、付加的に行なうことができる。

[0075] 真空ラミネーター装置を用いる場合、例えば、 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPaの減圧下、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に $130 \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度で合わせガラスを製造できる。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、 $130 \sim 145^{\circ}\text{C}$ で合わせガラスを製造できる。

[0076] ニップロールを用いる場合、例えば、本発明の組成物の流動開始温度以下の温度で1回目の仮圧着をされ、次いで流動開始温度に近い条件で圧着する方法が挙げられる。具体的には、例えば本発明の組成物からなるシートを赤外線ヒーターなどで $30 \sim 70^{\circ}\text{C}$ に加熱後にロールで脱気し、次いで $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ に加熱後にロールで圧着してガラスに接着または仮接着させる方法が挙げられる。

[0077] 仮圧着後に付加的に行なうことがあるオートクレーブ工程は、合わせガラスの厚さや構成によっても異なるが、例えば $1.0 \sim 1.5$ MPaの圧力下、 $130 \sim 145^{\circ}\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 3$ 時間行う。

[0078] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されない。

[0079] (製造例1)

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10L（リットル）のガラス製容器に、イオン交換水8100g、ポリビニルアルコール（PVA-1：粘度平均重合度1700、けん化度99モル%）660gを仕込み（PVA濃度7.5%）、内容物を 95°C に昇温して完全に溶解させた。次に、120rpmで攪拌下、 5°C まで約30分かけて徐々に冷却後、ブチルアルデヒド384gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を150分間行った。その後、60分かけて 50°C まで昇温し、 50°C にて120分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して残存する酸を中和し、さらに過剰の水で洗浄、乾燥してポリビニルブチラール（PVB-1）を得た。得

られたPVB-1をJIS K6728に従って測定したところ、平均ブチラール化度は69モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は1モル%であり、平均残存水酸基量は30モル%であった（表1参照）。

[0080]（製造例2）

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10Lのガラス製容器に、イオン交換水8100g、ポリビニルアルコール（PVA-2：粘度平均重合度1700、けん化度92モル%）723gを仕込み（PVA濃度8.2%）、内容物を95℃に昇温して完全に溶解させた。次に、120rpmで攪拌下、5℃まで約30分かけて徐々に冷却後、ブチルアルデヒド456gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を150分間行った。その後、60分かけて65℃まで昇温し、65℃にて120分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して残存する酸を中和し、さらに過剰の水で洗浄、乾燥してポリビニルブチラール（PVB-2）を得た。得られたPVB-2をJIS K6728に従って測定したところ、平均ブチラール化度（平均アセタール化度）は74モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は6モル%、平均残存水酸基量は20モル%であった（表1参照）。

[0081]（製造例3）

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10Lのガラス製容器に、イオン交換水8100g、ポリビニルアルコール（PVA-3：粘度平均重合度1700、けん化度90モル%）723gを仕込み（PVA濃度8.2%）、内容物を95℃に昇温して完全に溶解させた。次に、120rpmで攪拌下、5℃まで約30分かけて徐々に冷却後、ブチルアルデヒド432gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を150分間行った。その後、60分かけて58℃まで昇温し、58℃にて120分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、再洗浄し、乾燥してポリビニルブチラール（PVB-3）を得た。得られたPVB-3をJIS K6728に従って

測定したところ、平均ブチラール化度は69モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は9モル%、平均残存水酸基量は22モル%であった（表1参照）。

[0082]（製造例4）

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10Lのガラス製容器に、イオン交換水8100g、ポリビニルアルコール（PVA-4：粘度平均重合度1700、けん化度87モル%）723gを仕込み（PVA濃度8.2%）、内容物を95℃に昇温して完全に溶解させた。次に、120rpmで攪拌下、5℃まで約30分かけて徐々に冷却後、ブチルアルデヒド427gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を150分間行った。その後、60分かけて66℃まで昇温し、66℃にて110分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して残存する酸を中和し、さらに過剰の水で洗浄し、乾燥してポリビニルブチラール（PVB-4）を得た。得られたPVB-4をJIS K6728に従って測定したところ、平均ブチラール化度は68モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は12モル%、平均残存水酸基量は20モル%であった（表1参照）。

[0083]（製造例5）

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10Lのガラス製容器に、イオン交換水8100g、PVA-1（粘度平均重合度1700、けん化度99モル%）660gを仕込み（PVA濃度7.5%）、内容物を95℃に昇温して完全に溶解させた。次に、120rpmで攪拌下、22℃まで約30分かけて徐々に冷却後、ブチルアルデヒド385gと30%の硝酸300mLを添加し、ブチラール化反応を120分間行った。その後、60分かけて80℃まで昇温し、80℃にて100分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して残存する酸を中和し、さらに過剰の水で洗浄し、乾燥してポリビニルブチラール（PVB-5）を得た。得られたPVB-5をJIS K6728に従って測定したところ、平均ブチラール化度は68モル%、残存

酢酸ビニル基の含有量は 1 モル%、平均残存水酸基量は 31 モル%であった（表 1 参照）。

[0084]（製造例 6）

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 10 L のガラス製容器に、イオン交換水 8100 g、PVA-5（粘度平均重合度 1700、けん化度 92 モル%）660 g を仕込み（PVA 濃度 7.5%）、内容物を 95℃ に昇温して完全に溶解させた。次に、120 rpm で攪拌下、23℃ まで約 30 分かけて徐々に冷却後、ブチルアルデヒド 410 g と 30% の硝酸 300 mL を添加し、ブチラール化反応を 120 分間行った。その後、60 分かけて 77℃ まで昇温し、77℃ にて 100 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して残存する酸を中和し、さらに過剰の水で洗浄、乾燥してポリビニルブチラール（PVB-6）を得た。得られた PVB-6 を JIS K6728 に従って測定したところ、平均ブチラール化度は 73 モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は 7 モル%、平均残存水酸基量は 20 モル%であった（表 1 参照）。

[0085]（製造例 7）

PVB-1 の調製において、ブチルアルデヒドの使用量を 350 g に変更した以外は同様にして、PVB-7 を得た。PVB-7 を JIS K6728 に従って測定したところ、平均ブチラール化度は 63 モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は 1 モル%、平均残存水酸基量は 36 モル%であった（表 1 参照）。

[0086]（製造例 8）

PVB-3 の調製において、ブチルアルデヒドの使用量を 468 g に変更した以外は同様にして、PVB-8 を得た。得られた PVB-8 を JIS K6728 に従って測定したところ、平均ブチラール化度は 74 モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は 9 モル%、平均残存水酸基量は 17 モル%であった（表 1 参照）。

[0087] (製造例 9)

PVB-1 の調製において、ブチルアルデヒドの使用量を 524 g に変更した以外は同様にして、PVB-9 を得た。PVB-9 の平均ブチラール化度は 82 モル%、残存酢酸ビニル基の含有量は 1 モル%、平均残存水酸基量は 17 モル%であった (表 1 参照)。

[0088] [表1]

	平均 ブチラール化度 (mol%)	残存酢酸 ビニル基含有量 (mol%)	平均残存 水酸基量 (mol%)	析出時 反応温度 (℃)
PVB-1	69	1	30	5
PVB-2	74	6	20	5
PVB-3	69	9	22	5
PVB-4	68	12	20	5
PVB-5	68	1	31	22
PVB-6	73	7	20	23
PVB-7	63	1	36	5
PVB-8	74	9	17	5
PVB-9	82	1	17	5

[0089] (実施例 1)

ポリビニルアセタール-1 (PVB-1 : PVB-2 = 80 : 20 の質量比で混合) 100 質量部、ひまし油 (グリセリントリカルボン酸エステルであって、カルボン酸エステル部分の 86 質量% がリシノール酸エステルであり、13 質量% がパルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステルのいずれかであり、1 質量% がその他のカルボン酸エステルで構成 ; 1 分子あたりの水酸基の数 2.6 個、水酸基価 160 mg KOH / g、水酸基価に基づく数平均分子量 910) 50 質量部をラボプラストミルで溶融混練 (150℃、5 分) して、組成物-1 を得た。組成物-1 を熱プレス (150℃、30 分) して、10 cm × 10 cm × 0.8 mm のシート-1 を得た。含水量を 0.5 % に調整 (20℃、30% RH の環境下で 24 時間保持) したシート-1 を、10

cm×10cm×3、2mmのガラス2枚に挟んでバキュームバック内で仮圧着後、オートクレーブで140℃、1.2MPa、40分間処理して合わせガラス-1を得た。

[0090] (ポリビニルアセタール-1の分析)

(1) メタノールに溶解させた場合の未溶解分の分析

メタノール100gを攪拌下、各粒子または各塊の長径が3mm以下である1gのポリビニルアセタール-1を塊状にならないように添加し、25℃で72時間処理した後、得られた溶液（未溶解分を含む）をJIS P3801の規定における5種Aのろ紙を使用して差圧0.010±0.002MPaで減圧ろ過し、ろ紙上に残存する成分の乾燥質量を測定することで求めた。1gのポリビニルアセタール-1をメタノールに溶解させた場合の未溶解分は19質量%であった。

[0091] (2) クロロホルムに溶解させた場合の未溶解分の分析

クロロホルム100gを攪拌下、各粒子または各塊の長径が3mm以下である1gのポリビニルアセタール-1を塊状にならないように添加し、25℃で72時間処理した後、得られた溶液（未溶解分を含む）をJIS P3801の規定における5種Aのろ紙を使用して差圧0.010±0.002MPaで減圧ろ過し、ろ紙上に残存する成分の乾燥質量を測定することで求めた。1gのポリビニルアセタール-1をクロロホルム100gに溶解させた場合の未溶解分は0%であった。

[0092] (3) エタノール溶液のヘキサン滴定

1gのポリビニルアセタール-1をエタノール100gに溶解して透明な溶液を得て、該溶液を23℃で攪拌しながらヘキサンにより滴定したところ、滴下量が180mLになった時点で溶液が白濁した。

[0093] (4) エタノール溶液の脱イオン水滴定

1gのポリビニルアセタール-1をエタノール100gに溶解して透明な溶液を得て、該溶液を23℃で攪拌しながら脱イオン水で滴定したところ、脱イオン水の滴下量が28mLになった時点で溶液が白濁した。

ポリビニルアセタールー 1 の評価結果を表 2 に示す。

[0094] (組成物からなるシートの評価: $\tan \delta$)

シートー 1 を 3 mm 幅で切断し、ティーエスインスツルメント社製、RSA-G2 を用いて動的粘弾性測定を行った (引っ張りモード、周波数 0.3 Hz、 -20°C から測定を開始し、 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した。 100°C まで昇温したところで測定を終了した)。測定範囲内で $\tan \delta$ が最大になる温度 ($\tan \delta$ のピーク温度、すなわち本発明におけるガラス転移温度) は 27°C であった。結果を表 4 に示す。

[0095] (組成物からなるシートの評価: 吸水時の白濁、ブリード)

シートー 1 を、 23°C 、90%RH で 2 週間静置した後の白濁の有無およびブリードの有無を確認したところ、いずれも見られなかった。結果を表 4 に示す。

[0096] (合わせガラスの評価: ヘイズ)

スガ試験機社製、ヘイズメーター (HZ-1) を使用し、合わせガラスー 1 のヘイズを測定したところ 0.6% であった。結果を表 4 に示す。

[0097] (合わせガラスの評価: 光照射時の曇り)

合わせガラスー 1 の面に対して垂直な方向、20 cm の距離から 2700 ルーメンのライトを照射し、光が照射されている部分の曇り発生有無を合わせガラス斜め上方から目視で確認したところ、曇りは発生していなかった。結果を表 4 に示す。

[0098] (実施例 2 ~ 25、比較例 1 ~ 3)

実施例 1 と同様にして、表 2 に示す組成で PVB-1 ~ PVB-9 を混合して、ポリビニルアセタールー 2 ~ 25 および比較ポリビニルアセタールー 1 ~ 3 を得、メタノールまたはクロロホルムに溶解させた場合の未溶解分の測定、エタノールに溶解させた後のヘキサン、脱イオン水による滴定を実施した。さらに、実施例 1 と同様の方法で、表 2 または表 3 に示す組成でポリビニルアセタール、極性基を有する可塑剤、極性基を有さない可塑剤を混合して、組成物ー 2 ~ 25、比較組成物 1 ~ 3 を得た。さらに、これらの組成

物から実施例 1 と同様にして、シート 2 ～ 25 及び比較シート 1 ～ 3、並びに、合わせガラス 2 ～ 25 及び比較合わせガラス 1 ～ 3 を得た。得られたシートおよび合わせガラスの評価を実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 ～ 表 4 に示す。

[0099]

[表2]

	ポリビニルセタール					可塑剤	
	配合(質量部)		未溶解分(%)		エタノール溶液滴定量(mL)	極性基を有する可塑剤 (質量部)	極性基を有さない可塑剤 (質量部)
	成分1	成分2	規定1	規定2			
実施例1	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ひまし油(50)	
実施例2	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ひまし油(40)	
実施例3	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ひまし油(65)	
実施例4	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ひまし油(30)	3GO* ³ (10)
実施例5	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ポリエステルポリオール* ¹ (40)	
実施例6	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ポリエステルポリオール* ¹ (62)	
実施例7	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ポリエステルポリオール* ¹ (20)	3GO* ³ (20)
実施例8	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ポリプロピレングリコール* ² (40)	
実施例9	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180	ポリプロピレングリコール* ² (58)	
実施例10	PVB-1(70)	PVB-2(30)	29	0	180	ひまし油(50)	
実施例11	PVB-1(50)	PVB-2(50)	48	0	180	ひまし油(50)	
実施例12	PVB-1(10)	PVB-2(90)	86	0	180	ひまし油(50)	
実施例13	PVB-1(90)	PVB-2(10)	9	0	180	ひまし油(50)	
実施例14	PVB-1(80)	PVB-3(20)	19	0	180	ひまし油(50)	
実施例15	PVB-1(80)	PVB-4(20)	19	0	180	ひまし油(50)	
実施例16	PVB-5(100)		4	0	172	ひまし油(3)	3GO* ³ (37)
実施例17	PVB-5(100)		4	0	172	ひまし油(1)	3GO* ³ (39)

*1: アジピン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールの縮合重合体。1分子あたりの水酸基の数=2、水酸基価に基づく平均分子量=500、JIS K1557-1(2007)で求められる平均水酸基価=224mg KOH/g、-20℃以上に融点を有さない。

*2: 1,2-アジピンジオールに、プロピレノキシドを付加重合させた化合物。1分子あたりの水酸基の数=2、水酸基価に基づく平均分子量=500、JIS K1557-1(2007)で求められる平均水酸基価=224mg KOH/g、-20℃以上に融点を有さない。

*3: トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート

[0100] [表3]

	ポリビニルアセタール					可塑剤	
	配合(質量部)		未溶解分(%)		エタノール溶液濾過定量(mL)	極性基を有する可塑剤 (質量部)	極性基を有さない可塑剤 (質量部)
	成分1	成分2	規定1	規定2			
実施例18	PVB-5(100)		4	0	1/2	水酸基を有するエステル化合物 ^{*3} (0.4)	3GO ^{*3} (37)
実施例19	PVB-6(100)		84	0	201	水酸基を有するエステル化合物 ^{*3} (0.4)	3GO ^{*3} (37)
実施例20	PVB-5(100)		4	0	172	水酸基を有するエステル化合物 ^{*3} (0.8)	3GO ^{*3} (53)
実施例21	PVB-6(100)		84	0	201	水酸基を有するエステル化合物 ^{*3} (0.5)	3GO ^{*3} (62)
実施例22	PVB-1(80)	PVB-7(20)	0	15	146	ポリエステルポリオール ^{*1} (45)	
実施例23	PVB-2(60)	PVB-7(40)	56	30	146	ポリプロピレングリコール ^{*2} (40)	
実施例24	PVB-1(80)	PVB-8(20)	19	0	185	ひまし油(50)	
実施例25	PVB-1(80)	PVB-9(20)	20	0	225	ひまし油(50)	
比較例1	PVB-1(80)	PVB-2(20)	19	0	180		3GO ^{*3} (40)
比較例2	PVB-1(80)	PVB-3(20)	19	0	180		3GO ^{*3} (40)
比較例3	PVB-5(100)		4	0	172		3GO ^{*3} (39)

*4: 2-エチルヘキサン酸〔2-〔2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ〕エチル〕

[0101]

[表4]

	シート評価			合わせガラス評価	
	tan δ ピーク温度 (°C)	23°C、90%RH、2週間後		ヘイズ (%)	光照射時 の曇り
		白濁 (%)	ブリード		
実施例 1	27	無し	無し	0.6	無し
実施例 2	31	無し	無し	0.7	無し
実施例 3	23	無し	無し	0.5	無し
実施例 4	28	無し	無し	0.9	無し
実施例 5	26	無し	無し	0.6	無し
実施例 6	21	無し	無し	0.6	無し
実施例 7	24	無し	無し	0.8	無し
実施例 8	25	無し	無し	0.5	無し
実施例 9	21	無し	無し	0.4	無し
実施例 10	25	無し	無し	0.7	無し
実施例 11	22	無し	無し	0.9	無し
実施例 12	22	無し	無し	0.7	無し
実施例 13	28	無し	無し	0.6	無し
実施例 14	27	無し	無し	0.6	無し
実施例 15	28	無し	無し	0.7	無し
実施例 16	26	無し	無し	0.8	無し
実施例 17	26	無し	無し	0.9	無し
実施例 18	27	若干有	無し	0.7	無し
実施例 19	24	若干有	無し	0.7	無し
実施例 20	21	若干有	無し	0.8	無し
実施例 21	18	若干有	無し	0.8	無し
実施例 22	31	無し	無し	0.8	若干有
実施例 23	29	無し	無し	0.9	若干有
実施例 24	26	無し	無し	0.7	無し
実施例 25	24	無し	無し	0.8	若干有
比較例 1	26	有	有	9.4	有
比較例 2	27	有	有	11.5	有
比較例 3	23	若干有	有	1.2	有

請求の範囲

- [請求項1] 規定1 および／または規定2 を満たすポリビニルアセタール100質量部に対して、極性基を有する可塑剤0.5～100質量%、極性基を有さない可塑剤0～99.5%を含有する可塑剤30～70質量部を含む組成物。
- 規定1：ポリビニルアセタール1gをメタノール100gに溶解させた場合の未溶解分が2.5～90質量%である。
- 規定2：ポリビニルアセタール1gをクロロホルム100gに溶解させた場合の未溶解分が5～70質量%である。
- [請求項2] ポリビニルアセタールが、該ポリビニルアセタール1gをエタノール100gに溶解させた溶液をヘキサンで滴定した場合に、溶液が白濁するまでのヘキサンの滴下量が150mL以上である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] ポリビニルアセタールが、該ポリビニルアセタール1gをエタノール100gに溶解させた溶液を脱イオン水で滴定した場合に、溶液が白濁するまでの脱イオン水の滴下量が15mL以上である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項4] 極性基を有する可塑剤が水酸基を有する化合物である、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。
- [請求項5] 水酸基を有する化合物の分子量が200～2000である、請求項4に記載の組成物。
- [請求項6] 水酸基を有する化合物の水酸基価に基づく数平均分子量が200～2000である、請求項4に記載の組成物。
- [請求項7] 水酸基を有する化合物が水酸基を有するエステル化合物である、請求項4～6に記載の組成物。
- [請求項8] 水酸基を有するエステル化合物が水酸基を有するポリエステル化合物である、請求項7に記載の組成物。
- [請求項9] 水酸基を有する化合物が水酸基を有するエーテル化合物である、請求

項4～6に記載の組成物。

- [請求項10] 水酸基を有するエーテル化合物が水酸基を有するポリエーテル化合物である、請求項9に記載の組成物。
- [請求項11] 可塑剤の0.5～5質量%が水酸基を有する化合物であり、可塑剤の70～99.5質量%がトリエチレングリコール及びテトラエチレングリコールから選ばれる1種以上の化合物と1価カルボン酸とのジエステル化合物であって極性基を有さない化合物である、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。
- [請求項12] ポリビニルアセタールが、平均残存水酸基量の異なるポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）を混合したものである、請求項1～11のいずれかに記載の組成物。
- [請求項13] ポリビニルアセタール（A）の平均残存水酸基量をXモル%、ポリビニルアセタール（B）の平均残存水酸基量をYモル%としたときに、 $|X - Y| \geq 1$ モル%である、請求項12に記載の組成物。
- [請求項14] $X = 27.0 \sim 33.0$ 、 $Y = 15.0 \sim 27.0$ であり、ポリビニルアセタールが規定1を満たしている、請求項13に記載の組成物。
- [請求項15] $X = 27.0 \sim 33.0$ 、 $Y = 33.0 \sim 50.0$ であり、ポリビニルアセタールが規定2を満たしている、請求項13に記載の組成物。
- [請求項16] $X = 15.0 \sim 27.0$ 、 $Y = 33.0 \sim 50.0$ であり、ポリビニルアセタールが規定1および規定2を満たしている、請求項13に記載の組成物。
- [請求項17] ポリビニルアセタール（A）とポリビニルアセタール（B）との混合比率が、質量比で20：80～98：2である、請求項12～16のいずれかに記載の組成物。
- [請求項18] ポリビニルアセタールの平均残存水酸基量が15～33モル%である請求項1～17のいずれかに記載の組成物。
- [請求項19] 請求項1～18のいずれかに記載の組成物からなるシート。
- [請求項20] 請求項19に記載のシートを含む合わせガラス。

[請求項21] ヘイズが0.01～2%である、請求項20に記載の合わせガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L29/14(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L29/14, C03C27/12, C08K5/06, C08K5/10, C08L67/00, C08L71/02

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/016495 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text & US 2012/0202070 A1 & EP 2463336 A1 & CN 102575080 A	1-21
Y	JP 2012-1397 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraphs [0003], [0026]; examples (Family: none)	1-6, 9-21
Y	WO 2013/031629 A1 (Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; paragraphs [0002], [0013], [0017], [0018] (Family: none)	1-21

☒ 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
11 June, 2013 (11.06.13)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-144084 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; paragraphs [0003], [0022]; examples (Family: none)	1-6, 9-21
Y	JP 5-4841 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 January 1993 (14.01.1993), claims; paragraphs [0007], [0023], [0025] (Family: none)	1-21
Y	JP 2001-220184 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 August 2001 (14.08.2001), claims; paragraphs [0014], [0037] (Family: none)	1-21
Y	JP 9-506377 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 24 June 1997 (24.06.1997), page 4 & US 5770654 A & EP 737225 A1 & WO 1995/010561 A1	12-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L29/14(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i,
C08L67/00(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08L29/14, C03C27/12, C08K5/06, C08K5/10, C08L67/00, C08L71/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

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 請求項の番号
Y	WO 2011/016495 A1 (株式会社クラレ) 2011.02.10, 全文 & US 2012/0202070 A1 & EP 2463336 A1 & CN 102575080 A	1 - 2 1
Y	JP 2012-1397 A (積水化学工業株式会社) 2012.01.05, 特許請求の 範囲、[0003][0026]実施例 (ファミリーなし)	1 - 6, 9 - 2 1
Y	WO 2013/031629 A1 (阪本薬品工業株式会社) 2013.03.07, 請求の範 囲、[0002][0013][0017][0018] (ファミリーなし)	1 - 2 1

☒ 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

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 2011-144084 A (積水化学工業株式会社) 2011.07.28, 特許請求の範囲、[0003][0022]実施例 (ファミリーなし)	1 - 6, 9 - 2 1
Y	JP 5-4841 A (積水化学工業株式会社) 1993.01.14, 特許請求の範囲、[0007][0023][0025] (ファミリーなし)	1 - 2 1
Y	JP 2001-220184 A (積水化学工業株式会社) 2001.08.14, 特許請求の範囲、[0014][0037] (ファミリーなし)	1 - 2 1
Y	JP 9-506377 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1997.06.24, 4 頁 & US 5770654 A & EP 737225 A1 & WO 1995/010561 A1	1 2 - 1 7