

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4511907号
(P4511907)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B 17/10 (2006.01)

B 32 B 17/10

C03C 27/12 (2006.01)

C 03 C 27/12

D

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2004-322741 (P2004-322741)
 (22) 出願日 平成16年11月5日 (2004.11.5)
 (65) 公開番号 特開2005-289038 (P2005-289038A)
 (43) 公開日 平成17年10月20日 (2005.10.20)
 審査請求日 平成19年7月3日 (2007.7.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-64847 (P2004-64847)
 (32) 優先日 平成16年3月8日 (2004.3.8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (72) 発明者 松堂 真樹
 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学
 工業株式会社内
 審査官 横島 隆裕

(56) 参考文献 特開2003-238217 (JP, A)
)
 特表平11-512695 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性樹脂シート、合わせガラスの製造方法及び合わせガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

可塑剤濃度の異なる層(A)と層(B)とが積層された熱可塑性樹脂シートからなる合わせガラス用中間膜を2枚のガラス板で挟み100以上で加熱して合わせガラスを製造した後、20以上30以下の温度条件下で、かつ湿度20%RH~30%RHの条件下で30日以上の期間、該合わせガラスを養生して熱可塑性樹脂シートの層(A)と層(B)との間で可塑剤を移行させ層(A)と層(B)とを平衡可塑剤含有量に到達させることを特徴とする合わせガラスの製造方法。

【請求項2】

層(A)と層(B)の層間で移行する可塑剤の量が、層(A)のポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して1重量部以上であることを特徴とする請求項1記載の合わせガラスの製造方法。 10

【請求項3】

可塑剤濃度の異なる樹脂膜(A)と樹脂膜(B)とを重ね合わせて貼り合わせた多層樹脂シートからなる合わせガラス用中間膜を2枚のガラス板で挟み100以上で加熱して合わせガラスを製造した後に、20以上30以下の温度条件下で、かつ湿度20%RH~30%RHの条件下で30日以上の期間、該合わせガラスを養生して熱可塑性樹脂シートの層(A)と層(B)との間で可塑剤を移行させ、層(A)と層(B)とを平衡可塑剤含有量に到達させることを特徴とする合わせガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は優れた耐貫通性を有する合わせガラス用中間膜に適した熱可塑性樹脂シートおよびこの熱可塑性樹脂シートを合わせガラス用中間膜として用いた合わせガラスに関する。

【背景技術】**【0002】**

一般に、一対のガラス板間に可塑化ポリビニルブチラールからなる中間膜を介在させた合わせガラスは、透明性、耐候性、接着性がよく、しかも破損時に破片が飛散しなくて安全性に優れているため、例えば、自動車等の交通車両の窓ガラスや、建築物の窓ガラスとして広く使用されている。また、近年は合わせガラスの用途の多様化が進み、装飾性、断熱性、合わせ加工性、耐貫通性等の付加価値も合わせガラスに要求されるようになってきている。このため、単一樹脂膜からなる単層中間膜では要求項目を全て満足させることが困難となり、単層中間膜にかわり多層樹脂膜からなる多層中間膜が注目されている。このうち、耐貫通性能を向上させる手段として、分子構造の異なるポリビニルブチラール樹脂を積層した多層樹脂膜や可塑剤部数の異なる樹脂層を積層した多層樹脂膜からなる中間膜によって耐貫通性能を向上させることができることが報告されている。（特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）

【0003】

しかし、これらの方法では、複数枚の樹脂膜をガラスの上で重ね合わせる作業が必要であるため作業効率が悪いといった生産性の低さや、重ね合わせた樹脂膜の界面が平滑でない場合には、生じた光学歪みによって合わせガラスを透過した像がひずむことがある等の問題点があった。さらに、一般的に可塑剤部数を低下させると樹脂膜は非常に固くなり取扱いにくくなるため製造時に樹脂膜が固すぎて樹脂膜をロール芯に巻き付けることができなくなるといった問題点があった。さらに樹脂膜を積層する作業を経ると樹脂膜の間に空気が気泡として残留するおそれがあり残留した気泡は合わせガラスから除去することが難しいといった問題点があった。さらに、中間膜とガラスと貼り合わせるために加熱した時に樹脂膜内に残留している空気が加熱により気泡として現れるおそれがあった。このように複数枚の樹脂膜を重ね合わせて貼り合わせ多層中間膜とした合わせガラスでは視認性に優れた合わせガラスを得るための条件設定が難しいといった問題点があった。

【0004】

また、可塑剤濃度の異なる2枚の樹脂膜を重ね合わせて硬さの違う樹脂膜を積層した多層中間膜とすることにより耐貫通性能を向上させる方法が提案されている（特許文献3参照）。しかし、この方法では、合わせガラスの外観向上のために実施される高温、高圧のオートクレーブ処理において、2枚の樹脂膜が融着してしまい均一の単層膜になるため、オートクレーブ処理を伴う合わせガラスでは耐貫通性能を向上させることができないといった問題点があった。

また、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、アイオノマーといった樹脂は、ポリビニルブチラール樹脂と種類の異なるため、樹脂の特性が異なりガラスとの貼り合わせ時に高温の加熱が必要であるといった問題点があった。さらに、樹脂の種類によってはポリビニルブチラール樹脂と接着しない樹脂もあった。

また、中間膜の膜厚を大きくすることも耐貫通性向上には有効であるが、この方法ではガラス重量が大きくなるため、燃費向上のために必要な車両の軽量化には適当ではなく、また、厚くなるため合わせガラスを取り扱いにくくなるといった欠点もあった。

【0005】

【特許文献1】特開平3-124440号公報

【特許文献2】特開平3-124441号公報

【特許文献3】特開平5-85782号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

【0006】

本発明は上記のごとき従来の多層中間膜の問題点を解消し、合わせガラスの耐貫通性等の性能を向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

請求項1記載の熱可塑性樹脂シートは、可塑剤を含むポリビニルブチラール樹脂からなる層(A)と、可塑剤を含み、かつ層(A)と樹脂構造の異なるポリビニルブチラール樹脂からなる他の層(B)とを、少なくとも2層の層(A)と少なくとも1層の層(B)とからなる多層押出シートに押出成形した熱可塑性樹脂シートであり、層(A)より内側に層(B)が積層されている熱可塑性樹脂シートであって、熱可塑性樹脂シートをオートクレーブにより1MPa以上に加圧しながら100以上に加熱して、可塑剤の濃度勾配によって層(A)と層(B)のいずれかに可塑剤を移行させた後、20以上30以下の温度条件下で、かつ湿度20%RH～30%RHの条件下で30日以上の期間、熱可塑性樹脂シートを養生して、樹脂構造の差異によるポリビニルブチラール樹脂の極性差によって層(A)と層(B)のいずれかに可塑剤を移行させて平衡可塑剤分布を有する多層熱可塑性樹脂シートとするオートクレーブ終了後の養生試験の前後において、オートクレーブ終了後の養生試験を終えた後で引っ張り歪み速度1250%/分で測定した0以上、25

以下の範囲の応力歪み曲線から得られた層(B)の弾性率が、オートクレーブ終了時の弾性率よりも10MPa以上増加し、かつ、引っ張り歪み速度1250%/分で測定した0以下、-20以上の範囲の応力歪み曲線から得られた層(A)の弾性率が10MPa以上減少する熱可塑性樹脂シート。

【0008】

請求項2記載の熱可塑性樹脂シートは、熱可塑性樹脂シートが平衡可塑剤含有量に達したオートクレーブ終了後の養生試験の後において、引っ張り歪み速度1250%/分で測定した-10、0、23における応力歪み曲線から得られた層(B)の弾性率が、いずれの温度においても層(A)より大きい請求項1に記載の熱可塑性樹脂シート。

【0009】

請求項3記載の熱可塑性樹脂シートは、熱可塑性樹脂シートが平衡可塑剤含有量に達したオートクレーブ終了後の養生試験の後において、引っ張り歪み速度1250%/分で測定した0以上、25以下の範囲の応力歪み曲線から得られた層(B)の最大点応力が、オートクレーブ終了時の最大点応力よりも0.5MPa以上増加し、かつ、引っ張り歪み速度1250%/分で測定した0以下、-20以上の範囲の応力歪み曲線から得られた層(A)の最大点応力が0.5MPa以上減少することを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂シート。

【0010】

請求項4記載の熱可塑性樹脂シートは、熱可塑性樹脂シートが平衡可塑剤含有量に達したオートクレーブ終了後の養生試験の後において、引っ張り歪み速度1250%/分で測定した-10、0、23における応力歪み曲線から得られた層(B)の最大点応力が、いずれの温度においても層(A)より大きいことを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性樹脂シート。

【0011】

請求項5記載の熱可塑性樹脂シートは、熱可塑性樹脂シートが平衡可塑剤含有量に達したオートクレーブ終了後の養生試験の後において、引っ張り歪み速度1250%/分で測定した-10、0、23における応力歪み曲線から得られた層(B)の破断エネルギーが、いずれの温度においても層(A)より高いことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【0012】

請求項6記載の熱可塑性樹脂シートは、層(A)におけるポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度と残存アセチル基の含有量が、層(B)よりも多い請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シートである。

10

20

30

40

50

【0013】

請求項 7 記載の熱可塑性樹脂シートは、少なくとも各層の平衡可塑剤含有量が互いに異なる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂シートである。

【0014】

請求項 8 記載の根知可塑性樹脂シートは、すくなくとも層 (A) と層 (B) のいずれか一方の層に衝撃吸収微粒子が分散されている請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂シートである。

【0015】

請求項 9 記載の熱可塑性樹脂シートは、すくなくとも層 (A) と層 (B) のいずれか一方の層にアセタール化度が 60 ~ 85 モル% の架橋されたポリビニルアセタール樹脂微粒子が分散されている請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂シートである。 10

【0016】

請求項 10 記載の合わせガラスの製造方法は、可塑剤濃度の異なる層 (A) と層 (B) とが積層された熱可塑性樹脂シートからなる合わせガラス用中間膜を 2 枚のガラス板で挟み 100 以上で加熱して合わせガラスを製造した後、20 以上 30 以下の温度条件下で、かつ湿度 20 % RH ~ 30 % RH の条件下で 30 日以上の期間、該合わせガラスを養生して熱可塑性樹脂シートの層 (A) と層 (B) との間で可塑剤を移行させ層 (A) と層 (B) とを平衡可塑剤含有量に到達させる合わせガラスの製造方法である。

【0017】

請求項 11 記載の合わせガラスの製造方法は、層 (A) と層 (B) の層間で移行する可塑剤の量が、層 (A) のポリビニルブチラール樹脂 100 重量部に対して 1 重量部以上である請求項 9 記載の合わせガラスの製造方法である。 20

【0018】

請求項 12 記載の合わせガラスの製造方法は、可塑剤濃度の異なる樹脂膜 (A) と樹脂膜 (B) とを重ね合わせて貼り合わせた多層樹脂シートからなる合わせガラス用中間膜を 2 枚のガラス板で挟み 100 以上で加熱して合わせガラスを製造した後に、20 以上 30 以下の温度条件下で、かつ湿度 20 % RH ~ 30 % RH の条件下で 30 日以上の期間、該合わせガラスを養生して熱可塑性樹脂シートの層 (A) と層 (B) との間で可塑剤を移行させ、層 (A) と層 (B) とを平衡可塑剤含有量に到達させる合わせガラスの製造方法である。 30

【0019】

請求項 13 記載の合わせガラスは、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる合わせガラスである。

【0020】

本発明の熱可塑性樹脂シートは、オートクレーブ処理により層 (A) と層 (B) の弾性率や最大破断点応力を変化させる。すなわち、オートクレーブ処理を経てしばらく時間が経過した後に、層 (A) と層 (B) との間で可塑剤が平衡可塑剤量に達するように制御する。これにより、押出成形により多層樹脂シートとして取り扱うことができる。

しかも、合わせガラスと貼り合わせた後に、層 (A) と層 (B) の硬さが所望の硬さに達する。したがって、本発明の熱可塑性樹脂シートは、多層樹脂膜としての取扱いも容易であり、更に、優れた耐貫通性を有する合わせガラスを提供することができる。 40

【0021】

なお、樹脂の極性差を制御する方法としては特に限定されるものではないが、例えば熱可塑性樹脂がポリビニルアセタール樹脂である場合、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度と残存アセチル基の量を調整することにより極性を変えることができる。ポリビニルアセタール樹脂が、例えばポリビニルブチラール樹脂（以下、PVB と略記する）である場合は、PVB のブチラール化度と、残存アセチル基の量を増加させれば極性を低下させることができる。ポリビニルアセタール樹脂が PVB である場合、そのブチラール化度、及び残存アセチル基量は、JIS K - 6728 「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠して測定することができる。また、ポリビニルアセタール樹脂が PVB 以外のポリ 50

ビニルアセタール樹脂である場合、そのアセタール化度は J I S K - 6 7 2 9 「ポリビニルホルマール試験方法」に準拠して残存アセチル基の量とビニルアルコール由来の水酸基の量とを測定し、両成分を百分率換算した換算値を 1 0 0 から差し引くことにより算出することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明では、高温、高圧にさらされるオートクレープ工程を、可塑剤を移行させる手段として利用する。高温、高圧に加熱、加圧することにより各層間で可塑剤が移行し、且つ、外観良好な合わせガラスの製造が可能となる。合わせガラスの完成後については、20 ~ 30 、 20 ~ 30 % R H の温度、湿度条件下で 30 日以上保管することで優れた耐貫通性を有する合わせガラスとなる。保管条件の温度、湿度条件が適切でないと、合わせガラスの接着性が変化したり、合わせガラス端部が白化して外観不良となったり、中間膜中の含水率が変化して、合わせガラスの重要な品質である耐貫通性能を低下させる可能性がある。保管する日数としては 14 日以上であればほぼ平衡状態に達する。なお、30 日以上保管すれば各層間における可塑剤の移行が完全に平衡に達するので特に好ましい。

なお、あらゆる温度範囲で、高い耐貫通性を有するためには、ガラスと中間膜が接触する層（A）が柔らかく、内部の層（B）が固い方が望ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明において中間膜の層（A）および層（B）の弾性率は、引っ張り試験装置を用い、各温度条件下で J I S K 6 7 7 1 に準拠して測定することにより算出することが出来る。すなわち、まず、合わせガラス用中間膜のダンベル 3 号の試験片を、引っ張り速度 500 mm / 分で引っ張り試験を行って、引っ張り破断抵抗力を測定することで応力 - 歪み曲線を描く。そして、得られた応力 - 歪み曲線の初期の勾配より弾性率を算出する。この際の引っ張り歪み速度は、引っ張り速度（500 mm / 分） / 測定間距離（40 mm） × 100 で求められ、1250 % / 分となる。

なお、中間膜の硬さはガラス転移点を指標として評価することもできる。ガラス転移点を指標とする場合は、より柔軟な熱可塑性樹脂シートの方がガラス転移温度は低くなる。

オートクレープによる高温、高圧条件下で処理された時に可塑剤は層（A）、層（B）間を高濃度側から低濃度側へ移行する。オートクレープでの加熱、加圧条件には種々の条件が存在するが、可塑剤を移行させるために加熱加圧条件を特別に設定する必要はない。なお、中間膜とガラスとの間隙の残留空気を中間膜中に溶解、拡散させるために 100 以上、1 M P a 以上の温度、圧力条件で実施するのが好ましい。より望ましくは 130 ~ 140 、 1.2 ~ 1.4 M P a である。

【 0 0 2 4 】

本発明の熱可塑性樹脂シートは、オートクレープにおいては可塑剤の濃度が樹脂膜の間で濃度差を縮めるように移行するためガラスとの接着に際して多層樹脂膜の各層間の弾性率の差異が小さく、貼り合わせ作業が容易である。また、可塑剤の移行により各層間の接着力が高まるため層間剥離しにくくなる。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明では、オートクレープ後に養生すると、層（A）と層（B）の樹脂の極性を制御しているので、オートクレープ後は樹脂の極性に起因する可塑剤の移行が再び起こり、樹脂の極性に基づく平衡状態に達するまで可塑剤の移行が起こる。これにより、各樹脂層の弾性率は最終的な弾性率に到達する。その結果、中間膜がガラスと接触する層（A）の弾性率を低く保ち、中間膜内部の層（B）の弾性率を高く保つことが可能となり、低温から高温まで耐貫通性や透明性、耐候性に優れた合わせガラスを提供することが可能となった。

層（A）、層（B）間での可塑剤の移行が完了した時の各層の可塑剤含有量は層（A）のポリビニルブチラール樹脂 100 重量部に対して可塑剤 30 重量部以上、45 重量部以下であることが望ましい。より好ましくは、ポリビニルブチラール樹脂 100 重量部に対して可塑剤 35 重量部以上、42 重量部以下であることが望ましい。層（B）についてはポリビニルブチラール樹脂 100 重量部に対して可塑剤 10 重量部以上、30 重量部以下

10

20

30

40

50

であることが望ましい。より好ましくは、ポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して可塑剤15重量部以上、30重量部以下であることが望ましい。

【0026】

なお、本発明においては可塑剤を狙いどおりに移行させるためには、層(A)と層(B)のそれぞれの厚み、それぞれの層を構成する樹脂の極性、それぞれの層に含まれる可塑剤量を調製する必要がある。なお、本発明においては、樹脂中に含まれる可塑剤の絶対量と可塑剤濃度の両方とも重要である

すなわち、高温に加熱された時に移行する可塑剤の絶対量は、まず押出成形時におけるそれぞれの層間の可塑剤濃度差により大きく影響を受ける。また、可塑剤濃度の高い層に含まれる可塑剤の絶対量にも依存する。その上で、可塑剤の移行を受けた層は厚みが薄いほど柔軟性が向上する。また、養生時に層間を移行する可塑剤量はそれぞれの樹脂の極性差に大きく影響される。10

【0027】

ポリビニルブチラール樹脂の極性については、ブチラール化度、残存アセチル基の量を増減させて樹脂構造の異なる樹脂として制御できる。ブチラール化度の制御方法については、原料であるポリビニルアルコール(以下、PVAと記す)からポリビニルブチラール樹脂を製造する時のブチラール化反応の反応条件により制御することができる。例えば、反応時に使用されるブチルアルデヒドの量を増加させたり、反応時間を延長することによりブチラール化度を高めることができる。なお、ポリビニルブチラール樹脂中の残存アセチル基の量については、ブチラール化反応の反応条件では制御することができないので、原料であるPVAの種類を選択することにより制御することができる。原料のPVA中に含有されるアセチル基量を多くすれば、製造されたポリビニルブチラール樹脂のアセチル基の量も多くできる。可塑剤の移行を制御する樹脂の極性は、ブチラール化度と残存アセチル基の合計量で決定される。なお、合計量が多いほど樹脂の極性が低くなり、極性が低下するにしたがってポリビニルブチラール樹脂は可塑剤をより含有しやすくなる。20

【0028】

PVBの原料であるPVAの平均重合度は好ましくは500～3000である。重合度が500未満であると合わせガラスの耐貫通性能が劣り、逆に3000を超えると押し出し成形性が極端に低下したり、強度が大きすぎて安全ガラスとしては通常用いられないからである。より好ましい重合度は1000～2500である。PVB樹脂のブチラール化度は40モル%以上であることが好ましい。ブチラール化度が40モル%未満であると、可塑剤との相溶性がよくなく、可塑剤がブリードし、中間膜とガラスの接着力低下などの影響が出るため好ましくなく、70モル%を超えると合わせガラス中間膜が柔らかくなり、十分な耐貫通性能を発現しなくなる。30

【0029】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、ポリビニルアルコールを温水に溶解し、得られた水溶液を所定の温度、例えば0～90、好ましくは10～20に保持しておいて、所要の酸触媒及びアルデヒドを加え、攪拌しながらアセタール化反応を進行させる。次いで、反応温度を70に上げて熟成し反応を完結させ、その後、中和、水洗及び乾燥を行ってポリビニルアセタール樹脂の粉末を得る方法等が挙げられる。40

【0030】

上記アルデヒドとしては特に限定されず、例えば、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、n-ヘキシリアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド等の脂肪族、芳香族、脂環族アルデヒド等が挙げられる。好ましくは、炭素数4～8のn-ブチルアルデヒド、n-ヘキシリアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒドである。炭素数4のn-ブチルアルデヒドは、得られるポリビニルアセタール樹脂の使用により、各樹脂膜の接着強度が強くなり、また耐候性にも優れ、しかも樹脂の製造50

も容易となるので、より好ましい。これらは、単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0031】

また、ポリビニルアセタール樹脂については架橋されていても良い。ポリビニルアセタール樹脂を架橋する場合、ポリビニルアセタール樹脂を架橋する方法としては、例えば、ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド等のアルデヒドによりアセタール化する際に、グルタルアルデヒドのようなジアルデヒドを用いて、分子間をジアセタール結合により軽度に架橋させる方法；ポリビニルアルコールのアセタール化反応において目的のアセタール化度の少なくとも90%に達した後、これに酸触媒を追加して60~95%で反応させることにより、ポリビニルアセタール分子間をモノブチラール結合によって架橋する方法；得られたポリビニルアセタール樹脂に残存する水酸基と反応する架橋剤を添加し、水酸基を架橋する方法等が挙げられる。10

【0032】

上記水酸基と反応する架橋剤としては、例えば、グリオキサザール、硫黄原子を分子鎖中に含むジアルデヒド、グリオキサザール-エチレングリコール反応物、両末端がアルデヒドで変性されたポリビニルアルコール、ジアルデヒドデンプン、ポリアクロレイン等のジアルデヒド類、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等のメチロール類、-ヒドロキシエチルスルホン酸、エピクロルヒドリン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル化されたビスフェノールA型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル化されたグリセリン、分子鎖中に3つ以上のグリシジルエーテル基を有するポリエチレングリコール、トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテル変性物、ソルビトールのポリグリシジルエーテル変性物、ソルビタンのポリグリシジルエーテル変性物、ポリグリセロールのポリグリシジルエーテル変性物等のエポキシ類、ジカルボン酸、トリエチレングリコールとアクリル酸メチルとのマイケル付加物、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体とイソブチレン-無水マレイン酸共重合体との混合物等の多価カルボン酸、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4,4'-ジッシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、ポリフェノール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチルエステル、ラクタム、オキシム、アミド、3級アルコール等でブロックされたポリイソシアネート等が挙げられる。20

【0033】

PVB樹脂に添加される可塑剤としてはトリエチレングリコールジ2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサネット、トリエチレングリコールジ-カプリエート等が上げられる。これらの可塑剤については単独でも、あるいは数種類が併用されても良いが、添加量は層(A)についてはPVB100重量部に対して30~50重量部の範囲が好ましく、層(B)についてはPVB100重量部に対して10~35重量部の範囲が好ましい。層(A)の可塑剤の部数が30重量部未満であるとPVB樹脂の可塑化効果が不十分のためガラスとの接着性が低下し、合わせガラス製造時に中間膜表面に付与されているエンボス形状が消滅しないおそれがあり、50重量部を超えると可塑剤が相溶しなくなり分離してしまうおそれがあるため好ましくない。30

本発明では、層(B)中の可塑剤の部数が10重量部未満であるとPVB樹脂の可塑化効果が極めて不充分となり、中間膜全体がかたくなり、製造された多層中間膜を取り扱いにくくなる。また、層(B)中の可塑剤の部数が35重量部を超えると層(B)が柔らかくなりすぎて、製造された多層中間膜を取り扱いにくくなったり、耐貫通性が低下する恐れがある。

【0034】

50

50

50

50

50

50

さらに、合わせガラス中間膜にはガラスとの接着力を調節する目的でカルボン酸金属塩や、変性シリコンオイルなどを添加することができる。カルボン酸金属塩としては炭素数が12以下の脂肪族モノカルボン酸またはジカルボン酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。金属成分としてはMg、Na、K等、またカルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カブリル酸などが挙げられる。好ましいカルボン酸金属塩の例としては酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、プロピオン酸マグネシウムなどが挙げられるが、これらの中でも酢酸カリウム、酢酸マグネシウムが好ましい。また、変性シリコンオイルとしてはエーテル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エステル変性シリコンオイル、アミン変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイルなどが挙げられこれらは一般にポリシロキサンに変性すべき化合物を反応せしめて得られる粘調な液体である。以上の添加剤の他にも紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、染料などの各種添加剤を含有してもよく、従来公知のものが使用可能である。

【0035】

更に、例えば、熱可塑性樹脂シートには、衝撃吸収微粒子が分散されていても良い。このような衝撃吸収微粒子を分散させた場合、合わせガラス用中間膜に力が加わった際に、樹脂と衝撃吸収微粒子との界面において滑りが発生することにより、衝撃を吸収することができる。上記衝撃吸収微粒子としては特に限定されないが、例えば、周りの樹脂と屈折率が近く、得られる合わせガラス用中間膜の可視光線透過率等を悪化させにくいことから、ポリビニルアセタールの架橋微粒子が好適である。なお、上記の衝撃吸収樹脂粒子の粒径としては特に限定されないが、1μm以上、50μm以下であることが好ましい。粒径が1μm未満であると耐貫通性能を向上する効果が十分ではなく、50μmより大きいと、合わせガラスとした時に視野に明らかなハーデスポット（不透明な連続部分）を生成する可能性がある。上記の衝撃吸収微粒子の配合量としては特に限定されず、ポリビニルアセタール樹脂等の樹脂の総重量100重量部に対して好ましい下限は0.01重量部、好ましい上限は10重量部である。0.01重量部よりも少ないと耐貫通性向上の効果が期待できず、10重量部より多いと、配合物の溶融粘度が高くなり押出成形が難しくなる恐れがある。

【0036】

なお、衝撃吸収微粒子として合わせガラスに遮熱性能などの機能を付与できるインジウム錫微粒子（ITO微粒子）などの金属微粒子を用いてもよい。なお、熱可塑性樹脂シートと金属微粒子の界面で効率よく滑りを発生させるためにITOなどの金属微粒子の表面を疎水性材料でコーティングしておくことがより好ましい。

【0037】

本発明の中間膜は、多層積層シートであれば積層される層（A）と層（B）積層形態は特に限定されないが、例えば、層（A）／層（B）／層（A）の3層積層シート、層（A）／層（B）／層（A）／層（B）／層（A）の5層積層シート等が例示される。これらの積層形態の内、層（A）／層（B）／層（A）の3層積層シートが特に好ましい。

尚、上記積層シートにおいて、層（A）どうし、層（B）どうしの厚さはそれぞれ同じであっても良いし、異なっていても良い。

【0038】

したがって、層（A）を表層とする本発明の多層積層シートでは、層（A）は使用されるポリビニルブチラール樹脂のアセタール化度と残存アセチル基の含有量が層（B）よりも多くなるように設定すれば、樹脂の極性が低く、より多くの可塑剤を含有させることができる。そのため、製造された中間膜の中間膜表面をガラスとの貼り合わせまでに間に柔らかくしておくことができる。また、合わせガラス作成時に実施されるプレス工程で、よりガラスと中間膜との密着性を上げることができる。また、ガラスとの貼り合わせにおいて通常のPVB系中間膜の場合に匹敵する良好な作業性が得られる。また、層（B）に使用されるポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度と残存アセチル基を含有量が層（A）よりも多くなるように設定したうえで、層（A）に層（B）よりも多くの可塑剤を

含有させた多層樹脂シートを押し出し成形により製造してもよい。この場合は、可塑剤の移行現象による層（A）と層（B）の弾性率の設計が難しくなるがそれぞれの層の弾性率のバランスをとることで耐貫通性を向上させることができる。

【0039】

中間膜全体の厚さは、通常の合わせガラス中間膜としての厚みである0.3～1.6mmが好ましい。この厚さは厚い方がより耐貫通性能に優れることになるが、合わせガラスとして最低限必要な耐貫通性能を考慮すると実用上は前記の範囲が好適である。上記層（A）の厚さは0.01mm以上が好ましい。その理由は、0.01mm未満であると柔軟な層（A）で衝撃を吸収できなくなり、耐貫通性能が低下する場合があるからである。

また、上記層（B）の厚みは中間膜全体の10%以上である必要がある。層（B）の厚みが中間膜全体の厚みの10%未満であると十分な耐貫通性能を得られないからである。

【0040】

多層中間膜の製造方法としては例えば、多層押出機を用いて多層押出する成形方法が好ましい。なお、本発明の合わせガラス製造方法では、本発明の熱可塑性樹脂シートからなる多層中間膜に限らず、層（A）、層（B）を形成する樹脂膜をそれぞれ別々に製膜してから積層する方法で得られた多層中間膜を用いても良いが、改めて積層する工程が必要になったり、各膜同士の界面の平滑性の悪さにより、光学歪みを生じたり、気泡を含むしたりしやすいため、本発明のように押し出し成形された多層樹脂シートの方が好ましい。

【0041】

（作用）

本発明の性能制御方法を用いると多層シートにおいて、押し出し成型時の各層に含有される可塑剤を、オートクレーブの時点で一旦可塑剤を移行させた後、養生によって各層のPVB樹脂の極性差を利用し、可塑剤を再び経時に移行させることにより、最終的に、所望の平衡可塑剤含有量分布を有する多層シートとすることができます。

また、本発明の熱可塑性樹脂シートを合わせガラスに用いると、ガラスと接触する側の層（A）の弾性率を経時で低下させ、内部の層（B）の弾性率を経時で上昇させることができるので、製造時の多層シートとは異なり低温から高温における耐貫通性能が著しく向上する。

【発明の効果】

【0042】

本発明の合わせガラス用中間膜は、押し出し成形により得ることができる。また、最終的に合わせガラスとされた時には耐貫通性に優れる。また、押し出し成形により得られるため樹脂を複数枚重ねた多層中間膜と比べて光学歪みが少ない。

さらに、樹脂を複数枚重ねて中間膜とした場合は、重ね合わせた樹脂膜をガラスに貼り合わせ高温、高圧のオートクレーブで処理すると、意図されない可塑剤の移行が発生して耐貫通性が低下する恐れがある。しかし、本発明ではオートクレーブにおける可塑剤の移行を予め想定して多層樹脂シートが設計されているため、特に低温での耐貫通性に優れる。

【実施例】

【0043】

本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

（実施例1）

1. 層（A）用の熱可塑性樹脂組成物（A）の調製

PVB樹脂（平均重合度1700，残存アセチル基1mol%，ブチラール化度68mol%）100重量部に対し、可塑剤としてトリエチレングリコールジ2エチルヘキサノエート（3GO）40重量部、接着力調整剤として酢酸マグネシウム/2-エチル酛酸マグネシウム混合物を樹脂組成物全量に対してマグネシウム量が50ppmになるように添加混合して樹脂組成物（A）を調製した。

10

20

30

40

50

【0044】

2. 層(B)用の熱可塑性樹脂組成物(B)の調製

PVB樹脂(平均重合度1700, 残存アセチル基1mol%, プチラール化度65mol%)100重量部に対し, 可塑剤としてトリエチレングリコールジ2エチルヘキサノエート(3GO)25重量部を添加混合して樹脂組成物(B)を調製した。

3. 中間膜の作成

樹脂組成物(A)と、樹脂組成物(B)とを使用し、多層押出機を用いて厚さ0.75mmの層(A)/層(B)/層(A)の3層中間膜(PVBシート)を作成した(層厚比は表1に示した)。次に一対のエンボスロールを用いて、PVBシートの両面に微細な山形の凹凸からなる多数のエンボスを付与し、両面にエンボス模様が形成された中間膜を製造した。得られた中間膜を温度20~25, 湿度25~30%RHの雰囲気下に2時間放置して調湿した。10

【0045】

上記で得られた、樹脂組成物(A)及び樹脂組成物(B)を用いて、層(A)、層(B)単独のシートを作成し、得られたシートを用いて引っ張り試験(3号ダンベル使用、引っ張り速度500mm/分)を行い、-30、0、23における弾性率、最大点応力、破断エネルギーを求めた。結果を表1に示した。

【0046】

次いで、2枚の透明な無機平板ガラスの間に上記で得られた中間膜を挟み、合わせガラス構成体(積層体)をゴムパックにいれ、ゴムパック内の圧力を11.3kPaまで脱気し脱気状態のまま80まで昇温し、この温度を30分間保持した。ついでオートクレーブ中で圧力1.3MPa、温度140で熱压着処理を行い中間膜が層(A)/層(B)/層(A)(層厚比:0.25/0.25/0.25)の構成の透明な合わせガラスを得た。20

【0047】

〔オートクレーブ直後の耐貫通性能〕

上記で得られた合わせガラス(オートクレーブ直後及びオートクレーブから30日経過後)各10枚を所定の温度で雰囲気中に4時間放置した後、耐貫通性能をJIS-R-3212に従い評価した。尚、耐貫通性能として、鉄球が50%貫通しない高さを合格としその高さを耐貫通性(MBH)とした。結果を表4に示した。30

【0048】

〔オートクレーブ後の可塑剤量の測定〕

上記の合わせガラス構成体を作成する方法に準じ、中間膜とガラスとの間にポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムと略記する)を挟んだ構成体として、ゴムパックにいれ、ゴムパック内の圧力を11.3kPaまで脱気し脱気状態のまま80まで昇温し、この温度を30分間保持した。ついでオートクレーブ中で圧力1.3MPa、温度140で熱压着処理を行い中間膜が層(A)/層(B)/層(A)(層厚比:0.25/0.25/0.25)の構成のPET/中間膜/PET構成体を得た。

【0049】

この構成体よりPETフィルムを剥がし、25で12時間保管した後、下記の方法でオートクレーブ後の可塑剤量を求めた。40

先ず、保管後の構成体の屈折率を測定した。ここで可塑剤が増加すれば樹脂シートの屈折率が増加することを利用して、中間膜の層(A)中の可塑剤量を算出した。一方、中間膜の内部の層(B)中の可塑剤は、構成体に含有される可塑剤の量から屈折率より算出した層(A)中の可塑剤量を差し引いて層(B)中に含有される可塑剤量とした。結果を表1、2、3に示した。

【0050】

〔オートクレーブ後の引っ張り試験〕

測定の結果から求めたオートクレーブ後の可塑剤含有量と同じ可塑剤量の層(A)、層(B)のシートを作成し、JIS-K 6771に準じて、ダンベル3号の試験片を引っ50

張り速度 500 mm / 分（引っ張り歪み速度 1250 % / 分）で引っ張り試験を行い、-30、0、23 における弾性率、最大点応力、破断エネルギーを求めた。結果を表2に示した。

【0051】

〔30日経過後の状態〕

完成した合わせガラスを 20 以上 30 以下の温度条件下で、かつ湿度 20 % R H ~ 30 % R H の条件下で 30 日間、該合わせガラスを養生して可塑剤を移行させた後、各層の可塑剤量を測定した。測定結果に基づき 30 日経過後の可塑剤含有量と同じ可塑剤含有量の層（A）、層（B）のシートを作成し、J I S K 6771 に準じて、ダンベル 3 号の試験片を引っ張り速度 500 mm / 分（引っ張り歪み速度 1250 % / 分）で引っ張り試験を行い、-30、0、23 における弾性率、最大点応力、破断エネルギーを求めた。結果を表3に示した。10

【0052】

（実施例2）

層（B）における可塑剤量を 20 重量部としたこと以外は実施例1と同様にして合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表1、2、3、4 に示した。

【0053】

（実施例3）

層（B）における可塑剤量を 15 重量部としたこと以外は実施例1と同様にして合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表1、2、3、4 に示した。20

【0054】

（実施例4）

層（A）の厚みを 0.125 mm、層（B）の厚みを 0.500 mm として、熱可塑性樹脂シートの層の厚み比率を 1 : 2 : 1 にしたこと以外は実施例1と同様にして合わせガラスの製造を行い、評価を実施した。結果は表1、2、3、4 に示した。

【0055】

（実施例5）

層（A）の製造に使用するポリビニルブチラール樹脂 100 重量部の内、10 重量部を架橋ポリビニルブチラール樹脂としたこと以外は実施例1と同様に合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表1、2、3、4 に示した。30

【0056】

（実施例6）

層（B）の製造に使用するポリビニルブチラール樹脂 100 重量部の内、10 重量部をアセタール化度が 65 mol % の架橋ポリビニルブチラール樹脂粒子としたこと以外は実施例1と同様に合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表1、2、3、4 に示した。

【0057】

（比較例1）

1. 層（A）用の熱可塑性樹脂組成物の調製

平均重合度 1700，残存アセチル基 1 mol %，ブチラール化度 65 mol % のポリビニルブチラール樹脂を使用し、ポリビニルブチラール樹脂 100 重量部に対し、可塑剤としてトリエチレングリコールジ 2 エチルヘキサノエート（3 G O）25 重量部、接着剤調整剤として酢酸マグネシウム / 2 - エチル醋酸マグネシウム混合物を樹脂組成物全量に対してマグネシウム量が 50 ppm になるように添加混合して熱可塑性樹脂組成物を調製した。40

2. 層（B）用の熱可塑性樹脂組成物の調製

平均重合度 1700，残存アセチル基 1 mol %，ブチラール化度 68 mol % のポリビニルブチラール樹脂を使用し、ポリビニルブチラール樹脂 100 重量部に対し、可塑剤としてトリエチレングリコールジ 2 エチルヘキサノエート（3 G O）40 重量部を添加混合して熱可塑性樹脂組成物を調製した。50

【0058】**3. 中間膜の作成**

層(A)と層(B)からなる多層樹脂シートの製造方法や合わせガラスの製造方法、樹脂シートの浄化方法については実施例 1 と同様な方法で実施した。結果は表 1、2、3、4 に示した。

【0059】**(比較例 2)**

層(B)における可塑剤量を 35 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表 1、2、3、4 に示した。

(比較例 3)

層(A)における可塑剤量を 45 重量部とし、層(B)における可塑剤量を 15 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスを製造をし、評価を実施した。結果は表 1、2、3、4 に示した。

(比較例 4)

層(A)における可塑剤量を 30 重量部とし、層(B)における可塑剤量を 30 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表 1、2、3、4 に示した。

(比較例 5)

層(A)における可塑剤量を 25 重量部とし、層(B)における可塑剤量を 35 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表 1、2、3、4 に示した。

(比較例 6)

層(A)における可塑剤量を 45 重量部とし、層(B)における可塑剤量を 25 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表 1、2、3、4 に示した。

(比較例 7)

合わせガラスを 20 ~ 30 、 20 ~ 30 % R H 室内で 7 日間養生したこと以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスを製造し、評価を実施した。結果は表 1、2、3、4 に示した。

10

20

【表一】

オートクレーブ前の状態

【表2】

		実施例1			実施例2			実施例3			実施例4			実施例5			実施例6			比較例1			比較例2			比較例3			比較例4			比較例5			比較例6		
層(A)	樹脂	量	重量部	Bu化度	m o 1 %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
可塑剤	量	重量部	3.3	3.3	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8							
	組成	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO							
膜厚	mm	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25							
弾性率	-10°C	MPa	77.9	101.6	101.6	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9							
0°C	MPa	85.3	97.4	97.4	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3	85.3							
23°C	MPa	11.0	11.3	11.3	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0								
最大点応力	-10°C	MPa	27.5	29.0	29.0	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5							
0°C	MPa	27.6	27.8	27.8	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6							
23°C	MPa	27.5	28.2	28.2	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5							
破断エネルギー	-10°C	J/mm²	1.90	2.10	2.10	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90							
0°C	J/mm²	1.79	1.82	1.82	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79								
層(B)	樹脂	量	重量部	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00							
可塑剤	量	重量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5								
	組成	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO								
膜厚	mm	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25								
弾性率	-10°C	MPa	59.8	84.3	160.2	139.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8								
0°C	MPa	13.3	25.9	89.3	68.7	13.3	13.3	41.6	41.6	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8								
23°C	MPa	2.8	5.3	18.1	14.0	2.8	2.8	8.5	8.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8								
最大点応力	-10°C	MPa	23.8	25.1	27.7	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8								
0°C	MPa	26.5	27.0	28.0	27.8	26.5	26.5	27.4	27.4	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2									
23°C	MPa	25.6	26.1	27.1	26.9	25.6	25.6	26.5	26.5	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3									
破断エネルギー	-10°C	J/mm²	2.82	2.55	2.10	2.19	2.82	2.82	1.72	1.72	3.01	3.01	2.10	2.10	1.84	1.84	2.01	2.01	2.19	2.19	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82	2.82							
0°C	J/mm²	1.85	1.93	2.09	2.06	1.85	1.85	1.76	1.76	1.80	1.80	2.09	2.09	2.21	2.21	2.13	2.13	2.06	2.06	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85								
23°C	J/mm²	1.82	1.87	1.96	1.94	1.82	1.82	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79								

【表3】

(オートクレーブ後から30日経過後の状態)

		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		
層(A)	樹脂 Bu化度 m o 1%	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
可塑剤	量	重量部	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8		
組成		3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO		
厚度	mm	0.25	0.25	0.25	0.25	0.125	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
弾性率	-10°C	MPa	29.0	29.0	46.9	23.1	29	44.0	6	23.1	20.0	153.8	276.3	9.7	9.7	60										
0°C	MPa	52.1	52.1	66.2	46.4	52.1	52.1	202.5	46.4	41.5	119.8	160.4	30.2	75.0												
23°C	MPa	10.1	10.1	10.5	9.9	10.1	10.1	12.9	9.9	9.7	11.7	12.3	9.2	10.8												
最大点応力	-10°C	MPa	22.4	22.4	24.8	21.4	22.4	22.4	39.3	21.4	20.4	31.6	35.7	17.9	26.1											
0°C	MPa	26.8	26.8	27.2	26.7	26.8	26.8	29.0	26.7	26.5	28.1	28.6	26.0	27.4												
23°C	MPa	24.8	24.8	26.1	24.2	24.8	24.8	32.8	24.2	23.7	29.5	31.3	22.2	26.7												
破断エネルギー	-10°C	J/mm ²	1.30	1.30	1.56	1.19	1.30	1.30	1.75	1.19	1.09	2.46	3.08	0.85	1.72											
0°C	J/mm ²	1.68	1.68	1.74	1.66	1.68	1.68	1.68	2.26	1.66	1.63	1.87	1.95	1.57	1.76											
23°C	J/mm ²	1.68	1.68	1.75	1.65	1.68	1.68	1.68	2.05	1.65	1.62	1.93	2.02	1.54	1.79											
層(B)	樹脂 Bu化度 m o 1%	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
可塑剤	量	重量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5		
組成		3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO	3GO		
厚度	mm	0.25	0.25	0.25	0.5	0.25	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
弾性率	-10°C	MPa	160.2	340.6	403.0	289.7	160.2	160.2	84.3	66.9	289.7	213.2	247.8	160.2	75.0											
0°C	MPa	89.3	383.4	530.5	280.5	89.3	89.3	25.9	16.6	280.5	155.2	207.5	89.3	20.6												
23°C	MPa	18.1	76.6	105.6	56.2	18.1	18.1	5.3	3.4	56.2	31.3	41.7	18.1	4.3												
最大点応力	-10°C	MPa	27.7	31.2	32.1	30.5	27.7	27.7	25.1	24.2	30.5	29.0	29.7	27.7	24.6											
0°C	MPa	28.0	29.2	29.5	29.0	28.0	27.0	26.7	26.7	29.0	25.7	28.0	27.6	29.0	27.1	25.9										
23°C	MPa	27.1	28.3	28.6	28.0	27.1	27.1	27.1	27.1	29.0	25.7	28.0	27.6	29.0	27.1	25.9										
破断エネルギー	-10°C	J/mm ²	2.10	1.67	1.59	1.75	2.10	2.10	1.42	2.73	1.75	1.92	1.84	2.10	2.64											
0°C	J/mm ²	2.09	2.30	2.35	2.26	2.09	2.09	1.71	1.88	2.26	2.17	2.21	2.09	2.10	2.64											
23°C	J/mm ²	1.96	2.08	2.10	2.05	1.96	1.96	1.72	1.83	2.05	2.00	2.03	1.96	1.96	1.85											

【表4】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
オートクレーブ直後 30日経過後	MBH	-10°C	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	4.0	4.0	2.0	1.5	4.5	3.0
	MBH	0°C	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	MBH	23°C	5.0	5.5	6.0	5.5	5.5	5.5	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0	5.0
	MBH	-10°C	5.0	5.0	4.5	5.0	5.0	2.0	4.0	4.5	2.0	2.0	4.5	3.5
	MBH	0°C	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	MBH	23°C	7.0	7.0	7.0	7.0	7.5	7.5	5.0	7.0	7.0	6.5	6.0	5.0
総合評価		-10°C	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×	○	○
		0°C	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
		23°C	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	×
○:耐貫通性能向上 ×:耐貫通性能同等、又は、 低下														

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 32B 1 / 00 - 43 / 00
C 03C 27 / 00 - 29 / 00