



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I848193 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：109144195 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : C08F210/02 (2006.01) C08F220/06 (2006.01)
C08F220/14 (2006.01) C08F220/18 (2006.01)
C08J5/18 (2006.01) B32B17/10 (2006.01)
C03C27/12 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/19 日本 2019-229595

(71)申請人：德商可樂麗歐洲有限公司 (德國) KURARAY EUROPE GMBH (DE)
德國

(72)發明人：城內智香 SHIROUCHI, TOMOKA (JP)；竹本憲太 TAKEMOTO, KENTA (JP)；新
村卓郎 NIIMURA, TAKURO (JP)；中原淳裕 NAKAHARA, ATSUHIRO (JP)；淺
沼芳聡 ASANUMA, YOSHIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN	102202984A	JP	2009-518464A
JP	6542492B1	US	2009/0151772A1
US	2017/0334173A1	US	2017/0374736A1
WO	2007/149082A1		

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 58 頁

(54)名稱
離聚物樹脂、樹脂薄片及層壓玻璃

(57)摘要

本發明有關離聚物樹脂，其包含(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)，前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10 莫耳%，前述離聚物樹脂中之由強酸及強鹼所成之鹽之含量為 1~400 mg/kg。



I848193

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

離聚物樹脂、樹脂薄片及層壓玻璃

【中文】

本發明有關離聚物樹脂，其包含(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)，前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%，前述離聚物樹脂中之由強酸及強鹼所成之鹽之含量為1~400 mg/kg。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

離聚物樹脂、樹脂薄片及層壓玻璃

【技術領域】

【0001】本專利申請案係針對日本國專利申請第2019-229595號(申請日：2019年12月19日)主張巴黎公約上之優先權，本文中藉由參考而將其全文併入本說明書中。

本發明有關離聚物樹脂、具有1層以上之包含該離聚物樹脂之層的樹脂薄片、由該樹脂薄片所成之層壓玻璃中間膜及具有該層壓玻璃中間膜之層壓玻璃。

【先前技術】

【0002】乙烯-不飽和羧酸共聚物之中和物的離聚物由於透明性及與玻璃之接著性優異，故已使用於層壓玻璃之中間膜(例如專利文獻1)。近幾年來，對於層壓玻璃之要求性能變高，對於離聚物樹脂亦要求不隨層壓玻璃之製作條件而能保持高的透明性、於高溫下仍維持高彈性率、不使層壓玻璃之強度降低，進而著色少且外觀優異。

【0003】專利文獻2中，記載丙烯酸共聚物之中和生成物的離聚物，其包含乙烯之共聚合單位、具有3~10個碳原子之第一 α,β -不飽和羧酸之共聚合單位與具有3~10個碳原子之第二 α,β -不飽和羧酸之衍生物之共聚合單位。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]美國專利第6432522號說明書

[專利文獻2]日本特表2017-519083號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】專利文獻2中記載，該文獻中記載之離聚物與以往之離聚物比較，顯示提高之光學特性(濁度)。然而，根據本發明人等之檢討，得知專利文獻2中記載之離聚物於成形加工時容易熱分解，所得中間膜容易有黑色異物等之缺點。

【0006】因此，本發明之目的在於提供具有高透明性及高的耐熱分解性之離聚物樹脂。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明人等為了解決上述課題而積極檢討之結果，完成本發明。亦即本發明係提供以下之較佳形態。

【0008】[1] 一種離聚物樹脂，其包含

(甲基)丙烯酸單位(A)，

(甲基)丙烯酸中和物單位(B)，及

乙烯單位(C)，

前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成前

述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%，前述離聚物樹脂中之由強酸及強鹼所成之鹽之含量為1~400mg/kg。

[2] 如[1]之離聚物樹脂，其中前述離聚物樹脂進而包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)，前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%。

[3] 如[1]或[2]之離聚物樹脂，其中前述由強酸及強鹼所成之鹽係鹼金屬及/或鹼土類金屬之金屬鹽。

[4] 如[1]至[3]中任一項之離聚物樹脂，其中前述由強酸及強鹼所成之鹽係由選自由鈉離子及鉀離子所成之群之至少1種陽離子與選自由鹵離子、硝酸離子及硫酸離子所成之群之至少1種陰離子所成之鹽。

[5] 一種樹脂薄片，其具有1層以上之包含如[1]至[4]中任一項之離聚物樹脂之層。

[6] 一種層壓玻璃中間膜，係由如[5]之樹脂薄片而成。

[7] 一種層壓玻璃，其具有2片玻璃板與配置於該2片玻璃板之間之如[6]之層壓玻璃中間膜。

[發明效果]

【0009】依據本發明，可提供具有高透明性及高的耐熱分解性之離聚物樹脂。

【實施方式】**[離聚物樹脂]**

【0010】 本發明之離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)，前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%。

本說明書中，所謂「單位」意指「源自之構成單位」，例如(甲基)丙烯酸單位表示源自(甲基)丙烯酸之構成單位，(甲基)丙烯酸中和物單位表示源自(甲基)丙烯酸中和物之構成單位，乙烯單位表示源自乙烯之構成單位。且本說明書中，所謂「(甲基)丙烯酸」表示甲基丙烯酸或丙烯酸。

【0011】 前述合計含量若超過上述上限值，則難以抑制離聚物樹脂成形加工時之熔融黏度上升，藉此容易使離聚物樹脂之成形加工性降低。再者，前述合計含量若未達上述下限值，則離聚物樹脂之透明性容易降低，尤其是緩冷而促進離聚物樹脂之結晶化時之透明性(下文亦稱為緩冷時之透明性)容易降低。前述合計含量基於提高離聚物樹脂之透明性(尤其是緩冷時之透明性)及對玻璃等之基材之接著性之觀點，為6莫耳%以上，較佳為6.5莫耳%以上，更佳為7.0莫耳%以上，又更佳為7.5莫耳%以上，且基於容易提高成形加工性之觀點，為10莫耳%以下，較佳為9.9莫耳%以下，更佳為9.5莫耳%以下。

【0012】 前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，可

藉由離聚物樹脂之製造方法而調整。更具體而言，以乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物為原料，藉由包含使該共聚物之皂化反應步驟的方法製造離聚物樹脂時，乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中之(甲基)丙烯酸酯單位可利用藉由前述皂化反應及脫金屬反應而轉變為(甲基)丙烯酸單位(A)及(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之各反應的反應度(轉換比例)而調整。

【0013】

<(甲基)丙烯酸單位(A)>

作為構成(甲基)丙烯酸單位(A)之單體之例，舉例為丙烯酸、甲基丙烯酸，基於耐熱性及對基材之接著性之觀點，較佳為甲基丙烯酸。該等(甲基)丙烯酸單位可為單獨1種，亦可為2種之組合。

【0014】(甲基)丙烯酸單位(A)於離聚物樹脂中之含量，若為使前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%之範圍內，則未特別限定。本發明之一實施形態中，(甲基)丙烯酸單位(A)於離聚物樹脂中之含量，以構成離聚物樹脂之全部單體單位為基準，較佳為4.5莫耳%以上，更佳為5.0莫耳%以上，又更佳為5.5莫耳%以上，特佳為5.8莫耳%以上，且較佳為9.0莫耳%以下，更佳為8.5莫耳%以下，又更佳為8.0莫耳%以下，特佳為7.5莫耳%以下。單位(A)之前述含量若為上述下限值以上，則容易提高離聚物樹脂之透明性及對基材之接著性。且，若為上述上限值以下，容

易提高成形加工性。

【0015】

<(甲基)丙烯酸中和物單位(B)>

作為(甲基)丙烯酸中和物單位(B)，較佳為前述(甲基)丙烯酸單位(A)之中和物單位。又，(甲基)丙烯酸中和物係(甲基)丙烯酸之氫離子經金屬離子取代者。作為前述金屬離子之例，舉例為鋰、鈉、鉀等之1價金屬，鎂、鈣、鋅、鋁、鈦等之多價金屬之離子。此等金屬離子可為單獨1種，亦可為2種以上之組合。例如可為1種以上之1價金屬離子與1種以上之2價金屬離子之組合。

【0016】(甲基)丙烯酸中和物單位(B)於離聚物樹脂中之含量，若為使前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%之範圍內，則未特別限定。本發明之一實施形態中，(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，較佳為0.65莫耳%以上，更佳為1.0莫耳%以上，又更佳為1.5莫耳%以上，特佳為1.7莫耳%以上，且較佳為3.0莫耳%以下，更佳為2.7莫耳%以下，又更佳為2.6莫耳%以下，特佳為2.5莫耳%以下。單位(B)之含量若為上述下限值以上，則容易提高透明性及彈性模數，若為上述上限值以下，容易抑制成形加工時之熔融黏度上升。

【0017】前述單位(A)及前述單位(B)之各含量，於以乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物為原料，藉由包含該共聚物之

皂化反應步驟及脫金屬反應步驟的方法製造離聚物樹脂時，乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中之(甲基)丙烯酸酯單位可利用藉由前述皂化反應及脫金屬反應而轉變為(甲基)丙烯酸單位(A)及(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之各反應的反應度而調整。

【0018】

<乙烯單位(C)>

乙烯單位(C)之含量，以構成離聚物樹脂之全部單體單位為基準，基於容易提高離聚物樹脂之耐衝擊性之觀點，較佳為80莫耳%以上，更佳為85莫耳%以上，又更佳為88莫耳%以上，且基於容易提高離聚物樹脂之透明性(尤其是緩冷時之透明性)之觀點，較佳為94莫耳%以下，更佳為91莫耳%以下。乙烯單位(C)之含量若為上述下限值以上，則容易提高機械強度及成形加工性，且若為上述上限值以下，容易提高透明性。

【0019】

<(甲基)丙烯酸酯單位(D)>

本發明之離聚物樹脂除了(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)以外，基於容易獲得更高透明性之觀點，較佳進而包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)。

【0020】離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)時，前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之合計含量，基於容易提高透明性(尤其是緩冷時之透明性)之觀點，以構

成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，較佳為6~10莫耳%。亦即，本發明之較佳實施形態中，本發明之離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)、乙烯單位(C)及(甲基)丙烯酸酯單位(D)，前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%。離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)時，前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之合計含量若為上述上限值以下，則容易抑制離聚物樹脂之成形加工時之熔融黏度上升，藉此，容易提高離聚物樹脂之成形加工性。且，前述合計含量若為下限值以上，則容易提高離聚物樹脂之透明性，尤其是緩冷時之透明性。

離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)時，前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之前述合計含量，基於容易提高透明性(尤其是緩冷時之透明性)及對基材之接著性之觀點，為6莫耳%以上，較佳為6.5莫耳%以上，更佳為7.0莫耳%以上，又更佳為7.5莫耳%以上，且基於成形加工性之觀點，為10莫耳%以下，較佳9.9莫耳%以下，更佳為9.5莫耳%以下。

【0021】前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之合計含量可藉由離聚物樹脂之原料而調整。更具體而言，以乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物為原料，藉由包含使該共聚物之皂化反應步驟的方法製造離聚物樹脂時，可藉由離聚物樹脂之原料的乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物之(甲基)丙烯

酸酯改質量而調整。又，如美國專利第8399096號所記載般，以乙烯及(甲基)丙烯酸酯為原料，使該等聚合而製造離聚物樹脂時，可藉由共聚合之乙烯與(甲基)丙烯酸之比例而調整。

【0022】作為構成(甲基)丙烯酸酯單位(D)之單體之例舉例為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十五烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯等。

該等中，基於透明性或耐熱性之觀點，較佳之單體為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯，更佳之單體為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯，進而較佳之單體為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯，特佳為(甲基)丙烯酸甲酯。該等(甲基)丙烯酸

酯可為單獨1種，亦可為2種以上之組合。

【0023】離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)時，(甲基)丙烯酸酯單位(D)於離聚物樹脂中之含量並未特別限定。本發明一實施形態中，(甲基)丙烯酸酯單位(D)於離聚物樹脂中之含量，以構成離聚物樹脂之全部單體單位為基準，較佳超過0莫耳%，更佳為0.01莫耳%以上，又更佳為0.05莫耳%以上，特佳為0.08莫耳%以上，且較佳為1.0莫耳%以下，更佳為0.7莫耳%以下，又更佳為0.5莫耳%以下。單位(D)之含量若為上述下限值以上且為上述上限值以下，則容易提高離聚物樹脂之透明性。

【0024】離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)時之前述單位(D)之含量，可藉由以乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物為原料，藉由包含使該共聚物之皂化反應步驟及脫金屬反應步驟的方法製造離聚物樹脂時，可藉由轉換為(甲基)丙烯酸單位(A)之前述皂化反應之反應度而調整乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物中之(甲基)丙烯酸酯單位(D)。

【0025】

<其他單體單位>

本發明之離聚物樹脂亦可含有(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)及進而依情況含有之(甲基)丙烯酸酯單位(D)以外之其他單體單位。作為其他單體單位之例舉例為(甲基)丙烯酸單位(A)以外之羧酸單位(A2)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)以外之羧酸中和物單位(B2)等。

作為構成前述羧酸單位(A2)之單體之例，為依康酸、馬來酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯等，較佳為馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯。構成前述羧酸中和物單位(B2)之單體之例舉例為前述羧酸單位(A2)之中和物單位等。又，羧酸中和物係將羧酸之氫離子經金屬離子取代者。作為前述金屬離子，舉例為與上述(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之金屬離子同樣者，該金屬離子可為單獨1種，亦可為2種以上之組合。

該等其他單體單位可為單獨1種，亦可為2種以上之組合。

【0026】離聚物樹脂包含上述其他單體單位時，其合計含量，例如(A2)及(B2)之合計含量，只要於不損及本發明效果之範圍適當選擇即可，例如以構成離聚物樹脂之全部單體單位為基準，較佳為5莫耳%以下，更佳為3莫耳%以下，又更佳為1莫耳%以下，且較佳為0.01莫耳%以上，更佳為0.1莫耳%以上。

【0027】本發明之離聚物樹脂中之(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)及進而含有之(甲基)丙烯酸酯單位(D)及其他單體單位(例如單位(A2)及單位(B2))之各含量可首先與離聚物樹脂中之單體單位以熱分解氣體層析法鑑定，其次藉由核磁共振分光法(NMR)及元素分析而求出。更具體而言，可藉由實施例中記載之方法求出。又，亦可以上述分析方法及IR及/或拉曼分析之組合方法而求出。該等分析之前，離聚物樹脂以

外之成分較佳藉由再沉澱法或索氏(Soxhlet)萃取法預先去除。

【0028】

<由強酸及強鹼所成之鹽>

本發明之離聚物樹脂含有1~400mg/kg之由強酸及強鹼所成之鹽(以下亦僅稱鹽)。本發明人等發現離聚物樹脂含有1~400mg/kg之鹽時，可維持離聚物樹脂之高透明性(尤其是吸水時之透明性)並且可提高耐熱分解性。因此，本發明之離聚物樹脂可兼具高的透明性及高的耐熱分解性。藉由含有上述範圍內之鹽，而使本發明之離聚物樹脂之耐熱分解性優異之理由尚不明確，但認為係因為藉由鹽與離聚物樹脂中之(甲基)丙烯酸單位(A)之相互作用，可抑制離聚物樹脂中之(甲基)丙烯酸單位(A)因熱而脫離之故。

【0029】前述鹽之含量若超過上述上限值，則離聚物樹脂之透明性容易變低，且若未達上述下限值，則耐熱分解性降低，例如成形加工等之時離聚物樹脂容易熱分解。前述鹽之含量，基於易於提高耐熱分解性之觀點，為1mg/kg以上，較佳為3mg/kg以上，更佳為5mg/kg以上。且基於易於提高透明性(尤其是吸水時之透明性)之觀點，為400mg/kg以下，較佳為300mg/kg以下，更佳為200mg/kg以下。離聚物樹脂中之鹽含量可對應於如後述之於離聚物樹脂中含有鹽之方法而適當選擇。又，離聚物樹脂中之鹽含量可使用離子層析法測定，例如以實施例中記載

之方法測定。

【0030】作為由強酸及強鹼所成之鹽並未特別限定，舉例為例如由強酸及強鹼所成之鹼金屬及/或鹼土類金屬之金屬鹽。該等鹽可為單獨1種，亦可為2種以上之組合。作為鹼金屬鹽之例舉例為鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銣鹽、鉍鹽等。基於容易提高離聚物樹脂之耐熱分解性之觀點，較佳之鹼金屬鹽為鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽，更佳為鈉鹽、鉀鹽，又更佳為鈉鹽。作為鹼土類金屬鹽之例舉例為鈹鹽、鎂鹽、鈣鹽、鋇鹽、鋇鹽等。基於容易提高離聚物樹脂之耐熱分解性之觀點，較佳之鹼土類金屬鹽為鎂鹽、鈣鹽。

【0031】基於容易提高離聚物樹脂之耐熱分解性之觀點，更佳之鹽係由選自由鈉離子、鉀離子、鎂離子及鈣離子所成之群之至少1種陽離子與選自由鹵離子、硫酸離子、硝酸離子及磺酸離子所成之群之至少1種陰離子所成之鹽，更佳為由選自由鈉離子及鉀離子所成之群之至少1種陽離子與選自由鹵離子、硫酸離子及硝酸離子所成之群之至少1種陰離子所成之鹽。

【0032】作為具體之較佳鹽之例舉例為氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、氯化鈣、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸鎂、硝酸鈣、對-甲苯磺酸鈉、對-甲苯磺酸鉀、對-甲苯磺酸鎂、對-甲苯磺酸鈣。基於容易提高透明性及耐熱分解性之觀點，更佳之鹽為氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、硫酸鉀、硝酸鈉、硝酸鉀，又更佳為氯化鈉、硫酸鈉、硝酸鈉。

【0033】使離聚物樹脂中含有鹽之方法並未特別限定，舉例為例如(I)於離聚物樹脂之製造步驟中生成鹽而含有之方法，(II)於離聚物樹脂之製造步驟中另外添加鹽之方法，及(III)製造不包含鹽之離聚物樹脂，於該樹脂中隨後添加鹽之方法等。該等方法中，基於鹽容易於離聚物樹脂中均一分散，藉此容易提高透明性及耐熱分解性之觀點，較佳為於離聚物樹脂之製造步驟中生成鹽而含有之前述方法(I)。

【0034】離聚物樹脂中之由強酸及強鹼而成之鹽之含量的調整方法可根據上述鹽之含有方法而適當選擇。例如藉由前述方法(I)含有鹽時，可藉由所得樹脂之洗淨度而調整。更具體而言，藉由所得樹脂以洗淨液洗淨之步驟中之洗淨次數，可調整離聚物樹脂中之鹽含量。作為前述洗淨液之例，為鹽的良溶劑且為樹脂之弱溶劑，舉例為例如水、甲醇等之醇類、丙酮等之酮類，及該等之混合溶劑等。藉由前述方法(II)及(III)而含有鹽時，可分別藉由另外添加之鹽量及隨後添加之鹽量，而調整離聚物樹脂中之鹽含量。

【0035】離聚物樹脂中之由強酸及強鹼而成之鹽之分散狀態並未特別限定，但基於容易提高透明性及耐熱分解性之觀點，較佳於離聚物樹脂中均一分散。

【0036】

<離聚物樹脂之特性>

本發明之一實施形態中，本發明之離聚物樹脂之每

1000個碳之分支度並未特別限定，較佳為5~30，更佳為6~20。前述分支度可藉由離聚物樹脂聚合時之溫度例如以EMMA皂化法合成離聚物樹脂時，合成乙烯-(甲基)丙烯酸酯(X)時之聚合溫度而調整。每1000個碳之分支度可使用固體NMR藉DDMAS法測定。

【0037】本發明之一實施形態中，本發明之離聚物樹脂之熔點，基於耐熱性及耐熱分解性之觀點，較佳為50℃以上，更佳為60℃以上，又更佳為80℃以上，且基於製作層壓玻璃時容易展現與玻璃之接著力之觀點，較佳為200℃以下，更佳為180℃以下，又更佳為150℃以下。前述熔點可基於JIS K7121：2012測定。具體而言，使用示差掃描熱量計(DSC)，以冷卻速度-10℃/分、升溫速度10℃/分之條件測定，可自第2次升溫之熔解峰之峰頂溫度而求出。

【0038】本發明之一實施形態中，本發明之離聚物樹脂之熔解熱較佳為0J/g以上，25J/g以下。前述熔解熱可基於JIS K7122：2012測定。具體而言，使用示差掃描熱量計(DSC)，以冷卻速度-10℃/分、升溫速度10℃/分之條件測定，可自第2次升溫之熔解峰之面積算出。

【0039】本發明之一實施形態中，依據JIS K7210-1：2014，以190℃、2.16kg之條件測定之本發明之離聚物樹脂之熔融流動率(MFR)較佳為0.1g/10分以上，更佳為0.3g/10分以上，又更佳為0.7g/10分以上，再更佳為1.0g/10分以上，特佳為1.5g/10分以上，較佳為50g/10分以下，更佳

為 30g/10 分以下，特佳為 10g/10 分以下。離聚物樹脂之 MFR 若為上述下限值以上且上限值以下，則容易進行因熱之劣化受抑制的成形加工，容易獲得耐貫通性優異之樹脂薄片。

【0040】離聚物樹脂之熔點、熔解熱及 MFR 可藉由離聚物樹脂之分子量，進而由離聚物樹脂之(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)，以及進而依情況含有之(甲基)丙烯酸酯單位(D)的含量而調整。

【0041】本發明之一實施形態中，本發明之離聚物樹脂之以動態黏彈性測定而測定之 50℃ 下之儲存彈性模數(E')，基於良好之自站性(亦即高的彈性模數)，尤其是高溫環境下之自站性(高溫環境下之高彈性模數)之觀點，較佳為 20MPa 以上，更佳為 30MPa 以上，又更佳為 40MPa 以上，特佳為 50MPa 以上。儲存彈性模數(E')上限值並未特別限定，宜為 1000MPa。前述儲存彈性模數可藉由離聚物樹脂之分子量，進而由(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)，以及進而依情況含有之(甲基)丙烯酸酯單位(D)的含量而調整。

【0042】本發明之離聚物樹脂如上述由於含有 1~400 mg/kg 之鹽，故可具有高的耐熱分解性。本發明之較佳實施形態中，本發明之離聚物樹脂於氮環境性、10℃/分升溫速度時之 1% 重量減少溫度(Td1)較佳為 330℃ 以上，更佳為 350℃ 以上，又更佳為 360℃ 以上，特佳為 370℃ 以上，

通常為450℃以下。離聚物樹脂之1%重量減少溫度若為上述下限值以上，則離聚物樹脂之熔融成形時等之發泡及/或熱分解，容易獲得不具有因氣泡及/或樹脂之熱分解產生之黑色異物等之缺點的中間膜。又，本說明書中，1%重量減少溫度表示以200℃時點之重量為基準，重量減少率成為1%時之溫度。前述1%重量減少溫度可依據JIS K7120：1987測定，例如可藉實施例中記載之方法測定。

【0043】本發明之離聚物樹脂具有高的透明性，本發明之較佳實施形態中，本發明之離聚物樹脂的薄片厚度0.8mm下之濁度較佳為2.0%以下，更佳為1.5%以下，又更佳為1.0%以下。由於濁度越小離聚物樹脂之透明性越高，故下限值並未特別限定，例如可為0.01%。又，離聚物樹脂之濁度係使用濁度計依據JIS K7136：2000測定。

【0044】本發明人等獲得的見解為離聚物樹脂若含有由強酸及強鹼所成之鹽則離聚物樹脂之耐熱分解性容易提高，另一方面，鹽含量過多時，離聚物樹脂之透明性，尤其是離聚物樹脂吸水狀態下之透明性(吸水時之透明性)會降低。因此，本發明人等進一步進行檢討之結果，發現若離聚物樹脂之鹽含量為400mg/kg以下，則離聚物樹脂吸水狀態下之透明性亦可提高。因此，鹽含量為1~400mg/kg之本發明之離聚物樹脂吸水時亦具有高的透明性。

本發明之較佳實施形態中，本發明之離聚物樹脂吸水之狀態的薄片厚度0.8mm下之濁度(溪水濁度)較佳為9.0%以下，更佳為5.0%以下，又更佳為3.0%以下。由於吸水濁

度越小離聚物樹脂吸水之狀態的透明性越高，故下限值並未特別限定，例如可為0.01%。又，吸水濁度可將離聚物樹脂浸漬於23℃之離子交換水中之狀態保持300小時，自離子交換水取出，擦除表面上附著之水分後之離聚物樹脂作為試驗片，使用濁度計，依據JIS K7136：2000測定，例如可藉實施例中記載之方法測定。

【0045】依據本發明人等之檢討，離聚物樹脂之結晶性過高時離聚物樹脂有容易白化之傾向，故使離聚物樹脂緩冷，而促進該樹脂之結晶化之狀態下之透明性(緩冷時之透明性)容易降低。由本發明所得之離聚物樹脂由於樹脂中之(甲基)丙烯酸單位(A)及(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之合計含量為6莫耳%以上，故不易結晶化，緩冷時亦具有高的透明性。

本發明之較佳實施形態中，本發明之離聚物樹脂之藉由緩冷而促進該樹脂之結晶化之狀態的濁度(緩冷濁度)較佳為5.0%以下，更佳為4.5%以下，又更佳為4.0%以下，再更佳為3.0%以下，特佳為2.5%以下。濁度越小時離聚物樹脂之透明性越高，故下限值並未特別限定，例如可為0.01%。緩冷濁度係將薄片厚度0.8mm之離聚物樹脂配置於2片玻璃板之間製作層壓玻璃，將該層壓玻璃加熱至140℃後，自140℃以0.1℃/分之速度緩冷至23℃後之濁度，可藉濁度計依據JIS K7136：2000測定而得。

【0046】本發明之一實施形態中，本發明之離聚物樹脂係著色度小，較佳為無色。本發明之離聚物樹脂之薄片

厚度0.8mm之黃色度(YI)，基於低著色性之觀點，較佳為2.0以下，更佳為1.8以下，又更佳為1.5以下，特佳為1.0以下。由於黃色度(YI)越小離聚物樹脂之著色性越小，故下限值未特別限定，可為例如0。又，黃色度(YI)可使用測色色差計，依據JIS Z8722：2009測定。

【0047】

[離聚物樹脂之製造方法]

本發明之離聚物樹脂之製造方法並未特別限定，例如如上述作為於上述離聚物樹脂中含有鹽之方法而記載般，可由(I)於離聚物樹脂之製造步驟中生成鹽而製造，亦可(II)於離聚物樹脂之製造步驟中另外添加鹽而製造，亦可為(III)首先製造不包含鹽之離聚物樹脂，於該樹脂中隨後添加鹽而製造。該等方法中，基於由強酸及強鹼所成之鹽容易於離聚物樹脂中均一分散，藉此容易提高透明性及耐熱分解性之觀點，較佳為於離聚物樹脂之製造步驟中生成鹽而含有之前述方法(I)。以下針對前述方法(I)加以詳述。

【0048】作為上述方法(I)，舉例為以乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)為原料，將該共聚物中之(甲基)丙烯酸酯單位之全部或一部分轉換為(甲基)丙烯酸單位及(甲基)丙烯酸中和物單位，而製造包含(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)及依情況之(甲基)丙烯酸酯單位(D)之粗離聚物樹脂(步驟i)，於所得粗離聚物樹脂之溶液中添加弱溶劑，使粒狀樹脂析出(步驟ii)，

其次使析出之粒狀樹脂以洗淨液洗淨(步驟iii)之方法。

【0049】

<步驟i>

作為將乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)中之(甲基)丙烯酸酯單位之全部或一部分轉換為(甲基)丙烯酸單位及(甲基)丙烯酸中和物單位之方法，舉例為將乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)藉由強鹼而皂化，而將(甲基)丙烯酸酯單位之全部或一部分轉換為(甲基)丙烯酸中和物單位，獲得乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸中和物共聚物，其次所得共聚物中之(甲基)丙烯酸中和物單位之一部分藉由強酸而脫金屬，而轉換為(甲基)丙烯酸單位之方法(以下亦稱為方法(1))。

作為前述方法(1)以外之方法，舉例為將上述方法(1)中藉由皂化所得之乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸中和物共聚物中之(甲基)丙烯酸中和物單位全部藉由強酸而脫金屬，而轉換為(甲基)丙烯酸單位，獲得乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物，其次，所得共聚物中之(甲基)丙烯酸單位之一部分藉由金屬離子中和之方法(以下亦稱為方法(2))。

又，前述方法(1)及(2)中，藉由皂化反應所用之強鹼與脫金屬所用之強酸之中和反應，生成由強酸及強鹼所成之鹽，獲得含有由強酸及強鹼所成之鹽之粗離聚物樹脂。

【0050】 作為構成上述乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)中之(甲基)丙烯酸酯單位之單體之例，舉例為(甲基)丙

烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十五烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯等。該等中，較佳之單體為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯，更佳之單體為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯，進而較佳之單體為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯，特佳為(甲基)丙烯酸甲酯。該等(甲基)丙烯酸酯可為單獨1種，亦可為2種以上之組合。

【0051】作為乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之具體例舉例為乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸異丙酯共聚物、乙烯-甲基丙

酸異丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸第二丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸第二丁酯共聚物等。

作為該等之共聚物，亦可使用市售品，亦可使用依據 US2013/0274424、日本特開 2006-233059 或日本特開 2007-84743 中記載之高溫高壓自由基聚合法合成者。作為前述市售品，舉例為例如住友化學(股)製「ACRYFT」(註冊商標)WD301F、日本聚乙烯(股)製「REXPERL」(註冊商標)A4250 等。

【0052】 乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)中之(甲基)丙烯酸酯單位之含量，較佳為 6 莫耳 % 以上，更佳為 6.5 莫耳 % 以上，又更佳為 7 莫耳 % 以上，特佳為 7.5 莫耳 % 以上，且較佳為 10 莫耳 % 以下，更佳為 9.9 莫耳 % 以下，又更佳為 9.5 莫耳 % 以下。共聚物(X)中之(甲基)丙烯酸酯單位之含量，由於與所得之粗離聚物樹脂及離聚物樹脂中之(甲基)丙烯酸單位(A)及(甲基)丙烯酸中和物單位(B)以及進而含有時之(甲基)丙烯酸酯單位(D)之合計含量對應，故共聚物(X)中之(甲基)丙烯酸酯單位之含量若為上述下限值以上，則容易提高所得離聚物樹脂之透明性，尤其是緩冷時之透明性，且前述含量若為上述上限值以下，則容易提高所得離聚物樹脂之成形加工性。

共聚物(X)中之(甲基)丙烯酸酯單位之含量可藉由乙烯與(甲基)丙烯酸酯之共聚合比而調整。又，前述含量與上述離聚物樹脂中之(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中

和物單位(B)及乙烯單位(C)以及進而含有時之(甲基)丙烯酸酯單位(D)及其他單體單位(例如單位(A2)及單位(B2))之各含量同樣，可藉由熱分解氣相層析法、核磁共振分光法(NMR)及元素分析而求出。

【0053】本發明之一實施形態中，依據JIS K7201-1：2014，於190℃、2.16Kg之條件測定之乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之熔融流動率(MFR)較佳為5g/10分以上，更佳為10g/10分以上，又更佳為50g/10分以上，再更佳為100g/10分以上，較佳為400g/10分以下，更佳為350g/10分以下，又更佳為300g/10分以下，再更佳為250g/10分以下。乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之MFR若為上述下限值以上且上述上限值以下，則容易提高所得離聚物樹脂之成形加工性及強度。乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之MFR可藉由聚合度及(甲基)丙烯酸酯單位之含量而調整。前述MFR可藉實施例中記載之方法測定。

【0054】乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之重量平均分子量，基於容易提高所得離聚物樹脂之成形加工性及強度之觀點，較佳為15,000g/莫耳以上，更佳為20,000g/莫耳以上，又更佳為30,000g/莫耳以上，較佳為200,000g/莫耳以下，更佳為100,000g/莫耳以下。且基於同樣觀點，乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之數平均分子量，較佳為5,000g/莫耳以上，更佳為10,000g/莫耳以上，又更佳為15,000g/莫耳以上，較佳為100,000g/莫耳以下，更佳為50,000g/莫耳以下。前述重量平均分子量與數平均分子量

可藉由聚合時之聚合起始劑及/或鏈轉移劑之量而調整。該等乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之分子量(重量平均分子量及數平均分子量)係使用管柱(TSKgel GMH_{HR}-H(20)HT之3根串聯)及1,2,4-三氯苯溶劑，以管柱溫度140℃之條件，以聚苯乙烯換算而測定。

【0055】乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之每1000個碳之分支度並未特別限定，較佳為5~30，更佳為6~20。前述分支度可藉由聚合前述共聚物(X)時之聚合溫度而調整。前述分支度可藉由將乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)溶解於氘化鄰-二氯苯，藉由¹³C-NMR之反門控去偶合(inverse gated decoupling)法測定。

【0056】作為上述方法(1)及(2)中皂化反應所用之鹼之例，舉例為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等之強鹼，基於對皂化反應所使用之溶劑之溶解性及經濟性之觀點，較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀。

【0057】作為上述皂化反應所用之溶劑之例，舉例為四氫呋喃、二噁烷等之醚類；氯仿、二氯苯等之含鹵素溶劑；甲基丁基酮等之碳數6以上之酮類；烴化合物與甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等之醇類之混合溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等之芳香族化合物；芳香族化合物與醇類之混合溶劑等。該等溶劑可單獨或亦可為2種以上組合使用。

該等中，基於皂化反應前後之樹脂溶解性之觀點，較佳之溶劑為烴化合物與醇類之混合溶劑、芳香族化合物與

醇類之混合溶劑，更佳之溶劑為甲苯等之芳香族化合物與甲醇等之醇類之混合溶劑。前述混合溶劑中之烴化合物或芳香族化合物與醇類之比例，只要根據所用各溶劑之種類適當選擇即可，例如烴化合物或芳香族化合物與醇類之質量比例(烴化合物或芳香族化合物/醇類)可為50/50~90/10。

【0058】作為進行上述皂化反應時之溫度，基於其反應性及乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之溶解性之觀點，較佳為50℃以上，更佳為60℃以上，又更佳為70℃以上，特佳為80℃以上。該溫度之上限，若未達乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)分解之溫度則未特別限定，例如為300℃以下。

【0059】上述皂化反應可於空氣中進行，亦可於氮氣、氬氣等之惰性氣體中進行。又，上述皂化反應可於常壓下、加壓下或減壓下之任一者中進行，較佳於加壓下進行。

【0060】作為上述方法(1)及(2)中之脫金屬化所用之酸之例，舉例為鹽酸、硝酸、硫酸、甲苯磺酸等之強酸。脫金屬化後，基於容易自離聚物樹脂去除鹽之觀點，較佳為鹽酸、硝酸、硫酸等之無機酸。上述脫金屬化所用之溶劑可選擇與上述皂化反應所用之溶劑相同的溶劑。

【0061】作為進行上述脫金屬化時之溫度，基於容易減低反應溶液之黏度之觀點，較佳為20℃以上，更佳為30℃以上，又更佳為40℃以上，較佳為100℃以下，更佳為

80℃ 以下，又更佳為 60℃ 以下。

【0062】上述脫金屬化，與上述皂化同樣，可於空氣中進行，亦可於氮氣、氬氣等之惰性氣體中進行。又，上述皂化反應可於常壓下、加壓下或減壓下之任一者中進行，較佳於加壓下進行。

【0063】上述方法(2)中，將(甲基)丙烯酸單位之一部分中和而轉換為(甲基)丙烯酸中和物單位時使用之中和劑若為含有金屬離子之離子性化合物，則未特別限定。作為前述金屬離子之例，舉例為鋰、鉀、鈉等之鹼金屬離子，鎂、鈣等之鹼土類金屬離子，鋅、鎳、鐵、鈦等之過渡金屬離子，鋁離子等。例如金屬離子為鈉離子之情況，作為中和劑之例，舉例為氫氧化鈉。

【0064】

<步驟 ii>

(粗離聚物樹脂之溶液)

步驟 i 所得之粗離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)及乙烯單位(C)，前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成前述粗離聚物樹脂之全部單體單位為基準為 6~10 莫耳%。又，前述粗離聚物樹脂除了前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(C)以外，較佳亦包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)，前述粗離聚物樹脂包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)時，前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之合計含量，以構成前述粗離聚物樹脂之全部單體單位為基準較佳為 6~10 莫耳%。再者，前

述粗離聚物樹脂除了前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(C)及進而依情況之前述單位(D)以外，亦可進而包含(甲基)丙烯酸單位以外之羧酸單位(A2)、(甲基)丙烯酸中和物單位以外之羧酸中和物單位(B2)等之其他單體單位。

【0065】作為前述粗離聚物樹脂之前述單位(A)、前述單位(B)及進而依情況含有之前述單位(D)、其他單體單位(A2)及(B2)之例，分別舉例為與作為本發明之離聚物樹脂所含之單位(A)、單位(B)、單位(D)、單體單位(A2)及單位(B2)之上述單位相同者，較佳形態亦與上述離聚物樹脂相同。且，粗離聚物樹脂中之各單位含量及單位(A)及單位(B)之合計含量、依情況包含單位(D)時之單位(A)、單位(B)及單位(D)之合計含量亦與針對本發明之離聚物樹脂而上述之含量與包含較佳形態相同。

【0066】粗離聚物樹脂之溶液可藉由將步驟i所得之粗離聚物樹脂溶解於溶劑中而調製，由步驟i所得之粗離聚物樹脂之反應溶液亦可使用作為粗離聚物樹脂之溶液。

【0067】作為粗離聚物樹脂之溶液中之溶劑，若為可溶解粗離聚物樹脂則未特別限定，可例示與上述皂化反應所用之溶劑相同的溶劑。其中，基於粗離聚物樹脂之溶解性之觀點，較佳為甲苯等之芳香族化合物與甲醇等之醇類之混合溶劑。前述混合溶劑中之芳香族化合物與醇類之比例只要根據所用之各溶劑種類適當選擇即可，例如芳香族化合物與醇類之質量比例(芳香族化合物/醇類)為50/50~

90/10，較佳為65/35~85/15。

【0068】粗離聚物樹脂之溶液的濃度，基於容易獲得粒徑小的粒狀樹脂，其結果容易將離聚物樹脂中之鹽調整於1~400mg/kg之範圍內，容易提高離聚物樹脂之耐熱分解性之觀點，較佳為30質量%以下，更佳為15質量%以下，且較佳為1質量%以上，更佳為5質量%以上。

【0069】粗離聚物樹脂之溶液的溫度，基於容易抑制析出之粒狀樹脂凝集或膠黏，容易將離聚物樹脂中之鹽調整於1~400mg/kg之範圍內，容易提高離聚物樹脂之耐熱分解性之觀點，較佳為離聚物樹脂之熔點以下，更佳為60℃以下，又更佳為50℃以下。又，基於粗離聚物樹脂之溶液的流動性之觀點，前述溫度更佳為25℃以上，又更佳為30℃以上。

【0070】

(弱溶劑)

作為添加於粗離聚物樹脂之溶液的弱溶劑，若為與粗離聚物樹脂之溶液混合，不溶解粗離聚物樹脂之溶劑則未特別限定，舉例為例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等之醇類；水；丙酮、甲基乙基酮等之酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等之酯類；二甲醚、二乙醚、四氫呋喃等之醚類；正己烷、環己烷、庚烷等之烴化合物等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上。該等中，基於由於沸點低而使離聚物樹脂容易乾燥，且由於可溶解鹽故容易去除粒狀樹脂中之鹽之觀點，前述弱溶劑較佳為甲醇、2-

丙醇等之醇類、水、及該等之混合溶劑，更佳為甲醇等之醇類。

【0071】弱溶劑之添加量宜對應於粗離聚物樹脂之溶液的濃度而適當選擇。例如弱溶劑之添加量，相對於粗離聚物樹脂之溶液100質量份，較佳為30質量份以上，更佳為60質量份以上，特佳為100質量份以上。弱溶劑之添加量上限值並未特別限定，相對於粗離聚物樹脂之溶液100質量份，通常為1000質量份以下。

【0072】於粗離聚物樹脂之溶液中添加弱溶劑之方法並未特別限定，例如可將弱溶劑一次添加於粗離聚物樹脂之溶液中，亦可藉由滴加等分複數次添加。基於容易使粒狀樹脂之粒徑減小，藉此容易提高粒狀樹脂中之鹽之去除性，其結果容易提高離聚物樹脂之透明性之觀點，弱溶劑之添加較佳以比較短時間進行，更佳為一次添加。弱溶劑分複數次添加時，弱溶劑之添加較佳於1小時以內，更佳於30分鐘以內，又更佳於10分鐘以內完成。

【0073】將弱溶劑添加於粗離聚物樹脂之溶液之後，較佳攪拌粗離聚物樹脂之溶液與弱溶劑之混合液。攪拌速度並未特別限定，但攪拌速度越快，越容易獲得粒徑小的粒狀樹脂。攪拌時間並未特別限定，例如只要攪拌至粒狀樹脂析出，粗離聚物樹脂之溶液與弱溶劑之混合液成為漿料狀即可，具體而言較佳為1秒以上3小時以下，更佳10秒以上1小時以下，又更佳為1分鐘以上30分鐘以下。

【0074】

(粒狀樹脂)

將弱溶劑添加於粗離聚物樹脂之溶液而析出之粒狀樹脂的峰頂粒徑，基於容易藉由增大粒狀樹脂之比表面積而減低粒狀樹脂中之鹽含量，其結果容易將鹽含量調整於1~400mg/kg之範圍內，容易提高離聚物樹脂之耐熱分解性之觀點，為700 μ m以下，較佳為650 μ m以下，更佳為600 μ m以下，又更佳為550 μ m以下。又，基於容易提高粒狀樹脂之過濾性，容易提高離聚物樹脂之製造效率之觀點，較佳為50 μ m以上，更佳為70 μ m以上，較佳為80 μ m以上。

【0075】將弱溶劑添加於粗離聚物樹脂之溶液而析出之粒狀樹脂的峰頂粒徑，可藉由粗離聚物樹脂之溶液的濃度及溫度而調整。具體而言，若降低粗離聚物樹脂之溶液的濃度及/或溫度，則可減小析出之粒狀樹脂的峰頂粒徑，若提高粗離聚物樹脂之溶液的濃度及/或溫度，則可增大析出之粒狀樹脂的峰頂粒徑。又，粒狀樹脂的峰頂粒徑亦可藉由弱溶劑之添加方法及粗離聚物樹脂之溶液與弱溶劑之混合液之攪拌速度而調整。

【0076】

<步驟iii>

(洗淨液)

作為步驟iii中之洗淨液，若為不溶解離聚物樹脂且可溶解鹽之溶劑則未特別限定。作為較佳之洗淨液之例舉例為甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等之醇類；水；丙酮、甲基乙基酮等之酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等之酯類；二甲

醚、二乙醚、四氫呋喃等之醚類。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上。

【0077】該等洗淨液中，基於鹽的溶解性高，容易去除粒狀樹脂所含之鹽之觀點，較佳為醇類、水及該等之混合液。進而，基於除了提高鹽之溶解性以外，亦藉由使洗淨液之比重小於粒狀樹脂，及藉由增大洗淨液與粒狀樹脂之接觸面積，而容易提高鹽的去除性，容易去除粒狀樹脂中所含之有機化合物等之雜質之觀點，及基於容易將洗淨後所得之離聚物樹脂乾燥之觀點，更佳之洗淨液為水與醇類之混合液。較佳之醇類，基於容易乾燥及與水之相溶性高，較佳為甲醇、乙醇，更佳為甲醇。

水與醇類之混合液中之水與醇類之比例(水/醇類(質量%))較佳為20/80~8/20，更佳為30/70~70/30。

【0078】作為以洗淨液洗淨粒狀樹脂之方法之例，舉例為自步驟ii中析出粒狀樹脂之粒狀樹脂分散液濾取粒狀樹脂，將濾取之粒狀樹脂與洗淨液混合後，進行脫液之方法。更具體而言，將自前述粒狀樹脂分散液濾取之粒狀樹脂與洗淨液混合後，自洗淨液濾取粒狀樹脂(以下亦稱為洗淨步驟(a))，其次，將濾取之粒狀樹脂與新的洗淨液混合後，自洗淨液濾取粒狀樹脂(以下亦稱為洗淨步驟(b))，藉此予以洗淨之方法。基於容易將粒狀樹脂所含之鹽含量調整於1~400mg/kg之範圍內，容易提高離聚物樹脂之耐熱分解性之觀點及離聚物樹脂之製造效率之觀點，粒狀樹脂之洗淨，於批式製程時，較佳例如1次洗淨步驟(a)之後，

進行1~10次之洗淨步驟(b)，1次洗淨步驟(a)後之洗淨步驟(b)之次數更佳為1~6次，又更佳為1~4次。

【0079】每1次洗淨步驟之前述洗淨液之使用量宜根據洗淨之粒狀樹脂之量適當選擇。例如每1次洗淨步驟之前述洗淨液之使用量相對於乾燥時之粒狀樹脂100質量份，較佳為100質量份~2000質量份，更佳為200質量份~1000質量份，又更佳為300質量份~700質量份。

【0080】由步驟iii所得之離聚物樹脂亦可根據需要予以乾燥。作為乾燥溫度較佳為離聚物樹脂之熔點以下，更佳為80℃以下。

【0081】

[樹脂組成物]

本發明之離聚物樹脂中亦可根據需要添加添加劑作成樹脂組成物。本發明之樹脂組成物包含本發明之離聚物樹脂與添加劑。

作為可任意添加之添加劑之例，舉例為紫外線吸收劑、抗老化劑、抗氧化劑、熱劣化防止劑、光安定劑、膠著防止劑、滑劑、脫模劑、高分子加工助劑、抗靜電劑、難燃劑、染顏料、有機色素、消光劑、螢光體等。該等添加劑中，較佳為紫外線吸收劑、抗老化劑、抗氧化劑、熱劣化防止劑、光安定劑、膠著防止劑、滑劑、脫模劑、高分子加工助劑、有機色素。添加時，添加劑可為單獨1種亦可為2種以上之組合。

【0082】紫外線吸收劑係具有吸收紫外線之能力的化

合物，可說是主要具有將光能轉化為熱能之機能。作為紫外線吸收劑之例舉例為二苯甲酮類、苯并三唑類、三嗪類、苯甲酸酯類、水楊酸酯類、氰基丙烯酸酯類、草醯替苯胺類、丙二酸酯類、甲脒類等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0083】苯并三唑類由於抑制因紫外線照射所致之著色等之光學特性降低的效果高，故作為紫外線吸收劑較佳。作為較佳之苯并三唑類之例，舉例為2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚(BASF公司製；商品名：TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)酚(BASF公司製；商品名：TINUVIN234)、2,2'-亞甲基雙[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-第三辛基酚](ADEKA(股)製；商品名：ADEKASTAB LA-31)、2-(5-辛硫基-2H-苯并三唑-2-基)-6-第三丁基-4-甲基酚等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0084】作為三嗪類之紫外線吸收劑之例，舉例為2,4,6-三(2-羥基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(ADEKA(股)製；商品名：ADEKASTAB LA-F70)或其類似物之羥基苯基三嗪系紫外線吸收劑(BASF公司製；商品名：TINUVIN477或TINUVIN460)、2,4-二苯基-6-(2-羥基-4-己氧基苯基)-1,3,5-三嗪等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0085】作為抗老化劑可例示習知材料。作為具體之抗老化劑之例舉例為氫醌、氫醌單甲醚、2,5-二-第三丁基

酚、2,6-二(第三丁基)-4-甲基酚、單(或二、或三)(α -甲基苄基)酚等之酚系化合物；2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三丁基酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、4,4'-硫基雙(3-甲基-6-第三丁基酚)等之雙酚系化合物；2-巰基苯并咪唑、2-巰基甲基苯并咪唑等之苯并咪唑系化合物；6-乙氧基-1,2-二氫-2,2,4-三甲基喹啉、二苯基胺與丙酮之反應物、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉聚合物等之胺-酮系化合物；N-苯基-1-萘基胺、烷基化二苯基胺、辛基化二苯基胺、4,4'-雙(α,α -二甲基苄基)二苯基胺、對-(對-甲苯磺醯胺)二苯基胺、N,N'-二苯基-對-伸苯基二胺等之芳香族二級胺系化合物；1,3-雙(二甲胺基丙基)-2-硫脲、三丁基硫脲等之硫脲系化合物等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0086】抗氧化劑係具有在氧存在下防止以該單體使樹脂氧化劣化之效果者。舉例為例如磷系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑等。該等抗氧化劑可單獨為1種亦可為2種以上之組合。其中，基於因著色所致之光學特性之劣化防止效果之觀點，較佳為磷系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑，更佳為磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑之組合。

【0087】組合磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑時，磷系抗氧化劑之使用量：受阻酚系抗氧化劑之使用量，以質量比計，較佳為1：5~2：1，更佳為1：2~1：1。

【0088】作為較佳之磷系抗氧化劑舉例為2,2-亞甲基

雙(4,6-二-第三丁基苯基)辛基磷酸酯(ADEKA(股)製；商品名：ADEKASTAB HP-10)、三(2,4-二-第三丁基苯基)磷酸酯(BASF公司製；製品名：IRGAFOS 168)、3,9-雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷(ADEKA(股)製；商品名：ADEKASTAB PEP-36)等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0089】作為較佳之受阻酚系抗氧化劑舉例為季戊四醇四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯](BASF公司製；IRGANOX1010)、3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷酯(BASF公司製；IRGANOX1076)等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0090】熱劣化防止劑係藉由在實質上無氧之狀態下捕捉於進而高熱下時產生之聚合物自由基而可防止樹脂熱劣化者。作為較佳之熱劣化防止劑之例舉例為2-第三丁基-6-(3'-第三丁基-5'-甲基-羥基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化學(股)製；商品名：SUMILIZER GM)、2,4-二-第三戊基-6-(3',5'-二-第三戊基-2'-羥基- α -甲基苄基)苯基丙烯酸酯(住友化學(股)製；商品名：SUMILIZER GS)等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0091】光安定劑可謂係具有捕捉主要因光之氧化而產生之自由基之機能的化合物。作為較佳之光安定劑舉例為具有2,2,6,6-四烷基哌嗪骨架之化合物等之受阻胺類。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0092】作為膠著防止劑舉例為脂肪酸之鹽或酯、多

元醇之酯、無機鹽、無機氧化物、粒子狀之樹脂。作為較佳之膠著防止劑之例舉為硬脂酸鈣、碳酸鈣、硫酸鈣、硫酸鎂、硫酸鋇、二氧化矽(EVONIC公司製；商品名：AEROZIL)、粒子狀之丙烯酸樹脂等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0093】作為滑劑之例舉例為硬脂酸、山萆酸、硬脂醯胺酸、亞甲基雙硬脂醯胺、羥基硬脂酸三酸甘油酯、石蠟、酮蠟、辛醇、硬化油等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0094】作為脫模劑之例，舉例為鯨蠟醇、硬脂醇等之高級醇類；硬脂酸單酸甘油酯、硬脂酸二酸甘油酯等之甘油高級脂肪酸酯等。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。

【0095】高分子加工助劑通常使用可藉由乳化聚合法製造之具有 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 粒徑之聚合物粒子。該聚合物粒子可由單一組成比及單一極限黏度之聚合物所成之單層粒子，亦可由組成比或極限黏度不同之2種以上之聚合物所成之多層粒子。該等可單獨為1種亦可為2種以上之組合。其中，較佳為於內層具有低極限黏度之聚合物層，於外層具有 5dl/g 以上之高極限黏度之聚合物層之2層構造的粒子。高分子加工助劑之極限黏度較佳為 $3\sim 6\text{dl/g}$ 。極限黏度若過小，則有成形性之改善效果低的傾向，極限黏度若過大，則有導致共聚物之成形加工性降低之傾向。

【0096】作為有機色素之例較佳使用具有將紫外線轉

變為可見光之機能之化合物。有機色素可為單獨1種亦可為2種以上之組合。

【0097】作為螢光體之例舉例為螢光顏料、螢光染料、螢光白色染料、螢光增白劑、螢光漂白劑等。該等可為單獨1種亦可為2種以上之組合。

【0098】添加該等添加劑時，各種添加劑之含量，可於不損及本發明效果之範圍內適當選擇，各種添加劑之合計含量，相對於樹脂組成物之總質量，較佳為7質量%以下，更佳為5質量%以下，又更佳為4質量%以下。

【0099】各種添加劑可於製造離聚物樹脂時添加，亦可於離聚物樹脂製造後添加，亦可於後述樹脂薄片製造時添加。

【0100】本發明之離聚物樹脂及本發明之樹脂組成物為了提高保存、搬運或成形時之便利性，亦可為顆粒等之形態。將離聚物樹脂及樹脂組成物顆粒化時，可將例如藉由熔融擠出法所得之線股切割而獲得。藉由熔融擠出法顆粒化時之熔融擠出時之樹脂或樹脂組成物之溫度，基於容易使從擠出機之噴出安定化之觀點，較佳為150℃以上，更佳為170℃以上。且，前述溫度，基於抑制樹脂熱分解劣化之觀點，較佳為250℃以下，更佳為230℃以下。本發明之離聚物樹脂及本發明之樹脂組成物由於耐熱分解性高，故藉由如此之熔融擠出法顆粒化時，不易引起離聚物樹脂熱分解而產生黑色異物等之問題。

【0101】

[樹脂薄片]

本發明亦包含具有1層以上之包含本發明之離聚物樹脂之層的樹脂薄片。本發明之樹脂薄片具有1層以上之包含本發明之離聚物樹脂之層(以下亦稱為層(x))。層(x)係包含本發明之離聚物樹脂及任意添加劑之層。

本發明之樹脂薄片可僅由層(x)構成，亦可為包含至少1層層(x)之層合體。作為前述層合體並未特別限定，但舉例為例如包含2層以上之層(x)之層合體、包含1層以上之層(x)與1層以上之其他層之層合體等。層(x)或其他層為複數層時，構成各層之樹脂或樹脂組成物可為相同亦可不同。

【0102】作為前述其他層例示有包含習知樹脂之層。作為該樹脂可使用例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚四氟乙烯、丙烯酸樹脂、聚醯胺、聚縮醛、聚碳酸酯、聚酯中之聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、環狀聚烯烴、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚砵、聚醚砵、聚芳酸酯、液晶聚酯、聚醯亞胺、熱塑性彈性體等。又，其他層中亦可根據需要含有1種以上之前述添加劑及可塑劑、黏連防止劑、顏料、染料、隔熱材料(例如具有紅外線吸收能之無機隔熱性粒子或有機隔熱性材料)、機能性無機化合物等之添加劑。

【0103】本發明之一實施形態中，基於熱壓著樹脂薄片與基材時之脫泡性優異之觀點，本發明之樹脂薄片較佳為於表面具有熔體破裂或壓紋等之以往習知方法之

凹凸構造。熔體破裂及壓紋之形狀可適當選擇以往習知者。

【0104】本發明之樹脂薄片中之層(x)之1層厚度較佳為0.1mm以上，更佳為0.2mm以上，又更佳為0.3mm以上，特佳為0.4mm以上，且較佳為5mm以下，更佳為4mm以下，又更佳為2mm以下，特佳為1mm以下。樹脂薄片中之層(x)為複數層時，樹脂薄片中之複數層(x)之1層厚度可相同亦可不同。

【0105】本發明之樹脂薄片之厚度較佳為0.1mm以上，更佳為0.2mm以上，又更佳為0.3mm以上，再更佳為0.4mm以上，尤其較佳為0.5mm以上，又再更佳為0.6mm以上，又再更佳為0.7mm以上，特佳為0.75mm以上，且較佳為20mm以下，更佳為15mm以下，又更佳為10mm以下，再更佳為5mm以下，尤其較佳為4mm以下，尤其又更佳為2mm以下，特別較佳為1mm以下。

【0106】樹脂薄片之厚度可藉以往習知方法例如使用接觸式或非接觸式之厚度計等測定。樹脂薄片可為捲取為捲筒狀之狀態，亦可為1片1片的單片狀態。

【0107】本發明之較佳實施形態中，本發明之樹脂薄片可具有與本發明之離聚物樹脂相同之濁度、吸水濁度、緩冷濁度、儲存彈性模數及黃色度。

【0108】本發明之樹脂薄片，基於製造層壓玻璃時不易發泡之觀點，含水量較少較佳。樹脂薄片之含水量較佳為1質量%以下，更佳為0.5質量%以下，又更佳為0.02質量

%以下，特佳為0.01質量%以下。前述含量可藉由電量滴定法測定。

【0109】

[樹脂薄片之製造方法]

本發明之樹脂薄片的製造方法並未特別限定。例如於將本發明之離聚物樹脂及任意添加劑均一混練後，可藉由擠出法、軋光法、加壓法、溶液澆鑄法、熔融澆鑄法、吹脹法等之習知製膜方法製造層(x)。層(x)可單獨使用作為樹脂薄片。且根據需要，亦可為根據需要將2層以上之層(x)、或1層以上之層(x)與1層以上之其他層藉加壓成型等層合而作成層合樹脂薄片，亦可為2層以上之層(x)、或1層以上之層(x)與1層以上之其他層藉由共擠出法成形而作成層合樹脂薄片。層(x)或其他層為複數層時，構成各層之樹脂或樹脂組成物可相同亦可不同。

【0110】習知之製膜方法中，較佳應用使用擠出機製造樹脂薄片之方法。擠出時之樹脂溫度，基於容易使自擠出機之樹脂噴出安定化、容易減低機械困擾之觀點，較佳為150℃以上，更佳為170℃以上。擠出時之樹脂溫度，基於容易減低樹脂之分解及伴隨分解之樹脂劣化之觀點，較佳為250℃以下，更佳為230℃以下。又，為了有效地去除揮發性物質，較佳藉由減壓自擠出機之排放口去除揮發性物質。

【0111】

[層壓玻璃中間膜及層壓玻璃]

本發明之樹脂薄片可較佳地使用作為層壓玻璃中間膜(有時簡稱為中間膜)。因此，本發明包含由本發明之樹脂薄片所成之層壓玻璃中間膜。且本發明亦包含具有2片玻璃板及配置於該2片玻璃板之間之本發明之層壓玻璃中間膜之層壓玻璃。本發明之層壓玻璃由於具有由前述樹脂薄片所成之層壓玻璃中間膜，故可具有優異之透明性。

【0112】作為與本發明之中間層層合之玻璃板，例如除了浮法玻璃板、磨光玻璃板、壓花玻璃板、嵌絲玻璃板、熱線吸收玻璃板等之無機玻璃以外，可使用聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等之以往習知之有機玻璃等。該等可為無色或有色之任一者。該等可使用1種，亦可併用2種以上。又，1片玻璃板之厚度較佳為100mm以下，2片玻璃板之厚度可相同亦可不同。

【0113】本發明之樹脂薄片夾於2片玻璃板而成之層壓玻璃可藉以往習知方法製造。舉例為例如使用真空層壓裝置之方法、使用真空袋之方法、使用真空環之方法、使用夾捏輥之方法等。且亦舉例為藉由上述方法暫時壓著後，投入高壓釜中正式接著之方法。

【0114】使用真空層壓裝置時，以例如 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ MPa之減壓下，於60~200℃，特別是80~160℃，將玻璃板、中間膜及任意層(例如接著性樹脂層等)層壓而可製造層壓玻璃。使用真空袋或真空環之方法可藉由例如歐洲專利第1235683號說明書中記載之於約 $2 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPa左

右之壓力下，於100~160℃將玻璃板、中間膜及任意層層壓而可製造層壓玻璃。

【0115】作為使用夾捏輥之製造方法，舉例為將玻璃板、中間膜及任意層層合，於中間膜之開始流動溫度以下之溫度藉由輥脫氣後，進而於接近開始流動溫度之溫度進行壓著之方法。具體而言，例如以紅外線加熱器等加熱至30~70℃後，藉由輥脫氣，進而加熱至50~120℃後以輥壓著之方法。

【0116】使用上述方法壓著後，投入高壓釜進行進一步壓著時，高壓釜步驟之運轉條件可藉由層壓玻璃之厚度或構成適當選擇，但例如較佳於0.5~1.5MPa之壓力下，以100~160℃處理0.5~3小時。

【0117】本發明之離聚物樹脂由於具有高的透明性及對玻璃之高接著性，故本發明之層壓玻璃之透明性優異。本發明之一實施形態中，中間膜之薄片厚度為0.8mm時之層合玻璃之濁度較佳為1.0%以下，更佳為0.8%以下，又更佳為0.5%以下。由於濁度越小離聚物樹脂之透明性越高，故下限值未特別限定，例如可為0.01%。又，層壓玻璃之濁度係使用濁度計依據JIS K7136：2000測定。

【0118】本發明一實施形態中，本發明之層壓玻璃加熱至140℃後，以0.1℃/分之速度自140℃緩冷至23℃後，透明性仍優異。中間膜之薄片厚度為0.8mm之層壓玻璃加熱至140℃後，以0.1℃/分之速度自140℃緩冷至23℃後之濁度(緩冷濁度)較佳為5.0%以下，更佳為4.5%以下，又更

佳為4.0%以下，特佳為3.0%以下。由於濁度越小層壓玻璃之透明性越高，故下限值未特別限定，例如可為0.01%。又，緩冷濁度亦使用濁度計依據JIS K7136：2000測定。

【0119】本發明之層壓玻璃之著色少，較佳儘可能無色。本發明之層壓玻璃之黃色度(YI)，於中間膜之薄片厚度為0.8mm時，較佳為2.0以下，更佳為1.8以下，又更佳為1.5以下，特佳為1.0以下。由於黃色度(YI)越小離聚物樹脂之著色性越小，故下限值未特別限定，可為例如0。又黃色度(YI)係使用測色色差計依據JIS Z8722：2009測定。

【0120】本發明之層壓玻璃與中間膜之接著力可藉由例如WO1999-058334號公報中記載之壓縮剪切強度試驗(Compression shear strength test)測定。壓縮剪切強度，基於容易提高前述接著力之觀點，較佳為15MPa以上，更佳為20MPa以上，特佳為25MPa以上。又，壓縮剪切強度，基於提高層壓玻璃之耐貫通性之觀點，可為50MPa以下。

【0121】如上述，具有1層以上之包含本發明之離聚物樹脂之層的樹脂薄片於作為層壓玻璃中間膜有用。該層壓玻璃中間膜，基於對玻璃等之基材之接著性、透明性、自站性優異之觀點，特佳作為構造材料用(立面用)之層壓玻璃之中間膜。

【0122】又，不限於構造材料用層壓玻璃之中間膜，本發明之層壓玻璃可適當地使用於汽車用前擋風玻璃、汽車用側玻璃、汽車用天窗玻璃、汽車用後玻璃、抬頭顯示

器用玻璃、用於外牆及屋頂之層壓板、面板、門、窗、牆壁、屋頂、遮陽頂蓬、隔音壁、顯示窗、陽台、扶手牆等之建材、會議室之隔板玻璃構件、太陽面板等。

[實施例]

【0123】以下藉由實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限定於下述實施例。

【0124】

[實施例及比較例所得之樹脂之單體單位含量]

針對實施例及比較例所得之離聚物樹脂，如以下進行該離聚物樹脂之(甲基)丙烯酸單位(A)、(甲基)丙烯酸中和物單位(B)、乙烯單位(C)及(甲基)丙烯酸酯單位(D)之含量分析。

【0125】將實施例及比較例所得之離聚物樹脂分別溶解於脫水甲苯/脫水乙酸(75/25質量%)之混合溶劑中，於100℃反應2小時後，於丙酮/水(80/20質量%)之混合溶劑中再沉澱，將(甲基)丙烯酸中和物單位(B)轉換為(甲基)丙烯酸單位(A)。所得樹脂以水充分洗淨後予以乾燥，針對乾燥之樹脂進行下述(1)~(3)。

(1)藉由熱分解GC-MS，分析構成樹脂之單體單位之成分。

(2)依據JIS K0070：1992，測定樹脂之酸價。

(3)使用氙化甲苯與氙化甲醇之混合溶劑，進行樹脂之¹H-NMR(400MHz，日本電子(股)製)測定。

(4)又，將實施例及比較例所得之離聚物樹脂分別進行利用硝酸之微波分解前處理後，藉由ICP發光分析(Thermo Fisher Scientific iCAP6500Duo)，鑑定(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之金屬離子種類及量。

由上述(1)，鑑定(甲基)丙烯酸酯單位(D)及(甲基)丙烯酸單位(A)之種類與構造。自其資訊以及上述(2)及(3)之資訊，算出乙烯單位(C)/(甲基)丙烯酸酯單位(D)/((甲基)丙烯酸單位(A)與(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之合計)之比率。進而自上述(4)之資訊，算出乙烯單位(C)/(甲基)丙烯酸酯單位(D)/(甲基)丙烯酸單位(A)/(甲基)丙烯酸中和物單位(B)之比率。

又，關於原料的乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物(X)之各單體單位含量，係溶解於氘化甲苯或氘化THF，藉由之 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz，日本電子(股)製)測定並算出。

【0126】

[離聚物樹脂中之由強酸及強鹼所成之鹽的含量(殘存無機鹽量)]

秤取0.1g之實施例及比較例所得之離聚物樹脂，於該樹脂中添加超純水10mL，於90℃加溫1小時。隨後放冷，以網眼0.45 μm 之過濾器過濾。過濾所得之濾液作為樣品液，使用離子層析儀(島津製作所(股)製)，藉以下條件測定。由測定所得之波峰面積，定量氯離子或硫酸離子，將該氯離子或硫酸離子之量換算為鈉鹽之量，求出殘存無機鹽量。

(測定條件)

溶離液：碳酸鈉水溶液(0.6mmol/L)與碳酸氫鈉水溶液(12mmol/L)之混合溶液；

流速：1.0mL/分；

管柱溫度：40℃；

管柱：IC-SA2(250L×4.0)

【0127】

[流動性(熔融流動率(MFR))]

依據JIS K7210-1：2014，測定實施例及比較例所用之原料樹脂及實施例及比較例所得之離聚物樹脂之熔融流動率。具體而言，將各樹脂於缸體內熔融，以190℃、2.16 kg荷重條件下，自設置於缸體底部之公稱孔徑2.095mm之模嘴擠出，測定每10分鐘擠出之樹脂量(g/10分)。

【0128】

[耐熱分解性]

依據JIS K7120：1987，評價實施例及比較例所得之離聚物樹脂之耐熱分解性。具體而言，使用示差熱及熱重量同時測定裝置TG-DTA7200(日立高技術科學(股)製)，以升溫速度10℃/分、流量50mL/分之氮氣環境下，測定將各樹脂自20℃加熱至550℃時之重量減少率。以200℃時點之重量為基準重量減少率成為1%時之溫度的1重量%減少溫度(Td1)作為耐熱分解性之指標。

【0129】

[離聚物樹脂之吸水時之透明性(吸水濁度)]

實施例及比較例所得之離聚物樹脂分別於210℃熔融混練，該熔融混練物於210℃之加熱下，以4.9MPa(50 kgf/cm²)之壓力壓縮成形5分鐘，獲得厚度0.8mm之樹脂薄片。所得樹脂薄片切成50mm見方，以切出之樣品浸漬於23℃離子交換水之狀態保持300小時，獲得吸水樣品。擦拭掉附著於自離子交換水取出之吸水樣品表面之水分後，以濁度計HZ-1(SUGA試驗機(股)製)，依據JIS K7136：2000測定吸水樣品之濁度。

【0130】

[離聚物樹脂之緩冷時之透明性(緩冷濁度)]

將以上述方法同樣獲得之樹脂薄片以2片厚度2.7mm之浮法玻璃夾住，使用真空層壓機(日清紡機械電子(股)製1522N)，以100℃於真空層壓機內減壓1分鐘，以保持減壓度及溫度之狀態以30kPa加壓5分鐘，獲得暫時接著體。所得暫時接著體投入至高壓釜中，於140℃、1.2MPa處理30分鐘，獲得層壓玻璃。

以上述方法所得之層壓玻璃加熱至140℃後，以0.1℃/分之速度緩冷至23℃。使用濁度計HZ-1(SUGA試驗機(股)製)，依據JIS K7136：2000測定緩冷操作後之層壓玻璃之濁度。

【0131】

[原料樹脂]

實施例及比較例中，作為離聚物樹脂之原料使用之各

乙 烯 -(甲 基)丙 烯 酸 酯 共 聚 物 (X)之 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 (MMA)之 改 質 量 或 丙 烯 酸 乙 酯 (EA)改 質 量 及 MFR 示 於 表 1。

作 為 EMMA1 使 用 住 友 化 學 (股)製 「ACRYFT」 (註 冊 商 標)WH401F， 作 為 EEA1 使 用 日 本 聚 乙 烯 (股)製 「REXPEARL」 (註 冊 商 標)A4250。

【 0132】

表 1

	MMA 或 E A 改 質 量		M F R
	質 量 %	莫 耳 %	g/10 分
EMMA1	20	6.5	20
EMMA2	25	8.5	7
EMMA3	25	8.5	150
EMMA4	18	5.8	7
EEA1	25	8.5	5

【 0133】

[實 施 例 1]

於 SUS 製 之 耐 壓 容 器 內 導 入 表 1 中 之 EMMA2、100 質 量 份， 於 其 中 添 加 甲 苯 233 質 量 份， 於 0.02MPa 加 壓 下， 於 60℃ 攪 拌， 使 EMMA2 溶 解。 於 所 得 溶 液 中 添 加 氫 氧 化 鈉 之 甲 醇 溶 液 (20 質 量 %)96 質 量 份， 於 100℃ 攪 拌 4 小 時， 使 EMMA2 皂 化， 將 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 單 位 之 一 部 分 轉 換 為 甲 基 丙 烯 酸 鈉 單 位。 其 次， 將 該 溶 液 冷 卻 至 50℃ 後， 添 加 鹽 酸 (20 質 量 %) 83 質 量 份， 於 50℃ 攪 拌 1 小 時， 將 甲 基 丙 烯 酸 鈉 單 位 之 一 部 分 轉 換 為 甲 基 丙 烯 酸， 獲 得 粗 離 聚 物 樹 脂 溶 液。

於 所 得 粗 離 聚 物 樹 脂 溶 液 中 添 加 甲 苯 /甲 醇 (75/25 質 量 %)之 混 合 溶 劑 以 使 粗 離 聚 物 樹 脂 濃 度 成 為 10 質 量 %， 稀 釋

該溶液。其次，所得之粗離聚物樹脂之稀釋溶液調整至 34℃ 後，於前述稀釋溶液中添加對於粗離聚物樹脂溶液 100 質量份為 430 質量份的 34℃ 甲醇，使粒狀樹脂析出。其次，濾取所得粒狀樹脂後，將濾取之粒狀樹脂 100 質量份與水/甲醇 (50/50 質量%) 之混合溶劑 600 質量份混合。由前述混合所得之漿料於 40℃ 攪拌 1 小時，隨後於室溫濾取粒狀樹脂。以水/甲醇 (50/50 質量%) 之混合溶劑進行 3 次之粒狀樹脂的洗淨，獲得經洗淨之離聚物樹脂 1。

所得離聚物樹脂 1 真空乾燥 8 小時以上後進行分析，評價特性。離聚物樹脂 1 之分析結果及評價結果示於表 2。

【 0134 】

[實施例 2]

除了替代 EMMA2 而使用 EMMA3，並將粗離聚物樹脂之稀釋溶液以及甲醇之溫度自 34℃ 改為 37℃ 以外，與實施例 1 同樣，獲得離聚物樹脂 2。所得離聚物樹脂 2 之分析結果及評價結果示於表 2。

【 0135 】

[實施例 3]

除了替代 EMMA2 而使用 EMMA3，並將粗離聚物樹脂之稀釋溶液以及甲醇之溫度自 34℃ 改為 40℃ 以外，與實施例 1 同樣，獲得離聚物樹脂 3。所得離聚物樹脂 3 之分析結果及評價結果示於表 2。

【 0136 】

[實施例 4]

除了替代鹽酸而添加硫酸(30質量%)220質量份以外，與實施例3同樣，獲得離聚物樹脂4。所得離聚物樹脂4之分析結果及評價結果示於表2。

【0137】

[實施例5]

除了替代EMMA2而使用EEA1，將粗離聚物樹脂之稀釋溶液濃度自10質量%改為6質量%，並將粗離聚物樹脂之稀釋溶液以及甲醇之溫度自34℃改為41℃以外，與實施例1同樣，獲得離聚物樹脂5。所得離聚物樹脂5之分析結果及評價結果示於表2。

【0138】

[實施例6]

除了替代EMMA2而使用EMMA1，將氫氧化鈉之甲醇溶液(20質量%)之添加量自96質量份改為73質量份，鹽酸(20質量%)之添加量自83質量份改為63質量份，並將粗離聚物樹脂之稀釋溶液以及甲醇之溫度自34℃改為37℃以外，與實施例1同樣，獲得離聚物樹脂6。所得離聚物樹脂6之分析結果及評價結果示於表2。

【0139】

[實施例7]

與實施例3同樣獲得離聚物樹脂3後，對該離聚物樹脂3之100質量份添加0.1質量份之2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚(BASF公司製；商品名：TINUVIN329)，藉由熔融混練，獲得離聚物樹脂7。所得

離聚物樹脂7之分析結果及評價結果示於表2。

【0140】

[比較例1]

除了將粗離聚物樹脂之稀釋溶液以及甲醇之溫度自34℃改為43℃以外，與實施例1同樣，獲得離聚物樹脂8。所得離聚物樹脂8之分析結果及評價結果示於表2。

【0141】

[比較例2]

除了將粗離聚物樹脂之稀釋溶液以及甲醇之溫度自34℃改為46℃以外，與實施例1同樣，獲得離聚物樹脂9。所得離聚物樹脂9之分析結果及評價結果示於表2。

【0142】

[比較例3]

除了替代鹽酸而添加硫酸(30質量%) 220質量份，將粗離聚物樹脂之稀釋溶液以及甲醇之溫度自34℃改為50℃以外，與實施例1同樣，獲得離聚物樹脂10。所得離聚物樹脂10之分析結果及評價結果示於表2。

【0143】

[比較例4]

除了替代EMMA2而使用EMMA3，將粗離聚物樹脂溶液以對於該粗離聚物樹脂100質量份為500質量份之丙酮/水(80/20質量%)之混合溶劑再沉澱，獲得粒狀樹脂，進而所得粒狀樹脂以丙酮/水(20/80質量%)之混合溶劑洗淨3次以外，與實施例1同樣，獲得離聚物樹脂11。所得離聚物

樹脂 11 之分析結果及評價結果示於表 2。

【 0144】

[比較例 5]

除了替代 EMMA2 而使用 EMMA4，將氫氧化鈉之甲醇溶液 (20 質量 %) 之添加量自 96 質量份改為 66 質量份，將鹽酸 (20 質量 %) 之添加量自 83 質量份改為 57 質量份以外，與實施例 1 同樣，獲得離聚物樹脂 12。所得離聚物樹脂 12 之分析結果及評價結果示於表 2。

【 0145】

表 2

	原料 樹脂	離聚物樹脂							評價結果					
		單體單位					殘存無機鹽			添加劑	流動性	耐熱 分解性	透明性	
		各單位之含量			合計含量		種類	含量						
		A	B	D	A+B	A+B+D								
莫耳%	莫耳%	莫耳%	莫耳%	莫耳%	莫耳%	mg/kg	phr	g/10 分	°C	%	%			
實施例 1	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	10	-	0.1	370	1.1	2.0	
實施例 2	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	40	-	1.6	372	1.3	1.8	
實施例 3	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	83	-	1.6	381	2.0	1.0	
實施例 4	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	Na ₂ SO ₄	281	-	1.7	377	1.3	1.3	
實施例 5	EEA1	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	100	-	0.1	358	1.6	3.5	
實施例 6	EMMA1	5.0	1.3	0.2	6.3	6.5	NaCl	70	-	0.4	379	1.8	4.8	
實施例 7	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	92	0.1	1.8	392	1.2	1.3	
比較例 1	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	462	-	0.1	379	35	3.1	
比較例 2	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	1100	-	0.1	380	66	4.2	
比較例 3	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	Na ₂ SO ₄	1780	-	0.1	388	35	9.4	
比較例 4	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	0	-	1.6	327	1.2	2.8	
比較例 5	EMMA4	4.5	1.2	0.1	5.7	5.8	NaCl	10	-	0.1	360	1.3	12	

【0146】如表2所示，實施例1~7所得之離聚物樹脂確認1%重量減少溫度(Td1)高，及吸水濁度及緩冷濁度低，

透明性高。相對於此，比較例 1~5 所得之離聚物樹脂，1% 重量減少溫度、吸水濁度及緩冷濁度中之至少 1 者為不良之結果。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種離聚物樹脂，其包含

(甲基)丙烯酸單位(A)，

(甲基)丙烯酸中和物單位(B)，及

乙烯單位(C)，

前述單位(A)及前述單位(B)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%，前述離聚物樹脂中之由強酸及強鹼所成之鹽之含量為1~300 mg/kg。

【請求項2】如請求項1之離聚物樹脂，其中前述離聚物樹脂進而包含(甲基)丙烯酸酯單位(D)，前述單位(A)、前述單位(B)及前述單位(D)之合計含量，以構成前述離聚物樹脂之全部單體單位為基準，為6~10莫耳%。

【請求項3】如請求項1或2之離聚物樹脂，其中前述由強酸及強鹼所成之鹽係鹼金屬及/或鹼土類金屬之金屬鹽。

【請求項4】如請求項1或2之離聚物樹脂，其中前述由強酸及強鹼所成之鹽係由選自由鈉離子及鉀離子所成之群之至少1種陽離子與選自由鹵離子、硝酸離子及硫酸離子所成之群之至少1種陰離子所成之鹽。

【請求項5】一種樹脂薄片，其具有1層以上之包含如請求項1至4中任一項之離聚物樹脂之層。

【請求項6】一種層壓玻璃中間膜，係由如請求項5之樹脂薄片而成。

【請求項 7】一種層壓玻璃，其具有 2 片玻璃板與配置於該 2 片玻璃板之間之如請求項 6 之層壓玻璃中間膜。