



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 <sup>4</sup>  C03C 27/12, C09J 3/14 B32B 17/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号  WO 87/ 02977</p> <p>(43) 国際公開日  1987年5月21日 (21.05.87)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00569 (22) 国際出願日 1986年11月8日(08. 11. 86) (31) 優先権主張番号 特願昭60-248983 特願昭61-113539 特願昭61-113540 (32) 優先日 1985年11月8日(08. 11. 85) 1986年5月20日(20. 05. 86) 1986年5月20日(20. 05. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)(JP/JP) 〒105 東京都港区芝大門二丁目10番12号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐紺悠一 (SAKON, Yuichi)(JP/JP) 〒158 東京都世田谷区玉川4-19-14 昭和電工社宅104 Tokyo, (JP) 青木昭二 (AOKI, Shoji)(JP/JP) 〒274 千葉県船橋市田喜野井4-29-5-402 Chiba, (JP) 大谷武次 (OTANI, Take-tsugu)(JP/JP) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区入江1-16-1 SDK社宅125号 Kanagawa, (JP)</p>		<p>古出雅士 (KOIDE, Masashi)(JP/JP) 〒236 神奈川県横浜市金沢区西柴208-8 Kanagawa, (JP) 前田正彦 (MAEDA, Masahiko)(JP/JP) 〒156 東京都世田谷区松原1-23-6 Tokyo, (JP) 茂木義博 (MOTEKI, Yoshihiro)(JP/JP) 〒870-01 大分県大分市大字猪野1317番地の6 Oita, (JP) 岩下敏行 (IWASHITA, Toshiyuki)(JP/JP) 〒870-01 大分県大分市大字西明野37番地 昭和電工社宅S4-109号 Oita, (JP) (74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外(AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: SAFETY-GLASS INTERLAYER</p>		
<p>(54) 発明の名称 合わせガラス用中間膜</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A safety-glass interlayer which comprises a mixture of at least two crosslinked or uncrosslinked ethylenic copolymers. This interlayer has excellent water resistance, penetration resistance, adhesion workability, and good transparency.</p>		
<p>(57) 要約</p>		
<p>未架橋又は架橋された少なくとも二種のエチレン系共重合体の混合物の肉薄物からなる合わせガラス用中間膜で、この合わせガラス用中間膜は、耐水性、耐貫通性および接着加工作業性にすぐれているばかりでなく、透明性も良好である。</p>		

(57) 要約

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

## 明 細 書

合わせガラス用中間膜技術分野

本発明は未架橋または架橋された少なくとも二種のエチレン系共重合体の混合物の肉薄物からなる合わせガラス用中間膜に関する。この合わせガラス用中間膜は、耐水性、耐貫通性および接着加工作業性にすぐれているばかりでなく、透明性も良好である。

背景技術

自動車などの車輛、建築材料、船舶さらに衝撃作用をとまなう設備などに使われている合わせガラスは、軽量化、防振性向上、安全性向上などの目的で、二枚のガラス板の間に熱可塑性樹脂（たとえば、ブチラール樹脂）を中間層として介在させた後、加熱・圧着させて得られる合わせガラスが用いられるようになっている。しかしながら、従来的一般に用いられているブチラール樹脂中間膜、セルローズ系樹脂中間膜などでは、耐水性に劣るために端末から水が浸入し、剥離してしまう。

また、ブチラール樹脂 100重量部に可塑剤を25～40重量部を加えることによって柔軟性を付与し、かつ耐衝撃性を改良しているものが提案されている（例えば、特開昭47-12743号公報参照）。しかし、この可塑化ブチラール樹脂膜は膜表面の粘着性が強いためにブロッキング防止の目的で膜表面に重碳酸ソーダなどの粉末を散布させているが、このために接着加工をする際に作業性が劣るという欠点を有している。

更に、これらのブチラール樹脂、セルローズ系樹脂の中間膜のほかにもエチレン系の共重合体として種々提案されてい

る。その代表例として、エチレン-酢酸ビニル共重合体（特開昭49-28610号公報）、エチレン-メチルメタクリレート共重合体（特開昭48-79817号公報）、エチレン-アクリル酸共重合体（特開昭47-7396号公報）、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物（特開昭49-100105号公報）、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩（特開昭50-25642号公報）およびエチレン-メタクリル酸共重合体（特開昭49-59115号公報）の中間膜があるが、かかる合わせガラスはその透明性、接着性および耐貫通性の点で満足すべきものではなかった。

更にまた、架橋性エチレン系共重合体組成物の未架橋中間膜を使用し、ガラスと貼り合わせ中または貼り合わせた後、架橋させ、耐貫通性を改良する方法も提案されているが、（特開昭58-60645号公報、同58-79848号公報）この方法では中間膜が未架橋状態であるため、接着加工作業性に劣るという欠点を有している。

#### 発明の開示

従って、本発明は前記した従来技術の欠点（問題点）を排除し、簡易な方法によってガラス板と介在する熱可塑性樹脂層との接着性が優れているばかりでなく、耐水性および耐貫通性が良好であり、しかも接着加工作業性および透明性に優れてた合わせガラス用中間膜を得ることを目的とする。

本発明に従えば、前記問題点は、未架橋または、「沸騰トルエンによる3時間抽出処理された後の抽出残渣」（以下「抽出残渣」と云う）が15～90重量%である架橋エチレン系共重合体の混合物の加熱処理された肉薄物であり、これらのエチレン系共重合体の混合物が下記各成分の任意の組合せである合わせガラス用中間膜によって解決することができる。

(A) エチレンの共重合割合は50～99.98モル%であり、  
「炭素数が3～30個の不飽和モノカルボン酸又は炭素数が4～30個の不飽和ジカルボン酸、その無水物および/もしくはそのハーフエステル」〔以下「コモノマー成分(1)」と云う〕の共重合割合は0.01～20モル%であり、かつ「炭素数が多くとも30個の不飽和カルボン酸エステルおよび/または炭素数が多くとも30個のビニルエステル」〔以下「コモノマー成分(2)」と云う〕の共重合割合は多くとも30モル%であるか、あるいはこれらの共重合体のうち、ジカルボン酸基および/またはジカルボン酸の無水物基を有する共重合体をアルコールによってこれらの基をハーフエステル化させてなる変性物〔以下「エチレン系共重合体(A)」と云う〕

(B1) エチレンの共重合割合が50～99.98モル%であり、  
「エポキシ基を有し、かつ多くとも一個の二重結合を有する炭素数が6～30個であるエポキシ系化合物」〔以下「コモノマー成分(3)」と云う〕の共重合割合が0.02～20モル%であり、かつコモノマー成分(2)の共重合割合が多くとも30モル%であるエチレン系共重合体〔以下「エチレン系共重合体(B1)」と云う〕

(B2) エチレンの共重合割合が50～99.98モル%であり、  
「ヒドロキシル基および/またはアミノ基を有し、かつ多くとも一個の二重結合を有する炭素数が多くとも30個のモノマー」〔以下「コモノマー成分(4)」と云う〕の共重合割合が0.02～20モル%であり、さらにコモノマー成分(2)の共重合割合が多くとも30モル%であるエチレン系共重合体〔以下「エチレン系共重合体(B2)」と云う〕。

(C) 「ジベンジリデンソルビトールまたは置換ジベンジリデンソルビトール」〔以下「ジベンジリデンソルビトール系

化合物」と云う) からなり、これらのエチレン系共重合体の合計量中に占めるエチレン系共重合体 (A) の混合割合は 1~99重量%であり、いずれのエチレン系共重合体のエチレン単位の共重合体は 50~99.98 モル%であり、かつこれらのエチレン系共重合体の合計量 100重量部に対するジベンジリデンソルビトール系化合物の混合割合は多くとも 5.0 重量部である。

(D) カルボン酸エステル系可塑剤の混合割合は、前記エチレン系共重合体の合計量 100重量部に対し多くとも 30重量部である。

#### 発明を実施するための好ましい形態

以下、本発明を具体的に説明する。

#### エチレン系共重合体 (A)

本発明において使われるエチレン系共重合体 (A) はエチレン、コモノマー成分(1)およびコモノマー成分(2)との共重合体である。この共重合体のコモノマー成分(1)は炭素数が 3~30個の不飽和モノカルボン酸ならびに炭素数が 4~30個(好ましくは、4~20個)の不飽和ジカルボン酸、その無水物およびそのハーフエステルである。

本発明に用いることの出来る不飽和モノカルボン酸の炭素数は 3~30個であり、とりわけ 3~20個のものが望ましい。代表例としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、モノアルキルマレート、モノアルキルフマレートなどがあげられる。

該不飽和ジカルボン酸の代表例としては、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、4-メチルシクロヘキサン-4-エン-1,2-カルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸およびビスクロ(2,2,1)-ヘプタ-5-エン-

2,3-ジカルボン酸、(3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ-シス-フタル酸)などがあげられる。

前記ハーフエステルはこれらの不飽和ジカルボン酸またはその無水物単位をアルコール変性によってハーフエステル単位にかえることによって得られるものである。

なお、本発明の多元共重合体のうち、エチレンと不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物またはこれらと後記のコモノマー成分(2)との共重合体を後記の溶液法または混練法でアルコールを使って変性することもできる。

溶液法は有機溶媒中で触媒(たとえば、第三級アミン)の存在下でまたは不存在下(不存在下は反応が遅い)で使われるアルコールの還流温度で2分ないし5時間、望ましくは2分ないし2時間、更に好適には15分ないし1時間反応させる方法である。

一方、混練法はエチレン系共重合体 100重量部に対して通常0.01~1.0重量部、好ましくは、0.05~0.5重量部の第三級アミンおよび該共重合体中のジカルボン酸単位に対して一般には0.1~3.0倍モル、望ましくは、1.0~2.0倍モルの不飽和アルコールをエチレン系多元共重合体の融点以上であるが、用いられるアルコールの沸点以下において、通常ゴムおよび合成樹脂の分野において使われているバンバリーミキサー、押出機などの混練機を使用して数分ないし数十分、望ましくは、10分ないし30分混練させながら反応する方法である。

前記した不飽和ジカルボン酸またはその無水物の場合でも、少なくともエチレンと不飽和ジカルボン酸またはその無水物との共重合体の場合でも、アルコールによる変性において使用される飽和アルコールは炭素数は1~12の直鎖状または分

岐鎖状の飽和アルコールであるのが好ましく、代表的にはメチルアルコール、エチルアルコール、一級ブチルアルコールがあげられる。アルコールによる変性の場合、ーフエステル化率は、いずれも 0.5~100 % であり、10.0~100 % が望ましい。

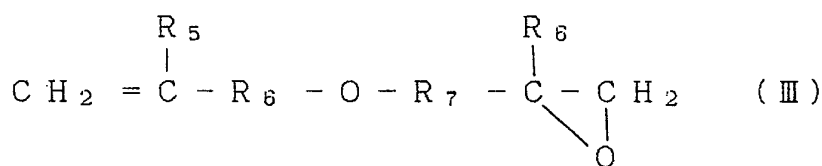
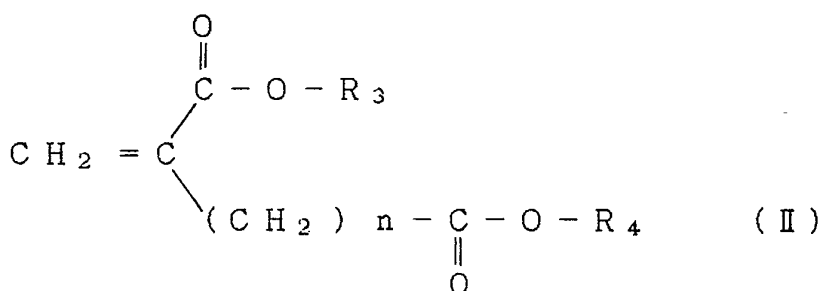
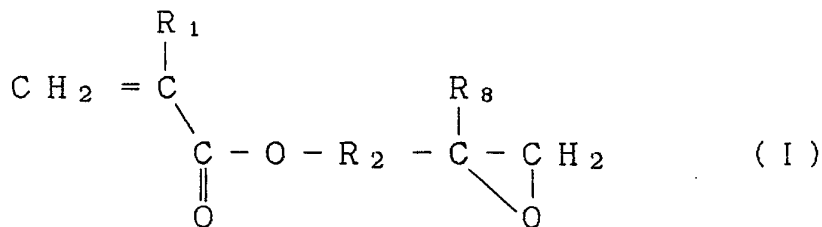
また、モノマー成分(2)は炭素数が多くとも30、好ましくは、20以下の不飽和カルボン酸エステルおよび炭素数が多くとも30個（好ましくは、多くとも20個）のビニルエステルである。かかるモノマー成分(2)としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびフマル酸ジエチルのごとき不飽和カルボン酸エステルならびに酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニルのごときビニルエステルがあげられる。

前記、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートの炭素数は通常多くとも20個であり、また、アルキル基の炭素数が1~8個（好適には、1~4個）のものが好ましく、さらにアルコキシ基の炭素数が1~8個（好適には、1~4個）のものが望ましい。更に好ましいアルコキシアルキル（メタ）アクリレートの代表例としては、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、およびブトキシエチルアクリレートがあげられる。

#### エチレン系共重合体 (B1)

本発明において用いられるエチレン系共重合体 (B1) はエチレンおよびモノマー成分(3)またはこれらと前記モノマー成分(2)との共重合体である。この共重合体のモノマー成分(3)はエポキシ基を有し、かつ少なくとも一個の二重結合を有する炭素数が6~30のエポキシ系化合物である。このエポキシ系化合物の代表例としては、一般式が下式〔(I)式な

いし (Ⅲ) 式) で示されるものがあげられる。



(これらの式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_5$  および  $\text{R}_8$  は同一でも異種でもよく、水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_6$  および  $\text{R}_7$  は同一でも異種でもよく、炭素数が 1~12 の直鎖または分岐のアルキレン基であり、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  はメチル基または少なくとも一方が末端にグリシジル基 (エポキシ基) を含む炭素数が 2~12 の直鎖もしくは分岐のアルキル基であるが、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  のうちいずれかはグリシジル基を含むアルキル基であり、かつ  $n$  は 0 または 1 である。)

前記 (I) ~ (III) 式で示されるモノマーの代表例としては、ブテンカルボン酸モノグリシジルエステル、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、 $\alpha$ -メチルグ

リジシルアクリレート、 $\alpha$ -メチルグリシジルメタアクリレート、イタコン酸グリシジルエステル、7,8-エポキシ-1-オクチルメタアクリレート、イタコン酸メチルグリシジルエステル、7,8-エポキシ-1-オクチルビニルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルおよびメタクリルグリシジルエーテルなどがあげられる。

#### エチレン系共重合体 (B2)

本発明において用いられるエチレン系共重合体 (B2) はエチレンおよびコモノマー成分(4)またはこれらと前記のコモノマー成分(2)との共重合体である。このコモノマー成分(4)はヒドロキシル基および/またはアミノ基を有し、かつ少なくとも一個の二重結合を有する炭素数が多くとも30のモノマーである。このコモノマー成分(4)の代表例としては、ヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数は通常1~25)、炭素数が3~25の $\alpha$ -アルケニルアルコールならびに炭素数が2~25の $\alpha$ -アミンおよび一級または二級のアミノアルキル(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数は通常1~25)などがあげられる。かかるモノマーの代表例としては、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、アリル(allyl)アルコール、アリル(allyl)アミンおよびアミノエチル(メタ)アクリレートがあげられる。

さらに、エチレンとビニルエステル(とりわけ、酢酸ビニル)との共重合体をけん化させることによって得られるけん化物も本発明においてエチレン系共重合体(B2)として使用することができる。

前記エチレン系共重合体 (A)、エチレン系共重合体 (B1) およびエチレン系共重合体 (B2) 中のそれぞれのエチレンの共重合割合は 50~ 99.98モル%であり、60~ 99.8モル%が好ましく、特に 65~ 99.0モル%が特に好適である。また、モノマー成分(1)、モノマー(3)およびモノマー(4)の共重合割合はそれらの合計量として 0.01~ 20モル%であり、0.1 ~ 20モル%がそれぞれ望ましく、0.1~ 15モル%が特に好適である。該共重合体中のモノマー成分(1)の共重合割合がそれらの合計量として 0.01モル%未満では、ガラスとの密着性がよくない。一方、20モル%を越えた共重合体を使用しても、本発明の特徴は発現するが、製造上および経済上好ましくない。さらに、モノマー成分(2)の共重合割合は多くとも 30モル%であり、0.1~ 30モル%が好ましく、特に 0.5~ 25モル%が好適である。モノマー成分(2)の共重合割合がそれらの合計量として 30モル%を越えた共重合体を用いると、該共重合体の軟化点が高くなり、流動性が損なわれるために望ましくないのみならず、経済上についても好ましくない。

これらのエチレン系共重合体は通常 500~ 3000kg / cm<sup>3</sup>の高圧下で、40~ 300℃の温度範囲で連鎖移動開始剤 (たとえば、酸素、有機過酸化物、アゾ化合物、ジアゾ化合物) の存在化でエチレン、モノマー成分(1)およびモノマー成分(2)またはエチレンおよびモノマー成分(3)もしくはモノマー成分(4)またはこれらとモノマー成分(2)を共重合させることによって得られる。この共重合のさいに連鎖移動剤として飽和または不飽和の炭化水素 (たとえば、エタン、プロパン、プロピレン) が用いられる。この連鎖移動剤のうち、極めて少量の不飽和の炭化水素が共重合する。

本発明のエチレン系共重合体のメルトフローインデックス

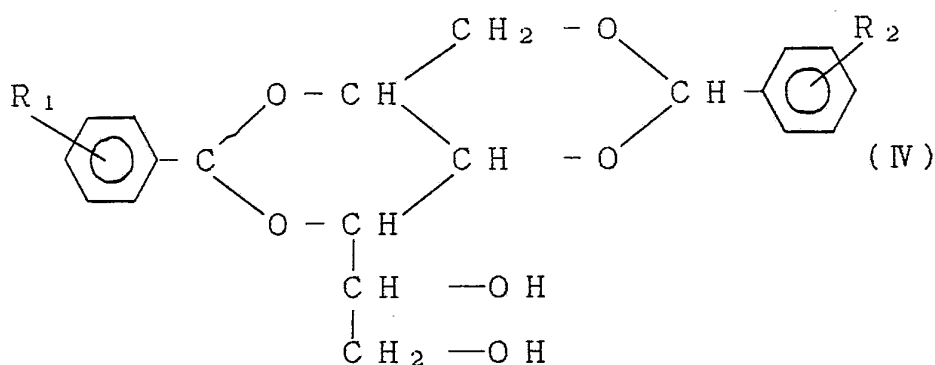
(JIS K7210 に従い、条件4で測定、以下「MFR」と云う) は一般には0.001 ~ 1000g / 10分であり、0.05 ~ 500g / 10分が好ましく、特に0.1 ~ 500g / 10分が好適である。MFRが0.01g / 10分未満のこれらのエチレン系共重合体を用いると、成形性が劣る傾向にあるので好ましくない。

これらのエチレン系共重合体の共重合による製造方法についてはよく知られている通りである。また、前記エチレン系共重合体(A)のうち加水分解および/アルコールによる変性によって製造する方法ならびにエチレン系共重合体(B2)のうちけん化方法によって製造する方法についてもよく知られている方法に従うことができる。

#### (D) ジベンジリデンソルビトール系化合物

また、本発明において用いられるジベンジリデンソルビトール系化合物は、その代表的なものとして一般式が下式

(IV) 式で示されるものがあげられる。



(IV) 式において、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は同一でも異種でもよく、水素原子、塩素原子または炭素数が1 ~ 8個(好ましくは、1 ~ 6個)のアルキル基からなる群からえらばれる。好ましいジベンジリデンソルビトール系化合物の代表例としては、ジベンジリデンソルビトールならびにモノまたはジメチルジベンジリデンソルビトール、エチルジベンジリデンソルビ

トール、プロピルジベンジリデンソルビトール、ブチルジベンジリデンソルビトール、ヘキシルジベンジリデンソルビトールおよびクロルジベンジリデンソルビトールがあげられる。また、 $R_1$  および  $R_2$  のいずれかがアルキル基であり、他の  $R_1$  および  $R_2$  が水素原子、塩素原子または他のアルキルであるジベンジリデンソルビトールも使用することができる。

該ジベンジリデンソルビトール系化合物を前記エチレン系多元共重合体に添加することにより、該多元共重合体の白化性が減少し、透明性が改良する。

#### (D) カルボン酸エステル系可塑剤

また、本発明において用いられるカルボン酸エステル系可塑剤は一般にプラスチックに使われているものが使用される。該可塑剤については、ラバーダイジェスト社編“便覧 ゴム・プラスチック配合薬品”（ラバーダイジェスト社、昭和49年発行）、第145頁ないし第191頁に種類、物性などが記載されている。

該カルボン酸エステル系可塑剤の代表例としては、フタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、クエン酸、オレイン酸、リシノール酸、ステアリン酸およびラウリン酸のごときカルボン酸と炭素数が2～40個のアルコールとのエステルがあげられる。これらの可塑剤の代表例としては、ジ（イソ）ブチル・フタレート、ジヘキシル・フタレート、ジイソデシル・フタレート、ブチル・オクチル・フタレート・ジ-2-オクチル・フタレート、オクチル・デシル・フタレート、ブチル・フタリル・ブチル・グリコレート、ジ-（2-エチルヘキシル）アジペート、オクチル・デシル・アジペート、ベンジクオクチル・アジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）アゼレート、

ジイソオクチル・アゼレート、ジ（イソ）オクチル・セバケート、ジ（2-エチルヘキシル）マレート、ジノニル・マレート、ジ（2-エチルヘキシル）フマレート-トリ（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリイソデシル・トリメリテート、トリイソオクチル・トリメリテート、トリ-n-ブチル・シトレート、アセチル・トリ（2-エチルヘキシル）シトレート、メトキシ・エチル・オレート、テトラヒドロ・フルフリル・オレート、ブチル・アセチル・リシノレート、グリセリル・モノリシノレート、グリセリル・モノステアレート、ジエチレングリコール・ジステアレートがあげられる。さらに、ブチル・ココナット・アルキル・フタレート、植物油脂肪酸のエステル、ポリエチレングリコール・ジ（2-エチルヘキソエート）も使用することができる。

### 混合物の製造

#### (1) 混合割合

本発明に従った二成分系混合物を製造するに際しては、得られる混合物中のエチレン系共重合体（A）、エチレン系共重合体（B1）又はエチレン系共重合体（B2）の合計量（総和）に占めるエチレン系共重合体（A）の混合割合1～99重量%（すなわち、エチレン系共重合体（B1）又はエチレン系共重合体（B2）の混合割合99～1重量%）であり、5～95重量%が望ましく、とりわけ10～90重量%が好適である。エチレン系共重合体（A）とエチレン系共重合体（B1）又はエチレン系共重合体（B2）の合計量中に占めるエチレン系共重合体

（A）の混合割合が1重量%未満でも、99重量%を越える場合でも、混合物を後記の方法で架橋させる際に架橋が不充分であり、たとえば後記のガラス板との接着性がよくないばかりでなく、耐熱性もよくない。

本発明に従った三成分系以上の混合物を製造するに際しては、得られる混合物中のエチレン系共重合体（A）、エチレン系共重合体（B1）およびエチレン系共重合体（B2）の合計量（総和）に占めるエチレン系共重合体（A）の混合割合40～99重量%〔すなわち、エチレン系共重合体（B1）およびエチレン系共重合体（B2）の混合割合は合計量として60～1重量%〕であり、50～98重量%が望ましく、とりわけ55～95重量%が好適である。

エチレン系共重合体（A）とエチレン系共重合体（B1）およびエチレン系共重合体（B2）の合計量中に占めるエチレン系共重合体（A）の混合割合が40重量%未満でも、99重量%を越える場合でも、混合物を後記の方法で架橋させるさいに架橋が不十分であり、たとえば後記のガラス板との接着性がよくないのみならず、耐熱性および耐貫通性および透明性もよくなる傾向にある。

さらに、エチレン系共重合体（B1）およびエチレン系共重合体（B2）の合計量中に占めるエチレン系共重合体（B1）の混合割合は1～99重量%であり、3～97重量%が好ましく、特に5～95重量%が好適である。これらのエチレン系共重合体中に占めるエチレン系共重合体（B1）の混合割合が1重量%未満では、後記の架橋時に発泡を生じる。一方、99重量%を越えるならば、架橋速度が遅いために望ましくない。

さらに、エチレン系共重合体（A）、エチレン系共重合体（B1）及び／又は（B2）の合計量100重量部に対するジベンジリデンソルビトール系化合物の混合割合は多くとも5.0重量部であり、0.01～5.0重量部が好ましく、とりわけ0.05～5.0重量部が好適である。100重量部のエチレン系共重合体の合計量に対するジベンジリデンソルビトール系化合物を5.0

重量部を越えて添加したとしても、さらに透明性の向上がみられず、コスト的にも不利である。

前記エチレン系多元共重合体 100重量部に対するカルボン酸エステル系可塑剤の混合割合は多くとも30重量部であり、

1.0~25重量部が望ましく、とりわけ 2.0~20重量部が好適である。100重量部の前記エチレン系共重合体の合計量に対するカルボン酸エステル系可塑剤の混合割合を30重量部を越えて添加したとしても、さらに効果の向上がみられず、ブリードおよび樹脂物性の低下、中間膜相互の粘着などの弊害があらわれる。

## (2) 混合方法

この混合物を製造するにはこれらのエチレン系共重合体などを均一に混合させればよい。混合方法としてはオレフィン系重合体の分野において一般に行なわれているヘンシェルミキサー、タンブラーのごとき混合機を使ってドライブレンドしてもよく、バンバリー、押出機およびロールミルのごとき混練機を用いて熔融混練させる方法があげられる。このさい、あらかじめドライブレンドし、得られる混合物を熔融混練させることによってより均一な混合物を得ることができる。熔融混練するさい、エチレン系共重合体(A)とエチレン系共重合体(B1)および/またはエチレン系共重合体(B2)とが実質に架橋反応しないことが必要である(かりに架橋すると、得られる混合物を後記のように成形加工するさいに成形性が悪くなるばかりでなく、目的とする成形物の形状や成形物を架橋する場合に耐熱性を低下させるなどの原因となるために好ましくない)。このことから、熔融混練する温度は使われるエチレン系共重合体の種類および粘度にもよるが、室温(20℃)ないし150℃が望ましく、140℃以下が特に好適で

ある。

この「実質的に架橋しない」の目安として、「沸騰トルエン中で3時間抽出処理した後、径が0.1ミクロン以上である残渣」（以下「抽出残渣」と云う）が一般には15重量%以下であることが好ましく、10重量%以下が好適であり、5重量%以下が最適である。

この混合物を製造するにあたり、オレフィン系重合体の分野において一般に使われている酸素、光（紫外線）および熱に対する安定剤、帯電防止剤、滑剤、顔料（着色剤）、加工性改良剤ならびに粘着性改良性のごとき添加剤を本発明の架橋物が有する特性（物性）をそこなわない範囲で添加してもよい。さらに、第一級ないし第三級モノアミン、p-トルエンスルホン酸および第四級アンモニウム塩のごとき架橋促進剤を添加させることによって前記のごとくエチレン系共重合体（A）とエチレン系共重合体（B1）およびエチレン系共重合体（B2）との架橋を一層完結させることができる。添加量はこれらの樹脂100重量部に対して通常多くとも5.0重量部、好適には0.01～3.0重量部である。

#### 肉薄物（未架橋中間膜）の製造

本発明の肉薄物をフィルム状またはシート状として利用する場合、熱可塑性樹脂の分野において一般に用いられているT-ダイフィルム、インフレーション法およびカレンダー法による押出機またはロールを使ってフィルム状ないしシート状に押出させることによって肉薄物を得ることができる。このさい、押出温度は250℃以下である。かりに、250℃を越えて押出すると、エチレン系共重合体（A）とエチレン系共重合体（B1）および／またはエチレン系共重合体（B2）の一部が架橋し、ゲル状物の小塊が発生することによって均一状の

押出成形物が得られない。これらのことから、押出温度は架橋促進剤を添加（配合）する場合でも添加しない場合でも前記の熔融混練の場合と同じ温度範囲である。

以上のいずれの場合でも、肉薄物を製造した後、肉薄物間または肉薄物と引取ロールなどとの接着を防止するために水冷ロールまたは水槽中に急冷させることによって透明性の良好な肉薄物が得られる。このようにして得られる肉薄物の厚さは一般には5ミクロン～2mmであり、5ミクロン～1.5mmが望ましく、とりわけ10ミクロン～1.0mmが好適である。

この肉薄物（未架橋中間膜）はガラスと貼り合わせをするさいのガス抜きおよびシートのブロッキングを防止させる目的でシボロールを通し、表面にシボを付与させてもよい。また、ガラスと貼り合わせる前に後記のごとく架橋し、後にガラス板と貼り合わせを行なってもよい。

#### 架橋中間膜の製造

前記の未架橋の中間膜（肉薄物）を加熱処理させることによってエチレン系共重合体（A）のコモノマー成分(1)とエチレン系共重合体（B1）のコモノマー成分(3)及び／又はエチレン系共重合体（B2）のコモノマー成分(4)とが架橋反応（縮合反応）が起り、強度が向上し、耐熱水性、耐貫通性および透明性が著しく向上した合わせガラス用中間膜が得られる。肉薄物の加熱処理はロール加熱方法、ベルト加熱、オープン加熱の方法のいずれでもよい。加熱は電熱、蒸気、赤外線ヒーター、誘導加熱方式のいずれでもよい。架橋は110～380℃の温度範囲で10秒～40分位加熱させ、前記の抽出残渣が15～90重量%にあるように処理させる。抽出残渣が15重量%未満では、肉薄物（中間膜）の強度が向上せず、耐貫通性が改良されないのみならず、耐熱水性、透明性および中間膜の互着

などもよくなる傾向にある。一方、90重量%を越えると、逆に肉薄物の強度が低下するばかりでなく、耐貫通性も低下し、しかもガラスとの接着性もよくなる傾向にある。

本発明において使用されるガラス板は中間膜との接着性をより効果的にするために、必要に応じてあらかじめ洗浄・脱脂を施してもよい。また、表面層に凹凸をつけて接着面積を物理的に増加させ、アンカー効果を期待することもできる。さらに、プライマーを使うことができる。ガラス板の厚さは通常 0.5mmないし30mmであり 0.5mmないし25mmが望ましく、とりわけ1mmないし20mmが好適である。

このガラス板のガラス種類としては、普通ガラス、ミガキ板ガラス、フロート板ガラス、ソーダ石灰ガラス、硼珪酸ガラス、鉛ガラス、石英ガラス、磷酸ガラス、強化ガラスなどの市販のガラス板があげられる。これらのガラスは工業的に製造されて多方面にわたって利用されているものであり、製造方法、組成、種々の物性はよく知られているものである。本発明において用いられるガラス板のガラスの種類および厚さは必ずしも同一である必要はなく、異なった種類、厚さを組合わせて使用することができる。

本発明の合わせガラスを製造するにあたり、その製造方法として前記のガラス板および前記の未架橋の中間膜を貼り合わせる方法および一部架橋の中間膜を貼り合わせる方法がある。

前者の方法において使用されるエチレン系共重合体(A)、エチレン系共重合体(B1)および/またはエチレン系共重合体(B2)の混合物の中間膜は架橋がほとんど進行していない(前記抽出残渣が一般には15重量%以下、好ましくは10重量%以下、好適には5重量%以下)のために通常のオレフィン

系重合体の中間膜（フィルム、シート）と同一の挙動を示す。

したがって、この中間膜と前記のガラス板とを後記の加熱・加圧処理させることによってエチレン系共重合体（A）のコモノマー成分（1）とエチレン系共重合体（B1）のコモノマー成分（3）およびエチレン系共重合体（B2）のコモノマー（4）とが架橋反応（縮合反応）が起り、接着性および透明性が著しく高いのみならず、該中間膜の耐貫通性および耐熱性も著しく向上した本発明の合わせガラスが得られる。

中間層に前記混合物の架橋物を積層させることによって本発明の合わせガラスを得ることができる。その製造方法は未架橋の前記混合物または中間膜を一般に熱硬化熱可塑性樹脂の分野で行なわれているプレス成形法、スタンピング成形法、ディッピング法、注入法、ロール法、真空バッグ法、低圧トランスファ法などがあげられる。最も通常的な方法としては、未架橋の前記中間膜を二枚のガラス板の間に挟み、プレス成形法によって後記の加熱・加圧処理条件で接着および架橋を同時に行なう方法である。貼合わせは一段で接着を行なう方法または二段方法が採用される。一段で接着を行なう方法は後記の第一段の仮接着を行なうことなく、直接に本接着および架橋を行なう方法である。

二段方法はまず未架橋の前記中間膜をガラス板の間に挟み、二本のゴムロールの間を通して圧着させる。また、真空バッグを用いる方法で実施させてもよい。この際の圧力は通常1～10kg/cm<sup>2</sup>である。つぎに、二段目の本接着を行なう。仮接着体を本接着させる方法としては電熱板プレス装置を使って加熱・加圧処理させる方法、オートクレーブを使用して真空引きまたは加圧し、加熱・加圧処理させる方法およびこれらの方法を組合わせる方法があり、接着および架橋を連続的に

行なう。加熱して接着および架橋する際の温度は、接着では一般には80～240℃の範囲であり、架橋は110～360℃の範囲である。接着の圧力は0.1～30kg/cm<sup>2</sup>である。一方、架橋処理は、温度が高い程、短時間で充分であるが、通常110～200℃では30秒ないし40分間、200～360℃では10秒ないし2分位が好ましい。重要な点はむしろ圧着ロール入口で前記混合物またはその中間膜をガラス板との間に空気を巻き込まないようにすることである。

本発明の合わせガラスを製造するにあたり、使われるガラス板は二枚以上であればよいが、ガラス板の間に前記中間膜の架橋物が介在することである。

#### 産業上の利用可能性

このようにして得られる合わせガラス用中間膜はガラスとの接着性がすぐれているのみならず、耐熱水性および耐貫通性も良好であり、しかも透明性がすぐれており、さらに接着加工作業性も良好である。

#### 実施例および比較例

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお、実施例および比較例において、使ったエチレン系共重合体を下記に示す。

##### (A) エチレン系共重合体 (A)

エチレン系共重合体 (A) として、MFRが2.5g/10分であるエチレン-無水マレイン酸-メチルメタクリレート三元共重合体〔無水マレイン酸の共重合割合0.5モル%、メチルメタクリレートの共重合割合7.2モル%、以下「(A-1)」と云う〕、MFRが3.2g/10分であるエチレン-フマル酸-メチルメタクリレート三元共重合体〔フマル酸の共重合割合

0.8モル%、メチルメタクリレートの共重合割合 6.8モル%、以下「(A-2)」と云う) および MFRが 4.3g/10分であるエチレン-マレイン酸メチル-halfエステル-メチルメタクリレート三元共重合体〔マレイン酸メチル-halfエステルの共重合割合 0.5モル%、メチルメタクリレートの共重合割合 7.2モル%、以下「(A-3)」と云う) を使った。

(B1) エチレン系共重合体 (B1)

また、エチレン系共重合体 (B1) として、MFRが 7.08/10分のエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル三元共重合体〔グリシジルメタクリレートの共重合割合 1.0モル%、酢酸ビニルの共重合割合 2.3モル%、以下「(B1-1)」と云う)、MFRが 12g/10分であるエチレン-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート三元共重合体〔グリシジルメタクリレートの共重合割合 0.5モル%、メチルメタクリレートの共重合割合 5.1モル%、以下「(B1-2)」と云う) および MFRが 7.1g/10分であるエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル三元共重合体〔グリシジルメタクリレートの共重合割合 0.01モル%、酢酸ビニルの共重合割合 2.3モル%、以下「(B1-3)」と云う) を用いた。

(B2) エチレン系共重合体 (B2)

さらに、エチレン系共重合体 (B2) として MFRが 9.4g/10分であるエチレン-ヒドロキシエチルメタクリレート-メチルメタクリレート三元共重合体〔ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合割合 0.2モル%、メチルメタクリレートの共重合割合 5.0モル%、以下「(B2-1)」と云う)、MFRが 18g/10分であるエチレン-ビニルアルコール-酢酸ビニル三元共重合体〔ビニルアルコールの共重合割合 10.2モル%、酢酸ビニルの共重合割合 4.9モル%、以下「(B2-2)」と

云う) MFRが 7.0g / 10分であるエチレン-アミノエチルメ  
タクリレート-メチルメタクリレート三元共重合体 (アミノ  
エチルメタクリレートの共重合割合 2.9モル%、メチルメタ  
クリレートの共重合割合 4.0モル%、以下「(B2-3)」と  
云う) および MFRが 8.7g / 10分であるエチレン-ヒドロキ  
シエチルメタクリレート-メチルメタクリレート三元共重合  
体 (ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合割合 0.01モル  
%、メチルメタクリレートの共重合割合 5.0モル%、以下  
「(B2-4)」と云う) を使用する。

#### 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2

エチレン系共重合体 (A) とエチレン系共重合体 (B1) ま  
たはエチレン系共重合体 (B2) との混合物として MFR が 300g  
/ 10分であるエチレン-アクリル酸共重合体 (密度 0.954g /  
cm<sup>3</sup>、アクリル酸共重合体割合 20重量%、以下「EAA」と云う)  
と酢酸ビニル共重合体割合が 28重量%であるエチレン-酢酸  
ビニル共重合体をけん化させることによって得られるけん化  
物 (けん化度 97.5%、M.I. 75g / 10分、密度 0.951g / cm<sup>3</sup>、以  
下「けん化物」と云う) とからなる混合物 (混合割合 50 : 50  
(重量比)、以下「混合物 (I)」と云う)、MFR が 200g /  
10分であるエチレン-メタクリル酸共重合体 (密度 0.950g /  
cm<sup>3</sup>、メタクリル酸共重合体割合 25重量%) と上記けん化度と  
の混合物 (混合割合 50 : 50 (重量比)、以下「混合物 (II)」  
と云う)、MFR が 212g / 10分であるエチレン-エチルアクリ  
レート-無水マレイン酸の三元共重合体 (エチルアクリレ  
ート共重合割合 30.7重量%、無水マレイン酸共重合割合 1.7重  
量%、以下「EAM」と云う) と MFR が 123g / 10分であるエチ  
レン-メチルメタクリレート-ヒドロキシメタクリレートの  
三元共重合体 (メチルメタクリレートの共重合割合 20.7重量

％、ヒドロキシルメタクリレートの共重合割合11.7重量％)との混合物(混合割合50:50(重量比)、以下「混合物(Ⅲ)」と云う)ならびにM.I.が105g/10分であるエチレン-メチルメタクリレート-無水マレイン酸の三元共重合体(メチルメタクリレートの共重合割合20.5重量％、無水マレイン酸の共重合割合3.1重量％)とエチレン-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレートの三元共重合体(メチルメタクリレートの共重合割合18.6重量％、グリシジルメタクリレートの共重合割合12.7重量％、以下「GMA」と云う)との混合物(混合割合30:70(重量比)、以下「混合物(Ⅳ)」と云う)を使用した。なお、これらの混合物はそれぞれの共重合体または三元共重合体をヘンシェルミキサーを使って5分間ドライブレンドさせることによって製造した。

前記のようにして得られた混合物(Ⅰ)ないし(Ⅳ)ならびにEAAおよびけん化物をそれぞれTダイを備えた押出機(径40mm、ダイス幅30cm、回転数85回転/分)を用いて第1表にシリンダー温度が示される条件で厚さが400ミクロンのシートを成形した。得られたシートの前記抽出残渣の測定を行なった。いずれの場合も0%であった。

第 1 表

例番号	混合物などの 種類	シリンダー ダイス温度		
		温度 (°C)		(D)
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	(°C)
実施例 1	混合物 (I)	120	120	125
" 2	混合物 (II)	110	115	120
" 3	混合物 (III)	115	120	"
" 4	混合物 (IV)	"	115	"
比較例 1	E A A	120	140	140
" 2	けん化物	"	"	"

#### 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1、2

あらかじめそれぞれの表面が脱脂された二枚のガラス板（厚さ 3 mm）の中間層に前記混合物（I）ないし（IV）または EAA もしくはけん化物のシート（厚さ 0.4mm）を挟み、180°C で 10kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の加圧下で 5 分間接着を行なった。得られた各積層物を 260°C の温度で 20kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の加圧下で 3 分間架橋処理を行い、合わせガラスを製造した。

得られた各合わせガラスを 80°C の温度でそれぞれのガラス間のせん断剥離強度を JIS K6850 にしたがって測定した。また、可視光線透過率を JIS R3212 にしたがって測定し、耐衝撃性試験を JIS R3212 にしたがって、9 m の高さから落下させ

## 24

て測定した。さらに、耐熱性試験を JIS R3212 にしたがって 65℃において測定した。それらの結果を第 2 表に示す。

なお、耐衝撃性試験は得られた結果を下記のように示す。

○：貫通せず

×：貫通

また、耐熱性試験は得られた結果を下記のように示す。

○：変化は認められない

×：縁の部分が剥離

第 2 表

例番号	せん断剥離 強度 (kg / cm <sup>2</sup> )	可視光線 透過率	耐衝撃 性試験	耐熱性 試験
実施例 1	100	95	○	○
" 2	90	95	○	○
" 3	105	95	○	○
" 4	120	95	○	○
比較例 1	1以下	92	×	×
" 2	13	92	×	×

実施例 5 ~ 9、比較例 3 ~ 8

第 3 表にそれぞれの混合割合が示されているエチレン系共重合体 (A)、エチレン系共重合体 (B1) およびエチレン系共重合体 (B2) をヘンシェルミキサーを使って 5 分間ドライ

ブレンドさせることによって製造した。

このようにして得られた各混合物をそれぞれTダイを備えた押出機（径40mm、ダイス幅30cm、回転数85回転/分）を用いてシリンダー温度が（C<sub>1</sub> 100℃、C<sub>2</sub> 130℃）およびダイス温度が130℃の条件で厚さが0.76mmのシートを成形した。得られたシートの前記抽出残渣の測定を行なった。いずれの場合も0%であった。

得られた各シートをオープン中でテフロンシート上で第3表に加熱温度および加熱時間で加熱処理を行なった。得られたシート（中間膜）の抽出残渣を第3表に示す。

〔応用例〕

あらかじめそれぞれの表面が脱脂された二枚のガラス板（厚さ2.5mm）の中間層に前記シート（厚さ0.76mm）を挟み、140℃で10kg/cm<sup>2</sup>（面圧）の加圧下で20分間接着を行なった。

得られた各合わせガラスをそれぞれのガラス間のせん断剥離強度をJIS K6850 にしたがって測定した。また、ヘーズ（曇価）をASTM D-1003 にしたがって測定し、耐貫通性試験をJIS R3212 にしたがって測定し、4mの高さから落下させて測定した。さらに、耐熱水性試験をJIS R3212 にしたがって測定した。各ガラス板のせん断剥離強度およびヘーズの結果を第3表に示す。

（以下余白）

第 3 表

実施例 または 比較例 番号	エチレン系共重合体 (A)		エチレン系共重合体 (B1)		エチレン系共重合体 (B2)		架橋度 トルエン 抽出残渣 (%)	加熱温度 (°C)	時 間 (分)	剝離強度 (kg/cmf)	ヘーズ (曇面) (%)
	種 類	組成割合 (重量%)	種 類	組成割合 (重量%)	種 類	組成割合 (重量%)					
実施例 5	(A-1)	80	(B1-1)	15	(B2-1)	5	64	200	5	50	1.0
" 6	"	"	(B1-2)	"	(B2-2)	"	48	"	"	46	0.8
" 7	(A-2)	"	(B1-1)	"	"	"	35	"	"	73	1.1
" 8	(A-3)	"	"	"	"	"	42	"	"	41	1.3
" 9	(A-1)	"	"	"	(B2-3)	"	51	"	"	58	1.0
比較例 3	(A-1)	80	(B1-2)	15	(B2-2)	5	98	280	40	20	1.1
" 4	"	"	"	"	"	"	6	140	5	70	4.3
" 5	"	99.8	(B1-1)	0.1	(B2-2)	0.1	13	200	"	80	1.0
" 6	"	80	(B1-3)	15	(B2-4)	5	10	"	"	64	1.0
" 7	"	"	(B1-1)	20	--	--	12	"	"	60	1.3
" 8	"	"	--	--	(B2-2)	20	45	"	"	40	1.4

なお、実施例5～9によって得られたシート（中間膜）を使用して製造した合わせガラス板の耐貫通性試験を行なったが、いずれも貫通しなかった。一方、比較例3～8によって得られたシートを使って製造した合わせガラスは、いずれも貫通した。また、実施例5～9によって得られたシートを用いて製造した合わせガラスの耐熱水性試験を行なったが、いずれも変化を認めることができなかった。これに対し、比較例3～8によって得られたシートを使用して製造した合わせガラスは、いずれも縁の部分が剥離した。

#### 実施例10～16、比較例9～14

第4表にそれぞれの混合割合が示されているエチレン系共重合体（A）、エチレン系共重合体（B1）、エチレン系共重合体（B2）および核剤としてジベンジリデンソルビトールをそれぞれ0.2重量部（ただし、比較例9～14では配合せず）をヘンシェルミキサーを使って5分間ドライブレンドさせることによって混合物を製造した。得られた各混合物を押出機を用いて樹脂温度が120℃において混練させながらペレット（混合物）を製造した。

このようにして得られた各混合物をそれぞれTダイを備えた押出機（径40mm、ダイス幅400mm、回転数85回転/分）を用いてシリンダー温度が（C<sub>1</sub> 100℃、C<sub>2</sub> 110℃、C<sub>3</sub> 130℃）およびダイス温度が120℃の条件で厚さが0.76mmのシートを成形した。得られたシートの前記抽出残渣の測定を行なった。いずれの場合も0%であった。

#### 〔応用例〕

あらかじめそれぞれの表面が脱脂された二枚のガラス板（厚さ2.5mm）の中間層に前記シート（厚さ0.76mm）を挟み、140℃で10kg/cm<sup>2</sup>（面圧）の加圧下で20分間接着を行なった。

得られた各積層物を 260℃ の温度で面圧が 20kg / cm<sup>2</sup> の加圧下で 3 分間架橋処理を行ない、合わせガラスを製造した。

得られた各合わせガラスをそれぞれのガラス間のせん断剥離強度を JIS K6850 にしたがって測定した。また、ヘーズ (曇価) を ASTM D-1003 にしたがって測定し、白化性は 60℃ の温度において 36 時間アニールさせた後、ヘーズを測定した。

また、耐貫通性試験を JIS R3212 にしたがって、4 m の高さから落下させて測定した。さらに、耐熱水性試験を JIS R3212 にしたがって測定した。各ガラス板のせん断剥離強度およびヘーズの結果を第 4 表に示す。

(以下余白)

第 4 表

例番号	エチレン系共重合体 (A)		エチレン系共重合体 (B1)		エチレン系共重合体 (B2)		架橋度 トルエン抽出 残渣 (%)	加熱温度 (°C)	時間 (分)	剝離強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	透明性 ヘーズ (曇面) (%)	白化性 60°C 36時間 アニール後 ヘーズ (%)
	種類	組成割合 (重量%)	種類	組成割合 (重量%)	種類	組成割合 (重量%)						
実施例10	(A-1)	80	(B1-1)	15	(B2-1)	5	64	200	5	50	0.4	0.4
"	"	"	(B1-2)	"	(B2-2)	"	48	"	"	46	0.3	0.4
"	(A-2)	"	(B1-1)	"	"	"	35	"	"	73	0.4	0.5
"	(A-3)	"	"	"	"	"	42	"	"	41	0.5	0.8
"	(A-1)	"	"	"	(B2-3)	"	51	"	"	58	0.4	0.4
"	"	"	"	20	"	"	20	"	"	60	0.3	0.4
"	"	"	"	"	(B2-2)	20	50	"	"	40	0.4	0.5
比較例9	(A-1)	80	(B1-2)	15	(B2-2)	5	98	280	40	20	1.1	2.3
"	"	"	"	"	"	"	6	140	5	70	4.3	7.1
"	"	99.8	(B1-1)	0.1	"	0.1	13	200	"	80	1.0	4.0
"	"	80	(B1-3)	15	(B2-4)	5	10	"	"	64	1.0	4.7
"	"	"	(B1-1)	20	"	"	12	"	"	60	1.3	5.1
"	"	"	"	"	(B2-2)	20	45	"	"	40	1.4	4.9

なお、実施例10～16によって得られたシート（中間膜）を使用して製造した合わせガラス板の耐貫通性試験を行なったが、いずれも貫通しなかった。一方、比較例9～14によって得られたシートを使って製造した合わせガラスは、いずれも貫通した。また、実施例10～16によって得られたシートを用いて製造した合わせガラスの耐熱水性試験を行なったが、いずれも変化を認めることができなかった。これに対し、比較例9～14によって得られたシートを使用して製造した合わせガラスは、いずれも縁の部分が剥離した。

#### 実施例17～20

第5表に組成割合が示されているエチレン系共重合体として前記（A-1）、（B1-2）およびB2ならびに可塑剤として、ジオクチル・セパケート（以下「DOS」と云う）またはジオクチル・フタレート（以下「DOP」と云う）を実施例5と同様にあらかじめドライブレンドを行なった。得られた各混合物を実施例5と同様に押出物を使ってシートを製造した。各シートを実施例5と同様に合わせガラスを製造した。

得られた合わせガラスのヘーズ（曇価）、アニール後のヘーズおよび耐貫通性の測定を行なった。それらの結果を第5表にしめす。

第 5 表

実施例	エチレン系共重合体 (A)		エチレン系共重合体 (B1)		エチレン系共重合体 (B2)		可塑剤 添加量 (重量 部)	透明性 へーズ (曇面) (%)	白化性60℃ 36時間アニー ール後へー ズ (%)	耐貫通性 JISR3212 2.25kg× 4 m高
	種類	組成割合 (重量%)	種類	組成割合 (重量%)	種類	組成割合 (重量%)				
17	A-1	80	(B1-2)	20	B2	-	DOS 10	0.1	0.2	○
18	"	"	"	"	"	-	DOP 10	0.2	0.3	○
19	"	"	"	15	"	5	DOS 10	0.1	0.2	○
20	"	"	"	"	"	5	DOP 10	0.2	0.3	○

### 発明の効果

本発明の合わせガラス用中間膜はその製造工程も含めて下記のごとき効果を発揮する。

- (1) 中間膜（肉薄物）の耐熱性がすぐれているので高温においての剥離が起こらない。
- (2) 中間膜の含水量がほとんどないので、貼り合わせ工程において水分管理が容易であり、製造工程が簡易である。
- (3) 中間膜の耐水性がすぐれているため、高湿度下および水中における剥離が起こらない。
- (4) 中間膜の接着性がすぐれており、しかも合わせガラスの耐貫通性が良好である。
- (5) 透明性がすぐれている。

本発明の合わせガラス用中間膜は以上のごとき効果を発揮するために多方面にわたって利用することが可能である。代表的な用途として、自動車のフロントガラスなどのガラス、建築物の窓枠、船舶などのガラス、自動車以外の車輛などのガラス用中間膜があげられる。

請 求 の 範 囲

1. エチレン系共重合体の混合物が (A) エチレンの共重合割合が50~99.98 モル%であり、炭素数が3~30の不飽和モノカルボン酸または炭素数が4~30の不飽和ジカルボン酸、その無水物および/もしくはこれらをアルコール変性することによって得られるハーフエステルの共重合割合が0.01~20モル%であり、かつ炭素数が多くとも30の不飽和カルボン酸エステルおよび/または炭素数が多くとも30のビニルエステルの共重合割合が、多くとも30モル%であるエチレン系共重合体か、あるいはこれらの多元共重合体のうち、ジカルボン酸基および/またはジカルボン酸の無水物基を有する共重合体をアルコールによってこれらの基をハーフエステル化されてなる変性物1~99重量%並びに (B1) エチレンの共重合割合が50~99.98モル%であり、エポキシ基を有し、かつ少なくとも一個の二重結合を有する炭素数が6~30であるエポキシ系化合物の共重合割合が0.02~20モル%であり、かつ前記の不飽和カルボン酸エステルおよび/またはビニルエステルの共重合割合が多くとも30モル%であるエチレン系共重合体あるいは (B2) エチレンの共重量割合が50~99.98 モル%であり、ヒドロキシル基および/またはアミノ基を有し、かつ少なくとも一個のモノマーの共重合割合が0.02~20モル%であり、さらに前記の不飽和カルボン酸エステルおよび/またはビニルエステルの共重合割合が多くとも30モル%であるエチレン系共重合体99~1重量%であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

2. エチレン系共重合体の混合物が (A) エチレンの共重合体割合が50~99.98 モル%であり、炭素数が3~30の不飽和モノカルボン酸または炭素数が4~30の不飽和ジカルボン酸、

## 3 4

その無水物および／もくしはこれらをアルコール変性することによって得られるハーフエステルの共重合割合が0.01～20モル％であり、かつ炭素数が多くとも30の不飽和カルボン酸エステルおよび／または炭素数が多くとも30のビニルエステルの共重合割合が、多くとも30モル％であるエチレン系共重合体か、あるいはこれらの多元共重合体のうち、ジカルボン酸基および／またはジカルボン酸の無水物基を有する共重合体をアルコールによってこれらの基をハーフエステル化されてなる変性物40～99重量％並びに（B1）エチレンの共重合割合が50～99.98モル％であり、エポキシ基を有し、かつ少なくとも一個の二重結合を有する炭素数が6～30であるエポキシ系化合物の共重合割合が0.02～20モル％であり、かつ前記の不飽和カルボン酸エステルおよび／またはビニルエステルの共重合割合が多くとも30モル％であるエチレン系共重合体並びに（B2）エチレンの共重量割合が50～99.98モル％であり、ヒドロキシル基および／またはアミノ基を有し、かつ少なくとも一個のモノマーの共重合割合が0.02～20モル％であり、さらに前記の不飽和カルボン酸エステルおよび／またはビニルエステルの共重合割合が多くとも30モル％であるエチレン系共重合体からなり、（B1）および（B2）の合計量中に占める（B1）の混合割合は1～99重量％であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

3. エチレン系共重合体混合物が更に（C）ジベンジリデンソルビトールまたは置換ジベンジリデンソルビトールからなり、かつこれらのエチレン系共重合体の合計量100重量部に対するジベンジリデンソルビトールおよび置換ジベンジリデンソルビトールの混合割合は多くとも5.0重量部であるエチレン系共重合体を含む請求の範囲第1項記載の中間膜。

4. エチレン系共重合体混合物が更に (C) ジベンジリデンソルビトールまたは置換ジベンジリデンソルビトールからなり、前記エチレン系共重合体の合計量 100重量部に対するジベンジリデンソルビトールおよび置換ジベンジリデンソルビトールの混合割合は0.01~5.0 重量部であるエチレン系共重合体を含む請求の範囲第2項記載の中間膜。

5. エチレン系共重合体混合物が更に (D) カルボン酸エステル系可塑剤を前記エチレン系共重合体の合計量 100重量部に対し 1.0~30重量部を含む請求の範囲第1項又は第3項記載の中間膜。

6. エチレン系共重合体混合物が更に (D) カルボン酸エステル系可塑剤を前記エチレン系共重合体の合計量 100重量部に対し 1.0~30重量部を含む請求の範囲第2項又は第4項記載の中間膜。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP86/00569

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>1</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl <sup>4</sup> C03C27/12, C09J3/14, B32B17/04				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C03C27/12, C08L23/08, C09J3/14, B32B17/04			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>				
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>				
Category <sup>a</sup>	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>		
A	JP, A, 48-79817 (Imperial Chemical Industries Limited) 26 October 1973 (26. 10. 73) & FR, A, 2168354 & AU, A, 5095573 & US, A, 3952135	1, 2		
A	JP, A, 50-25642 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 18 March 1975 (18. 03. 75) (Family: none)	1, 2		
A	JP, A, 56-149356 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 19 November 1981 (19. 11. 81) & EP, A, 39749 & CA, A, 1145238	1		
A	JP, A, 59-78958 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.) 8 May 1984 (08. 05. 84) (Family: none)	3, 4		
<p><sup>15</sup> * Special categories of cited documents:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>			
February 2, 1987 (02. 02. 87)	February 9, 1987 (09. 02. 87)			
International Searching Authority <sup>1</sup>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>			
Japanese Patent Office				

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	JP, A, 58-79848 (Bridgestone Tire Co., Ltd.) 13 May 1983 (13. 05. 83) & EP, A, 76709 & US, A, 4511627	5, 6
A	JP, A, 60-192776 (Showa Denko Kabushiki Kaisha) 1 October 1985 (01. 10. 85) (Family: none)	1

V.  OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE<sup>10</sup>

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1.  Claim numbers....., because they relate to subject matter<sup>12</sup> not required to be searched by this Authority, namely:
2.  Claim numbers..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out<sup>13</sup>, specifically:


VI.  OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING<sup>11</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

## Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C03C27/12, C09J3/14, B32B17/04		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C03C27/12, C08L23/08, C09J3/14, B32B17/04	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 48-79817 (イムペリアル・ケミカル・イン ダストリス・リミテッド) 26. 10月. 1973 (26. 10. 73) & FR, A, 2168354 & AU, A, 5095573 & US, A, 3952135	1, 2
A	JP, A, 50-25642 (住友化学工業株式会社) 18. 3月. 1975 (18. 03. 75) (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, A, 56-149356 (住友化学工業株式会社) 19. 11月. 1981 (19. 11. 81) & EP, A, 39749 & CA, A, 1145238	1
A	JP, A, 59-78958 (横浜ゴム株式会社) 8. 5月. 1984 (08. 05. 84) (ファミリーなし)	3, 4
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 02. 02. 87	国際調査報告の発送日 09. 02. 87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 中 田 とし子	4G 8017 

第2ページから続く情報

( I 欄の続き )		
A	JP, A, 58-79848 (ブリヂストンタイヤ株式会社) 13. 5月. 1983 (13. 05. 83) & EP, A, 76709 & US, A, 4511627	5, 6
A	JP, A, 60-192776 (昭和電工株式会社) 1. 10月. 1985 (01. 10. 85) (ファミリーなし)	1

V.  一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI.  発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
3.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
4.  追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたため、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。