

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-519791

(P2005-519791A)

(43) 公表日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int.Cl.⁷

B32B 27/30

B32B 17/10

B64C 1/14

C03C 27/12

F 1

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 17/10

B 6 4 C 1/14

C 0 3 C 27/12

テーマコード(参考)

4 F 1 O O

4 G O 6 1

D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-576192 (P2003-576192)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月11日 (2003.3.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年9月3日 (2004.9.3)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/007353
 (87) 國際公開番号 WO2003/078160
 (87) 國際公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)
 (31) 優先権主張番号 60/363,908
 (32) 優先日 平成14年3月12日 (2002.3.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】航空機風防での使用向けローカラーの堅いPVB積層品

(57) 【要約】

本発明は、12未満のYIDを有し、かつ、樹脂組成物中に低濃度の可塑剤を有する堅いローカラーPVB樹脂を含む積層物品であつて、該樹脂がPVB漂白化合物を含む組成物から製造される積層物品を記載する。本発明の積層物品は高い曲率を有する。本発明の積層品は航空機風防用途向けに特に有用であり得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可塑化 PVB 樹脂中間層を含む高い曲率を有する小型の積層物品であって、前記 PVB 樹脂が、約 15 から約 25 のヒドロキシル価を有するポリビニルブチラール；樹脂組成物の乾燥重量を基準にして約 30 pph 未満の有限量で存在する可塑剤または可塑剤混合物；界面活性剤；より本質的になり、かつ、任意選択的に (i) PVB 漂白化合物、または (ii) 酸化防止剤、または (iii) (i) および (ii) の両方のいずれかを含み、前記中間層が約 225 から約 245 の範囲の温度での押出後に得られたものであり、かつ、前記中間層が約 12 未満の黄色度指数 (YID) カラーを有することを特徴とする小型の積層物品。

10

【請求項 2】

前記界面活性剤が Doss であることを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記 PVB 樹脂が漂白化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】

前記漂白化合物が Doss であることを特徴とする請求項 3 に記載の物品。

【請求項 5】

少なくとも 1 つの PVB の層と少なくとも 1 つのガラスの層とを含む積層品であり、前記 PVB 層が約 0.254 mm から約 1.6 mm の範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 4 に記載の物品。

20

【請求項 6】

前記積層品が 2 つ以上の PVB 中間層を含み、かつ、前記 PVB 中間層の組み合わせた厚さが約 0.75 から約 1.6 mm の範囲にあることを特徴とする請求項 5 に記載の物品。

【請求項 7】

前記積層品が航空機ガラスとして有用であることを特徴とする請求項 5 に記載の物品。

【請求項 8】

前記積層品が (i) 少なくとも 1 つの曲がった特殊ガラスの層を、少なくとも 1 つの本発明の PVB の層と一緒に置いて、ガラス / PVB アセンブリを製造する工程と、(ii) 真空を持続することができるバッグ中へ前記アセンブリを配置する工程と、(iii) 真空ラインまたはバッグを真空に引く他の手段を用いて、前記バッグから空気を抜き取る工程と、(iv) 真空を維持しながら前記バッグを密封する工程と、(v) 前記密封したバッグを、約 130 から約 180 の温度、約 200 psi (15 バール) からの圧力で、約 10 から約 50 分間、オートクレーブ中に配置する工程とを含む方法によって得られることを特徴とする請求項 5 に記載の物品。

30

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本件出願は 2002 年 3 月 12 日出願の米国仮特許出願第 60/363,908 号の利益を主張するものである。

40

【0002】

可塑化ポリビニルブチラールシート (PVB) は、例えば、自動車、オートバイおよびボートをはじめとする乗物用の風よけ；住宅およびビルディング、キャビネットおよびディスプレイ・ケース中の棚、およびガラス・シートでの構造強度が望ましい他の物品のような積層構造物の製造において使用されている。多くの用途で、積層品は透明で、無色であり、または少なくとも非常に低いローカラーを有することが望ましい。ガラス積層品で望まれないまたは意図されない色は、様々な発生源からの不純物の結果であり得る。幾つかの場合には、色は PVB 中間層中で発生し得る。PVB シート中の色は、PVB 樹脂中の幾つかの発生源に、または製造方法に起因し得る。例えば、PVB 樹脂の不安定性に、不純物に、または PVB 組成物中に存在する他の添加剤に起因し得る。PVB シート中の

50

色は、PVBの貯蔵中に成長し得る、または樹脂がさらされるプロセス条件によって引き起こされ得る。

【0003】

PVBは公知の方法に従って製造することができる。例えば、米国特許公報（特許文献1）はPVBの商業的製造方法を記載している。米国特許公報（特許文献2）はまた、スルホカク酸ジオクチルナトリウム（DOS）が界面活性剤として使用されるPVBの製造方法を記載している。当業者には明らかであろう幾つかの例外付きで、上に引用された特許の教示は参照により本明細書によって援用される。

【0004】

従来のPVBシート製造方法では、PVBが色を成長させるのを防護するために添加剤が典型的には含まれる。かかる添加剤の例は酸化防止剤および光安定剤である。光安定剤には、紫外（UV）光および/または赤外（IR）光を吸収することができる、それによってこの放射の影響から樹脂を防護することができる化合物が含まれる。幾つかの商業的用途では、満足のゆく結果のためにはUV光安定剤の組合せが必要とされ得ることが分かつてきた。例えば、従来のPVB樹脂組成物は、樹脂において満足のゆく光安定性を得るためにチヌビン（Tinuvin）（登録商標）326に加えて、例えば、チヌビン（登録商標）123を含み得る。しかしながら、光安定剤の組合せを用いると、追加の費用と複雑さとを製造方法に加え得る。

【0005】

従来のPVB樹脂シート組成物はまた、酸化を受けて、酸化状態で樹脂の色に寄与し得るPVB中の成分の酸化を防ぐために酸化防止剤を必要とし得る。例えば、オクチルフェノールを、許容し得る色および色安定性のPVBシートを与えるために光安定剤と組み合わせて使用することができる。しかしながら、酸化防止剤および光安定剤の効力は、PVB組成物の組成に依存し得る。PVB組成を変更すると、色本体の形成を防ぐ点で酸化防止剤および光安定剤を効果のないものにし得る。

【0006】

従来のPVBシートは、PVB樹脂の柔軟性および加工性を高めるために、典型的には可塑剤を含む。一般に、可塑剤の濃度が高ければ高いほど、シートは柔軟になる。様々な可塑剤がPVBの製造では慣習的であり、それらの可塑剤には、例えば、トリエチレングリコールジ（2-エチルヘキサノエート）（3GO）およびテトラエチレングリコールジヘプタノエート（4G7）などのポリエチレングリコールのジエステルのような可塑剤が含まれる。典型的には、可塑剤は、樹脂の全重量を基準にして、100部当たり30部（pph）よりも大きい量で含まれる。他の因子だけでなく用途にも依存して、高度に可塑化されたPVBは典型的には60pphほどに多い可塑剤を有することができる。

【0007】

しかしながら、幾つかの特殊な用途では、堅いPVB樹脂シートを得ることができるように少量の可塑剤を含むことが望ましいことであり得る。低い可塑剤濃度を用いることでの一問題は、意図された用途での使用向けに樹脂を押し出すためにおよび/または押出樹脂シートを造形するために、PVB組成物がより高い温度への暴露を必要とするかもしれないことである。しかしながら、従来のPVB樹脂がかかる高温に暴露される場合、樹脂中に色が成長し、それによって清澄性および高い積層品透明性が決定的に重要である用途でそれを使用できないようにし得る。

【0008】

PVBシートの製造技術では、低濃度の可塑剤を有するローカラーパーフォレーティングPVB樹脂の製造方法であって、高い加工温度への暴露時にPVB組成物が高いカラーレベルを成長させない方法を有することは望ましいことであり得る。

【0009】

PVBの製造方法で使用される添加剤の適切な選択によってPVB樹脂の色を改善することができる方法を有することもまた望ましいことであり得る。

【0010】

10

20

30

40

50

【特許文献1】米国特許第3,153,009号明細書

【特許文献2】米国特許第4,696,971号明細書

【特許文献3】米国特許第5,886,075号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

一実施形態では、本発明は、可塑化PVB樹脂中間層を含む高い曲率を有する小型の積層物品であって、PVB樹脂が、約15から約25のヒドロキシル価を有するポリビニルブチラール；樹脂組成物の乾燥重量を基準にして約30pph未満の有限量で存在する可塑剤または可塑剤混合物；界面活性剤；より本質的になり、かつ、任意選択的に(i)PVB漂白化合物、または(ii)酸化防止剤、または(iii)(i)および(ii)の両方のいずれかを含み、中間層が約225から約245の範囲の温度での押出後に得られたものであり、かつ、中間層が約12未満の黄色度指数(YID)カラーを有する小型の積層物品である。10

【0012】

別の実施形態では、本発明は、可塑化PVB樹脂中間層を含む航空機風防であって、PVB樹脂が、約15から約25のヒドロキシル価を有するポリビニルブチラール；樹脂組成物の乾燥重量を基準にして約30pph未満の有限量で存在する可塑剤または可塑剤混合物；界面活性剤；より本質的になり、かつ、任意選択的に(i)PVB漂白化合物、または(ii)酸化防止剤、または(iii)(i)および(ii)の両方のいずれかを含み、中間層が約225から約245の範囲の温度での押出後に得られたものであり、かつ、中間層が約12未満の黄色度指数(YID)カラーを有する航空機風防である20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

一実施形態では、本発明は、可塑化PVB樹脂中間層を含む高い曲率を有する小型の積層物品であって、PVB樹脂が、約15から約25のヒドロキシル価を有するポリビニルブチラール；樹脂組成物の乾燥重量を基準にして約30pph未満の有限量で存在する可塑剤または可塑剤混合物；界面活性剤；より本質的になり、かつ、任意選択的に(i)PVB漂白化合物、または(ii)酸化防止剤、または(iii)(i)および(ii)の両方のいずれかを含み、中間層が約225から約245の範囲の温度での押出後に得られたものであり、かつ、中間層が約12未満の黄色度指数(YID)カラーを有する小型の積層物品である。30

【0014】

PVBは公知の方法に従って製造することができる。例えば、米国特許公報(特許文献1)はPVBの商業的製造方法を記載している。米国特許公報(特許文献2)はまた、スルホカク酸ジオクチルナトリウム(DOSS)が界面活性剤として使用されるPVBの製造方法を記載している。当業者には明らかであろう幾つかの例外付きで、上に引用された特許の教示は参照により本明細書によって援用される。

【0015】

本発明のPVB樹脂組成物は、有限量で、しかしPVB樹脂組成物の乾燥重量を基準にして、30pph未満の濃度で可塑剤を含む。本発明は好ましくは、約5から約30pphの量で可塑剤を含み、より好ましくは可塑剤含有率は約15から約30pphである。さらにより好ましくは可塑剤含有率は約18から約28pphであり、最も好ましくは約18から約22pphである。40

【0016】

本発明で用いるところでは、用語フレークは、PVB樹脂材料のある特定の物理的形状、すなわち、顆粒状または粒状対フィルムまたはシートを記述する。たとえシートおよび/またはフィルムが樹脂フレーク中に見出されない添加剤を含んでいるかもしれないにしても、樹脂の物理的形状は本出願内では異なるPVB組成物を必ずしも示唆しない。

【0017】

本発明の可塑剤は、可塑化 PVB シート組成物の製造において公知であるまたは通常使用される任意のものから選ぶことができる。例えば、本明細書での使用に好適な可塑剤は、ポリエーテルジオールまたはポリエーテルポリオールのジエステルをはじめとする、脂肪族ジオールとカルボン酸との化学反応から得られるジエステル、および多価カルボン酸と脂肪族アルコールとから得られるエステルよりなる群から選択された可塑剤または可塑剤の混合物であり得る。便宜上、本発明のシート組成物を説明する場合、可塑剤の混合物は本明細書では「可塑剤」と言うことができる。すなわち、単語「可塑剤」の単数形は、本明細書で用いるところでは、与えられたシート組成物での 1 種の可塑剤の使用か、あるいは 2 種またはそれ以上の可塑剤の混合物の使用かのいずれかを表すことができる。意図される使用は当業者には明らかであろう。本明細書での使用に好ましい可塑剤は、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールと 6 から 10 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸との反応によって得られるジエステル、およびセバシン酸と 1 から 18 個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとの反応から得られるジエステルである。より好ましくは可塑剤は 4G7、3G0 またはセバシン酸ジブチル (DBS) のどれかである。最も好ましくは可塑剤は 3G0 である。

【0018】

本発明の組成物は任意選択的に少なくとも 1 種の PVB 漂白化合物を含む。本発明の PVB 漂白化合物（漂白化合物）は、漂白化合物が存在しないことを除いて、同じまたは類似の方法を用いて処理された、他の点では同じ組成物の色と比較して PVB シートから色を低減するまたは排除することができる任意の化合物である。漂白化合物によって実証される漂白作用のモードは、本発明にとって決定的に重要であるわけではない。例えば、本発明の実施において有用な漂白化合物は、PVB シート組成物中に存在する色形成化合物（色本体）と直接反応する化合物、または色本体と直接反応する化合物を生み出すことができる化合物である。漂白化合物は、その場で分解して PVB シート組成物中に存在する色本体と反応することができる分解生成物を生み出すことができる化合物であり得る。漂白化合物は、本発明の実施において色本体の形成を妨げる化合物であり得る。本発明の漂白化合物には、例えば、亜硫酸水素ナトリウムまたはカリウムのような無機亜硫酸水素塩、亜硫酸水素テトラメチルアンモニウムのような有機亜硫酸水素塩、および構造または機能において類似の化合物が含まれる。漂白化合物にはまた、スルホコハク酸ジアルキルのようなスルホサクシネートも含まれる。例えば、本発明は漂白化合物として DOSS を含むことができる。

【0019】

本発明の漂白化合物は任意の有効な有限量で含まれ得る。本発明の目的のための有効量は、漂白化合物なしの同じまたは実質的に類似の PVB シート組成物の色と比較して PVB シートの色を低減する任意の量である。色測定は任意の通常の標準実施法に従って行うことができる。あるいはまた、比較データがない場合、有効量は、約 12YID 未満の黄色度指数 (YID) に PVB シートの色を低減する任意の量である。好ましくは YID は約 10 未満、より好ましくは約 8 未満、最も好ましくは約 6 未満である。

【0020】

漂白化合物は、PVB の製造に使用されるポリビニルアルコール (PVA) の重量を基準にして、約 0.01 から約 0.85pph の量で含まれ得る。好ましくは、漂白化合物は約 0.05 から約 0.80pph の量で、より好ましくは約 0.10 から約 0.75pph の量で、最も好ましくは約 0.15 から約 0.70pph の量で存在する。PVB シートでの色低減は重要な考慮対象ではあるが、含まれる漂白化合物の量はまた、生産のコストと該添加剤を含むことにより影響されるかもしれない他の特性との関数でもある。

【0021】

本発明は界面活性剤を含む。本明細書での使用に好適な界面活性剤は、ポリビニルブチラール製造の技術において有用であることが知られている任意のものであり得る。例えば、本明細書での使用に好適な界面活性剤には、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、6 から 12 個の炭素原子を有するパ

10

20

30

40

50

ーフルオロカルボン酸アンモニウム、アリールスルホン酸ナトリウム、塩素化シクロペニタジエンと無水マレイン酸との付加体、部分的に中和されたポリメタクリル酸、アルキルアリールスルホネート、N-オレイル-N-メチルタウリン酸ナトリウム、アルキルアリールポリエーテルスルホン酸ナトリウム、トリエタノールアミンラウリルスルフェート、ラウリル硫酸ジエチルジシクロヘキシルアンモニウム、第二アルキル硫酸ナトリウム、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化アリールアルコールなどが含まれる。好ましい界面活性剤には、ラウリル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、ココメチルタウリドナトリウム(sodium cocomethyl tauride)、およびデシル(スルホフェノキシ)ベンゼンスルホン酸二ナトリウム塩が含まれる。

【0022】

界面活性剤は、特定セットの実施されるプロセス条件に有効な任意の量で含まれ得る。界面活性剤は、PVBを製造するのに使用されるPVAの重量を基準にして、重量で約0.01から約0.85pphの量で含まれ得る。好ましくは、界面活性剤は約0.10から約0.80pphの量で含まれる。より好ましくは、界面活性剤は約0.15から約0.75pphの量で含まれる。最も好ましくは、界面活性剤は約0.15から約0.70pphの量で含まれる。

【0023】

界面活性剤および漂白化合物は、同じ化合物であり得るし、または両機能を果たすことができる。界面活性剤が漂白化合物の機能を果たすことができる場合には、漂白化合物は任意であるにすぎない。もしそうでなければ、漂白化合物は本発明の実施において必須であると考えられる。例えば、DOS Sは本発明の実施において界面活性剤として使用することができる。DOS Sはまた本発明の実施において漂白化合物でもあり得る。特に好ましい一実施形態では、DOS Sを界面活性剤および漂白化合物の両方として含むことができる。この実施形態では、DOS S以外の漂白化合物の使用は任意である。

【0024】

PVBシートおよび/または成分の酸化を妨げるために、酸化防止剤を、シート製造中の本発明のPVB組成物中に任意選択的に含むことができる。好ましい酸化防止剤は、通常公知であり、商業的に入手可能である。3GOが可塑剤として使用される場合には特に、ローカラーPVBシートを製造するのに驚くほどより好適であるビス-フェノール酸化防止剤が最も好ましい。ビス-フェノール酸化防止剤は入手可能であり、商業的に入手することができる。好適なビス-フェノール酸化防止剤には、例えば、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、および、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)が含まれる。ビス-フェノール酸化防止剤は、例えば、アノックス(ANOX)TM29、ローウィノックス(LOWINOX)(登録商標)22M46、ローウィノックス(登録商標)44B25、およびローウィノックス(登録商標)22IB46の商品名で商業的に入手可能である。

【0025】

酸化防止剤は任意の有効な有限量で含まれ得る。好ましくは、酸化防止剤は、シートの全重量を基準にして、約0.01から約0.6%の量で含まれる。より好ましくは、酸化防止剤は約0.03から約0.3%の量で、最も好ましくは約0.05から約0.25%の量で存在する。

【0026】

他の添加剤が有用であることが通常知られており、本発明のシート組成物中に含まれ得る。かかる添加剤には、光安定剤、特にチヌビン(登録商標)P、チヌビン(登録商標)326、およびチヌビン(登録商標)123のようなUV光安定剤が含まれる。UV光安定剤は、紫外光を吸収し、PVBに与えるUV光による望まれない影響を防ぐことによって、PVB組成物を安定化することができる。カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩、無機酸のアルカリ土類金属塩、またはかかる塩の組合せのような接合調節剤を添

加することができる。トランス・ケムコ (Trans-Chemco) から入手可能なトランス (Trans) (登録商標) 290 もしくはトランス (登録商標) 296、またはダウ・ケミカル (Dow Chemical) から入手可能なQ-23183A (登録商標) のような表面張力調節剤を本発明の実施において使用することができる。トランス (登録商標) 290 またはトランス (登録商標) 296 の使用が好ましい。

【0027】

本発明のPVB樹脂は、PVB製造の技術で公知の方法によって得ることができる。本発明の実施において使用されるPVB樹脂は、5から100の温度で、酸または酸の混合物の存在下に、水性媒体中でPVAをブチルアルデヒドと混合することによって製造することができる。

10

【0028】

典型的には、PVA対ブチルアルデヒドの比は、通常OH価として報告される、残存ヒドロキシル官能性をPVBが有するように選ぶことができる。残存ヒドロキシル官能性は、PVBでどのような特性が望ましいかによって変わり得る。PVB樹脂で所望のOH価を得るために必要とされるブチルアルデヒドおよびPVAの相対量は、PVB製造の当業者には容易に明らかであろう。本発明の実施において、残存ヒドロキシルは約14から約30の範囲にあり得る。好ましくは、OH価は約15から約25である。より好ましくは、OH価は約15から約20であり、約17から約19の範囲のOH価を有するPVB樹脂が本発明の実施において最も好ましい。OH価は、米国材料試験協会 (ASTM) D1396-92のような標準方法に従って測定することができる。

20

【0029】

好ましい実施形態では、本発明のローカラーパーフォレーティングシートは、(I) ポリビニルアルコール、ブチルアルデヒド、酸または酸の混合物、水、および界面活性剤を混合する工程と、(II) (a) 混合物のpHを少なくともpH10に上げ、(b) 液体を排出することにより樹脂を単離し、(c) 樹脂を中性pH水で洗浄することによって工程(I)で得られた混合物を安定化する工程と、(III) PVB樹脂の乾燥重量を基準にして約10から約30pphの可塑剤でPVB樹脂組成物を可塑化する工程と、(IV) 任意選択的に(a) PVB漂白化合物および/または(b) 酸化防止剤およびUV光安定剤をPVB樹脂組成物と混合する工程と、(V) PVBシート組成物を約225から約245の温度で押し出して、約35から約60の範囲のT_gおよび約12未満のYIDを有するPVBシートを得る工程とを含む方法によって得ることができる。

30

【0030】

本明細書に記載される本方法の工程は、変更した順に実施することができる。例えば、工程(I)を工程(II)の前に実施することは必要であり得るが、本発明のローカラーパーフォレーティングシートを得る目的のためには、工程(III)または(IV)を何らかの特定の順に実施することは必須ではない。だが、これらの工程を工程(V)の直前に、またはそれと同時に実施することが好ましいかもしれない。また、当業者は、一貫した順序づけられたやり方で本方法を実施することの他の利益があるかもしれないことを認めるであろうが、成分の添加の順序は本発明の実施において決定的に重要であるわけではない。例えば、米国特許公報(特許文献3)に記載されているように、可塑剤はPVB組成物の押出前かまたは押出中かのいずれかでPVBと混合することができる。

40

【0031】

可塑剤は、可塑化PVB組成物を得るのに望ましい任意の量で加えることができる。本発明の一実施形態で堅いPVBシートを得るために、可塑剤は、樹脂の全乾燥重量を基準にして、約30pph未満の量で加えられる。「乾燥重量」は本明細書で用いるところでは樹脂から水が除去された後の樹脂の重量を意味する。

【0032】

PVBシートのガラス転移温度 (T_g) は、組成物中に含まれる可塑剤の濃度にある程度依存している。本発明の実施において有用なPVBシートは、指標として正接デルタ (1Hzでの位相ずれ) データを用いて、動的機械分析 (Dynamic Mechanical Analysis) 50

cal Analysis) ASTM D 4065 (DMA) によって測定されるところでは、約 35 から約 60 の T_g を有する。好ましくは、 T_g は約 40 から約 57 、より好ましくは約 45 から約 57 、最も好ましくは約 50 から約 55 である。

【0033】

本発明の好ましい一実施形態では、ローカラーおよび低濃度の可塑剤を有する堅い PVB シートを得ることができる。低濃度の可塑剤を有するシートについては、より高い量の可塑剤を用いた場合よりも高い温度でシートを押し出すことが必要であり得る。例えば、約 5 から約 30 pph 可塑剤で可塑化された PVB 樹脂は、約 225 から約 245 の温度で押し出すことができる。好ましくは樹脂は約 227 から約 245 の温度で押し出すことができる。より好ましくは、樹脂は約 228 から約 242 、最も好ましくは約 230 から約 240 の温度で押し出すことができる。

【0034】

本明細書での目的に好適なローカラー PVB シートは、(1) 本明細書で先に記載された PVA / ブチルアルデヒド反応混合物から PVB フレークを単離する工程と、(2) 任意選択的に酸化防止剤および UV 光安定剤を可塑剤と混合して可塑剤 / 添加剤混合物 (可塑剤混合物) を得る工程と、(3) フレーク、可塑剤、酸化防止剤、および UV 光安定剤を共押出して、または代わりに約 225 から約 245 の温度で約 5 : 100 (重量 : 重量) から約 30 : 100 (重量 : 重量) の可塑剤混合物対フレークの乾燥品の供給比でフレークおよび可塑剤混合物を共押出して、約 12 未満の YID を有するローカラー PVB シートを得る工程とを含む方法によって得ることができる。シートの押出の前に酸化防止剤 / UV 光安定剤を可塑剤と混合することが好ましい。

【0035】

本発明の積層品は航空機でのような特殊ガラスとして有用であり得る。韌性、透明性および清澄性はこれらののような用途では重要な考慮対象である。ガラス積層品に対する偶発的なまたは意図的な衝撃の場合に、中間層によってもたらされるガラス粒子の破片化および放出からの防護はまさに同様に重要である。

【0036】

本発明の積層品は、少なくとも 1 つの曲がった特殊ガラスの層を、少なくとも 1 つの本発明の PVB の層と一緒に置いて、ガラス / PVB アセンブリを製造する工程と、真空を持続することができるバッグ中ヘアセンブリを配置する工程と、真空ラインまたはバッグを真空に引く他の手段を用いて、バッグから空気を抜き取る工程と、真空を維持しながらバッグを密封する工程と、密封したバッグを、約 130 から約 180 の温度、約 200 psi (15 バール) からの圧力で、約 10 から約 50 分間、オートクレーブ中に配置する工程とを含む方法によって得ることができる。好ましくはバッグは、約 140 から約 160 の温度で 20 分から約 45 分間、より好ましくは約 145 から約 160 の温度で約 20 から 40 分間、最も好ましくは約 145 から約 155 の温度で約 25 から約 35 分間オートクレーブに入れられる。

【0037】

航空機ガラスは積層前にガラス中にまたはガラスの表面上に官能性を埋め込まれ得る。例えばガラスは、ガラス中にまたはガラスの表面上に様々なアンテナまたはセンサーを埋め込まれ得る。かかる特殊ガラスは公知であり、または商業的に入手することができる。いかなる場合にも、前記官能性の存在は、現在特許請求されている本発明の新奇性を増やすものでもないし、またはそれを損ねるものでもない。

【0038】

本明細書での使用に好適な航空機ガラスは高い曲率を有することができる。高い曲率を有するガラスへの本発明の PVB の積層は、本明細書で記載される積層条件を必要とし得る。曲がったガラスは、約 20 cm から約 350 cm の曲率の半径で約 0.1 ミリラジアンから約 3.2 ラジアンの曲率を有することができる。

【0039】

本発明の積層品は、積層品を通る UV 光の透過を遮断するための添加剤を含むことがで

10

20

30

40

50

きる。添加剤は好ましくはUV光安定剤と同じ添加剤である。UV光は、好ましくは、UV光の10%未満が積層品を透過するように積層品によって吸収される。好ましくはUV光の8%未満が積層品を透過し、より好ましくはUV光の6%未満、最も好ましくは3%未満が透過する。

【0040】

本発明のPVB中間層は、0.254mmよりも大きい厚さを有する。好ましくは、本発明のPVB中間層は約0.254mmから約1.6mmの範囲の厚さを有する。PVBの多層を一緒にまたは積層品の交互層に積層することができる。かかる多層積層品は、1mmよりも大きい全厚さを持つPVB中間層を有することができる。全中間層厚さが少なくとも1mm厚さである積層品を得ることが望ましい場合、積層品の透明性が実質的に低下し得るので、中間層のYIDは12よりも大きいものであるべきではない。

10

【実施例】

【0041】

次の実施例および比較例は、本発明をさらに例示するために提示される。実施例はいかなるやり方でも本発明の範囲を限定することを意図するものではなく、また、特許請求されるようなおよび/または本明細書に記載されるような本発明と矛盾するいかなるやり方でも特許請求の範囲または明細書を画定するために用いられるべきではない。

【0042】

ヒドロキシル価およびYIDのための分析試験は、下の方法に従って実施例および比較例のそれぞれについて行った。

20

【0043】

(ヒドロキシル価)

ASTM D1396-92

【0044】

(シート黄色度指数(YID))

PVBチップを21.0グラムのシートで製造し、50.8mm直径の10.0mm厚さディスクへとヒートプレスする。チップ製造は、シートからカットした50.8mmディスクの積み重ねを金型中で2200N力および185で1分間予備加熱する工程と、次にプレス力を185で2分間32,000Nに増やす工程と、同じ力の下で7.5分間冷却する工程とを含む。押し出されたシート上にあった何の残存表面パターンもチップには見られない。黄色度指数は10.0mm厚さチップについてASTM D1925-70によって測定した。

30

【0045】

(ガラス転移温度)

T_g は、1Hzでの正接デルタを用いて、ASTM D4065の手順を用いるDMAによって測定する。

【0046】

(実施例1)

ポリ(ビニルブチラール)シートは次の通り製造した。90で、平均重合度618の99.5%加水分解された32重量部のポリ(ビニルアルコール)と平均重合度1005の99.5%加水分解された68重量部のPVAとを含む混合物を615重量部の脱塩水に溶解した。この溶液に、1重量部の88%パラ-トルエンスルホン酸と溶解したPVA溶液をpH2にするのに十分な硫酸とを加えた。米国特許公報(特許文献1)に記載された手順を用いて、62重量部のn-ブチルアルデヒドと0.47重量部の70%D OSSとPVA溶液とを90に維持した容器中へ装入した。1時間の保持時間の後、スラリーを得て、該スラリーを水酸化ナトリウム溶液で安定化してpHを11に上げた。安定化と同時に、0.07重量部のトランス(登録商標)290表面張力安定化剤を加えた。次にスラリーを脱塩水で洗浄し、冷却した。18.6の残存ヒドロキシル価の顆粒状白色PVB樹脂を得た。フレークを、リットル当たり4グラムのチヌビン(登録商標)Pとリットル当たり8グラムのローウィノックス(登録商標)44B25酸化防止剤とを含有する3

40

50

G O 可塑剤と混合し、押出システム中の滞留時間が約 15 ~ 25 分であるように押し出した。可塑剤対乾燥フレークの供給速度比は 35 : 100 (重量 : 重量) であった。シート中に 100 万部当たり 10 部 (ppm) のカリウム濃度をかなえるように、ギ酸カリウム溶液を注入した。スロット・ダイで測定した溶融体温度は 210 ~ 215 であった。シート Y ID は 5.85 であった。

【0047】

(実施例 2)

可塑剤対乾燥 PVB フレークの供給比が 20 : 100 であり、かつ、溶融体滞留時間が 25 ~ 40 分であったことを除いて、実施例 1 と同じように PVB シートを製造した。ダイでの溶融体温度は 233 であった。シート黄色度指数は 5.05 であった。

10

【0048】

(実施例 3)

キー (Kee ne) らによる米国特許公報 (特許文献 3) に開示されているように溶融破損による表面パターンを水浴中で急冷したことを除いて、実施例 2 と同じように PVB シートを製造した。溶融体温度は 225 ~ 230 であった。シート Y ID は 4.80 であり、ウォッシュボード形状パターンがシートの表面上にはっきりと目に見えた。

【0049】

(比較例 1)

PVB 製造工程において界面活性剤としてスルホコハク酸ジオクチルナトリウムの代わりに PVA を基準して、0.4 重量部のラウリル硫酸ナトリウムを使用し、かつ、他の何の表面張力改質剤も添加しなかったことを除いて、実施例 1 でのように PVB フレークを製造した。18.6 の残存ヒドロキシル価の顆粒状白色 PVB 樹脂を得た。可塑剤対乾燥フレークの供給比が 35 : 100 であったことを除いて、ここに記載したようなラウリル硫酸ナトリウムで製造したフレークを使用して実施例 1 でのようにシートを製造した。スロット・ダイで測定した溶融体温度は 210 ~ 213 であった。シート黄色度は 25.05 であった。

20

【0050】

(比較例 C 2)

24 : 100 の 3 G O 可塑剤対乾燥樹脂の供給速度比で、シート中のカリウム・レベルが 50 ppm であり、かつ、システム中での溶融体滞留時間が 25 ~ 40 分であったことを除いて、実施例 1 と同じように比較例 C 1 で記載したフレークを使用してシートを製造した。ダイでの溶融体温度は 228 ~ 233 であった。シート黄色度は 53.82 であった。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International Application No PCT/US 03/07353												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B17/10 C08J5/18 C08L29/14 C08K5/00 C08K5/10 B64C1/14 B29C47/00																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B C08J C08K B64C B29C																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 102 502 A (HOECHST AG) 14 March 1984 (1984-03-14) page 1, line 26 -page 3, line 17 page 5, line 18-26 page 6, line 16-21 examples 1,2 ---</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,3,5-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 635 538 A (HOECHST AG) 25 January 1995 (1995-01-25) page 2, column 1, line 1-58 page 3, column 3, line 55 -column 4, line 46 page 4, column 5, line 16 -column 6, line 26; claim 8 ---</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,3,5-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 5 187 217 A (DEGEILH ROBERT ET AL) 16 February 1993 (1993-02-16) column 1, line 35 -column 2, line 30 ---</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,2,4 -/-</td> </tr> </tbody> </table>						Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	EP 0 102 502 A (HOECHST AG) 14 March 1984 (1984-03-14) page 1, line 26 -page 3, line 17 page 5, line 18-26 page 6, line 16-21 examples 1,2 ---	1,3,5-7	Y	EP 0 635 538 A (HOECHST AG) 25 January 1995 (1995-01-25) page 2, column 1, line 1-58 page 3, column 3, line 55 -column 4, line 46 page 4, column 5, line 16 -column 6, line 26; claim 8 ---	1,3,5-7	A	US 5 187 217 A (DEGEILH ROBERT ET AL) 16 February 1993 (1993-02-16) column 1, line 35 -column 2, line 30 ---	1,2,4 -/-
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	EP 0 102 502 A (HOECHST AG) 14 March 1984 (1984-03-14) page 1, line 26 -page 3, line 17 page 5, line 18-26 page 6, line 16-21 examples 1,2 ---	1,3,5-7															
Y	EP 0 635 538 A (HOECHST AG) 25 January 1995 (1995-01-25) page 2, column 1, line 1-58 page 3, column 3, line 55 -column 4, line 46 page 4, column 5, line 16 -column 6, line 26; claim 8 ---	1,3,5-7															
A	US 5 187 217 A (DEGEILH ROBERT ET AL) 16 February 1993 (1993-02-16) column 1, line 35 -column 2, line 30 ---	1,2,4 -/-															
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.														
° Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																	
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the International search			Date of mailing of the International search report														
3 July 2003			11/07/2003														
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer														
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Lindner, T														

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/07353
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 696 971 A (DEGEILH ROBERT) 29 September 1987 (1987-09-29) cited in the application column 2, line 15-53 ----	1,2,4
A	EP 0 185 796 A (MITSUBISHI MONSANTO CHEM) 2 July 1986 (1986-07-02) page 1, line 2-11 page 17, line 3-24 ----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/07353

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0102502	A 14-03-1984	DE	3228076 A1	02-02-1984
		AU	1736383 A	02-02-1984
		BR	8304005 A	07-03-1984
		EP	0102502 A1	14-03-1984
		JP	59038251 A	02-03-1984
		ZA	8305480 A	25-04-1984
EP 0635538	A 25-01-1995	DE	4324167 A1	26-01-1995
		CZ	9401741 A3	15-02-1995
		EP	0635538 A2	25-01-1995
		JP	7149988 A	13-06-1995
		US	5573842 A	12-11-1996
US 5187217	A 16-02-1993	FR	2613370 A1	07-10-1988
		DE	3850803 D1	01-09-1994
		DE	3850803 T2	16-02-1995
		EP	0287416 A1	19-10-1988
		JP	1993187 C	22-11-1995
		JP	7025812 B	22-03-1995
		JP	64000104 A	05-01-1989
US 4696971	A 29-09-1987	FR	2547589 A1	21-12-1984
		AT	31193 T	15-12-1987
		BR	8402821 A	21-05-1985
		CA	1245397 A1	22-11-1988
		DE	3467896 D1	14-01-1988
		EP	0130872 A1	09-01-1985
		ES	8503692 A1	16-06-1985
		JP	1786435 C	10-09-1993
		JP	4073445 B	20-11-1992
		JP	60042402 A	06-03-1985
EP 0185796	A 02-07-1986	EP	0185796 A1	02-07-1986

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 パート シー . ウォン

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホケッシン ホークス コート 212

(72)発明者 ドナルド エル . ライマー

アメリカ合衆国 45742 オハイオ州 リトル ホッキング スクール ハウス ロード 2
433

(72)発明者 ノラン ケイ . リード ザ サード

アメリカ合衆国 26105 ウェストバージニア州 ヴィエナ チャドウィック スクエア
2

F ターム(参考) 4F100 AG00B AG00C AH08 AH08A AK21 AK23 AK23A AL05A BA02 BA06
BA10B BA10C BA13 CA04A CA06A CA18A DB12A DB12B DB12C GB31
JA20A JB16A YY00A
4G061 AA02 AA03 AA04 AA20 BA01 BA02 CA02 CA05 CA06 CB03
CB19 CD02 CD03 CD12 CD18 DA23 DA38 DA46 DA67