



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114981318 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202080093142.0

(22) 申请日 2020.12.18

(30) 优先权数据

2020-004421 2020.01.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/047379 2020.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/145137 JA 2021.07.22

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县

(72) 发明人 新村卓郎 高杉晃央 中原淳裕

浅沼芳聪

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08F 8/28 (2006.01)

C03C 27/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

树脂组合物、树脂片及夹层玻璃

(57) 摘要

本发明涉及树脂组合物,其包含改性乙烯醇缩醛树脂且包含强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐,所述改性乙烯醇缩醛树脂以构成树脂的全部单体单元为基准包含20~80摩尔%的乙烯单元及4~76摩尔%的乙烯醇单元,且缩醛化度为5~80摩尔%,相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐的合计含量为0.0005~0.06质量份。

1. 一种树脂组合物,其包含改性乙烯醇缩醛树脂且包含强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐,

所述改性乙烯醇缩醛树脂以构成树脂的全部单体单元为基准包含20~80摩尔%的乙烯单元及4~76摩尔%的乙烯醇单元,且缩醛化度为5~80摩尔%,

相对于所述改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐的合计含量为0.0005~0.06质量份。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述改性乙烯醇缩醛树脂的含量为80质量%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于所述改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,增塑剂的含量为1质量份以下。

4. 一种树脂片,其由权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物形成,且厚度为0.10~3.0mm。

5. 一种夹层玻璃用中间膜,其包含权利要求4所述的树脂片。

6. 一种夹层玻璃,其具有:2个玻璃板、和配置于该2个玻璃板之间的权利要求5所述的夹层玻璃用中间膜。

树脂组合物、树脂片及夹层玻璃

技术领域

[0001] 本专利申请对日本专利申请第2020-004421号(申请日:2020年1月15日)主张巴黎公约上的优先权,此处通过参照,其整体被并入本说明书中。

[0002] 本发明涉及树脂组合物、由该树脂组合物形成的树脂片、及使用该树脂片作为中间膜的夹层玻璃。

背景技术

[0003] 夹层玻璃即使受到外部冲击而破损,玻璃的破片也很少会飞散,是安全的,因此被广泛用作汽车等车辆的前挡风玻璃、侧窗玻璃、后窗玻璃、航空器、建筑物等的窗玻璃等。

[0004] 作为夹层玻璃中使用的夹层玻璃用中间膜,通常大量使用乙烯醇缩丁醛树脂,配混液态增塑剂、粘接力调整剂,从而调整成形加工性、耐贯通性、对玻璃的粘接性。通过液态增塑剂的配混,乙烯醇缩丁醛树脂软化,耐热性显著降低。另外,减少液态增塑剂的配混量而使用或在不配混液态增塑剂的情况下,尽管耐热性提高,但成形加工性降低,因此需要提高成形温度。其结果,得到的板状成形体的着色将会显著进行。

[0005] 专利文献1中记载了一种夹层玻璃,其是在玻璃板间插入热固化性树脂并进行一体化、对该树脂层进行热固化而成的,所述热固化性树脂在利用金属离子使乙烯-甲基丙烯酸共聚物的分子间键合的离子键树脂中配混有有机过氧化物及硅烷偶联剂(权利要求1)。说明了该夹层玻璃改良了使用聚乙烯醇缩丁醛系树脂作为中间层的以往的夹层玻璃的耐冲击性、耐贯通性,耐冲击性、耐贯通性、加工性及透明性优异(段落0015)。

[0006] 专利文献2及3中记载了将利用 α -烯炔进行了改性的乙烯醇缩醛系聚合物用于夹层玻璃的中间膜。

[0007] 专利文献4中记载了乙烯醇单元为17~30摩尔%、缩醛单元为40~80摩尔%、乙酸乙烯酯单元为0.1~25摩尔%、乙烯单元为0.5~20摩尔%、聚乙烯基酯单元和/或丙烯酰胺单元为0.1~15摩尔%的改性聚乙烯醇缩醛树脂。说明了该树脂的粘接性、断线性优异,可以用作层叠电子部件用粘结剂树脂。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平9-30846号公报

[0011] 专利文献2:日本特开昭63-79741号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2004-68013号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2012-107201号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 但是,专利文献1中记载的离子键树脂如果不严格调节成形时的温度条件,则容易产生白化或粘接不良,特别是在熔融成形后冷却的速度降低的情况下有容易白化的问题。

例如,将夹持有离子键树脂的板状成形体的夹层玻璃冷却的情况下,在冷却速度慢的中央部产生白化,透明性降低。这样,使用离子键树脂的夹层玻璃的制造条件的管理严密,制造成本高,工业上难以量产。

[0016] 另外,专利文献2及3中没有考虑、也没有改善需要大量使用增塑剂等先前指出的问题。

[0017] 进而,对于专利文献4中记载的改性乙烯醇缩醛树脂,虽然记载了可以通过在基于酸的缩醛化反应后、利用碱对反应产物进行中和来制作,但没有明示适合用于实现高透明性的组成、金属盐的含量。

[0018] 因此,本发明的目的在于,提供平衡良好地兼具透明性、耐热性、成形性及耐水性、特别是透明性优异的树脂组合物。

[0019] 本发明的另一目的在于,提供透明性、耐热性、成形性、及耐水性优异的夹层玻璃用中间膜。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明人为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现,利用下述树脂组合物能够解决上述问题,从而完成了本发明,所述树脂组合物以特定比例含有:以特定的范围具有乙烯单元、乙烯醇单元及缩醛化度的改性乙烯醇缩醛树脂、以及强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐。

[0022] 即,本发明提供以下的[1]~[6]。

[0023] [1]一种树脂组合物,其包含改性乙烯醇缩醛树脂且包含强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐,所述改性乙烯醇缩醛树脂以构成树脂的全部单体单元为基准包含20~80摩尔%的乙烯单元及4~76摩尔%的乙烯醇单元,且缩醛化度为5~80摩尔%,相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐的合计含量为0.0005~0.06质量份。

[0024] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,改性乙烯醇缩醛树脂的含量为80质量%以上。

[0025] [3]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,增塑剂的含量为1质量份以下。

[0026] [4]一种树脂片,其由[1]~[3]中任一项所述的树脂组合物形成,且厚度为0.10~3.0mm。

[0027] [5]一种夹层玻璃用中间膜,其包含[4]所述的树脂片。

[0028] [6]一种夹层玻璃,其具有:2个玻璃板、和配置于该2个玻璃板之间的[5]所述的夹层玻璃用中间膜。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的树脂组合物平衡良好地兼具透明性、耐热性、成形性、耐水性。另外,本发明的树脂组合物尤其是透明性优异。

[0031] 利用本发明,能够提供透明性优异的夹层玻璃用中间膜。

附图说明

[0032] 图1为示出本发明中的缩醛化度(DA1)与缩醛化度(DA2)的关系的图。

具体实施方式

[0033] 以下,对用于实施本发明的适宜的形态进行说明。需要说明的是,以下说明的实施方式示出了本发明的一例,并不由此来狭义地解释本发明的范围。

[0034] <树脂组合物>

[0035] 本发明的树脂组合物包含改性乙烯醇缩醛树脂且包含强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐,相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐的合计含量为0.0005~0.06质量份。

[0036] (强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐)

[0037] 本发明的树脂组合物包含强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐(以下,也简称为“金属盐”),其合计含量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份为0.0005~0.06质量份。本发明人等发现,若使树脂组合物中以相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份为0.0005~0.06质量份的比例含有金属盐,则得到的树脂组合物会平衡良好地兼具透明性、耐热性、成形性及耐水性,尤其是透明性优异。

[0038] 另一方面,若金属盐的合计含量为上述范围外,则树脂组合物无法平衡良好地兼具透明性、耐热性、成形性及耐水性,特别是有透明性降低的倾向。金属盐的合计含量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份不足0.0005质量份时,树脂组合物的结晶性变高,因此容易损害透明性,特别是进行缓冷从而促进了该树脂组合物的结晶化的状态下的透明性(缓冷后的透明性)容易降低。另外,若前述合计含量超过0.06质量份,则容易损害耐水性,吸水后的树脂组合物的透明性容易降低。

[0039] 对于前述金属盐的合计含量,从容易提高透明性、特别是缓冷后的透明性的观点出发,相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,为0.0005质量份以上,优选0.001质量份以上、更优选0.002质量份以上、进一步优选0.01质量份以上、特别优选0.02质量份以上。另外,从提高耐水性、容易提高吸水后的透明性的观点出发,为0.06质量份以下,优选0.05质量份以下、更优选0.04质量份以下。

[0040] 本发明的树脂组合物中包含的强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐的含量可以通过以下的步骤求出。

[0041] 使用微波消解装置进行前处理后,通过高频电感耦合等离子体发射光谱对树脂组合物中的碱金属或碱土金属含量进行测定。接着,根据金属含量和与金属阳离子成对的阴离子种的原子量或分子量,可以求出树脂组合物中的金属盐的含量。详情在实施例记载。

[0042] 使树脂组合物含有金属盐的方法没有特别限制,例如,可以通过后述的方法制造树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂,通过制造工序中的中和,生成金属盐从而含有。

[0043] 另外,调整树脂组合物中包含的金属盐的含量的方法没有特别限制,可以通过对中和后的改性乙烯醇缩醛树脂进行清洗的工序来调整,例如,可以按照以下的步骤进行调整。

[0044] 首先,使中和后的改性乙烯醇缩醛树脂溶解于甲醇,接着,将甲醇溶液滴加至离子交换水中,使树脂析出。对析出的树脂进行过滤后、进行水洗。改变该析出・水洗的次数、时间・温度,由此能够将改性乙烯醇缩醛树脂中的金属盐的量调整至特定的范围。

[0045] 本发明的树脂组合物除了含有改性乙烯醇缩醛树脂以外、还含有强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐。作为强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐,例如,可举出氯化钠、硝酸钠、硫

酸钠、氯化钾、硝酸钾、硫酸钾、氯化镁、硝酸镁、硫酸镁、氯化钙、硝酸钙、硫酸钙等。前述金属盐可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。通过使树脂组合物包含强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐,从而容易得到平衡良好地兼具透明性、耐热性、成形性、耐水性、并且与玻璃的粘接性优异的树脂组合物。

[0046] (改性乙烯醇缩醛树脂)

[0047] 本发明的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂以构成树脂的全部单体单元为基准,包含20~80摩尔%的乙烯单元、及4~76摩尔%的乙烯醇单元,且缩醛化度为5~80摩尔%。需要说明的是,本发明中,改性乙烯醇缩醛树脂是指将乙烯-乙烯醇共聚物缩醛化而得到的乙烯-乙烯醇共聚物的缩醛化物。

[0048] 对于前述乙烯单元的含量,以构成树脂的全部单体单元为基准,为20~80摩尔%,依次优选23摩尔%以上、26摩尔%以上、29摩尔%以上、32摩尔%以上、更优选35摩尔%以上。乙烯单元的比例为上述的下限以上时,容易提高改性乙烯醇缩醛树脂的耐冲击性。另一方面,乙烯单元的比例不足20摩尔%时,改性乙烯醇缩醛树脂的耐冲击性容易降低。另外,乙烯单元的含量依次优选74摩尔%以下、68摩尔%以下、62摩尔%以下、56摩尔%以下、更优选50摩尔%以下、进一步优选45摩尔%以下。乙烯单元的比例为上述的上限以下时,容易提高耐热性。乙烯单元的比例超过80摩尔%时,容易损害耐热性。

[0049] 对于前述乙烯醇单元的含量,以构成树脂的全部单体单元为基准,为4~76摩尔%,依次优选5摩尔%以上、8摩尔%以上、12摩尔%以上、15摩尔%以上、更优选20摩尔%以上、进一步优选30摩尔%以上。乙烯醇单元的比例为上述的下限以上时,容易提高改性乙烯醇缩醛树脂的玻璃粘接性。另一方面,乙烯醇单元的比例不足4摩尔%时,改性乙烯醇缩醛树脂的玻璃粘接性容易损害。另外,乙烯醇单元的含量依次优选75摩尔%以下、73摩尔%以下、71摩尔%以下、69摩尔%以下、更优选67摩尔%以下。乙烯醇单元的比例为上述的上限以下时,容易提高透明性。乙烯醇单元的比例超过76摩尔%时,玻璃粘接性变高,但透明性容易恶化。

[0050] 改性乙烯醇缩醛树脂除了包含前述乙烯单元及前述乙烯醇单元以外、还包含经缩醛化的乙烯醇单元(以下,也称为“缩醛单元”)。需要说明的是,对于以构成本发明的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的全部单体单元为基准的摩尔%而言,将缩醛单元1摩尔换算为乙烯醇单元2摩尔来计算。例如,包含乙烯单元44.0摩尔、乙烯醇单元44.8摩尔及缩醛单元5.6摩尔的改性乙烯醇缩醛树脂的乙烯单元为44.0摩尔%、乙烯醇单元为44.8摩尔%、缩醛化度为20.0摩尔%。

[0051] 本发明的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度为5~80摩尔%。缩醛化度依次优选6摩尔%以上、7摩尔%以上、8摩尔%以上、9摩尔%以上,更优选10摩尔%以上。缩醛化度为上述的下限以上时,可将改性乙烯醇缩醛树脂的结晶性抑制为较低、容易提高透明性。另一方面,缩醛化度不足5摩尔%时,改性乙烯醇缩醛树脂的结晶性变高,因此透明性容易恶化。另外,缩醛化度依次优选70摩尔%以下、60摩尔%以下、50摩尔%以下、40摩尔%以下,更优选35摩尔%以下、进一步优选30摩尔%以下。缩醛化度为上述的上限以下时,容易提高耐热性、玻璃粘接性。另一方面,缩醛化度超过80摩尔%时,容易损害耐热性、玻璃粘接性。

[0052] 改性乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度通常有两种定义。一种是由乙烯单元以外的结构

单元中经缩醛化的乙烯醇单元所占的比例来定义。换言之,例如,是指经缩醛化的乙烯醇单元、未缩醛化的乙烯醇单元、及乙酸乙烯酯单元的总和中经缩醛化的乙烯醇单元所占的比例。缩醛化度可以通过设为未缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)、及经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k)时的、缩醛化度(摩尔%) = $\{k/(k+1+m)\} \times 100$ 来求出。另一种由还包含乙烯单元在内的全部单体单元中的经缩醛化的乙烯醇单元所占的比例来定义。换言之,例如,是指乙烯单元、经缩醛化的乙烯醇单元、未缩醛化的乙烯醇单元、及乙酸乙烯酯单元的总和中经缩醛化的乙烯醇单元所占的比例。缩醛化度可以通过设为未缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)、经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k)、及乙烯单元的摩尔比例(n)时的、缩醛化度(摩尔%) = $\{k/(k+1+m+n)\} \times 100$ 来求出。

[0053] 本发明中的缩醛化度由前述定义中前者的乙烯单元以外的结构单元中经缩醛化的乙烯醇单元所占的比例来定义。另一方面,后者的缩醛化度由前述定义中后者的还包含乙烯单元在内的全部单体单元中经缩醛化的乙烯醇单元所占的比例来定义。即,本申请中的缩醛化度(DA1)与缩醛化度(DA2)的关系可以使用乙烯单元的摩尔比例(n),由 $DA2 = \{(100-n)/100\} \times DA1$ 表示,例如,n=15、25、32、38、44、48、60时的关系可以如图1所示。

[0054] 本发明的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度可以按照以下的步骤来求出。首先,使改性乙烯醇缩醛树脂溶解于乙醇,加入2N盐酸羟胺溶液和盐酸,安装冷却器并在水浴中进行4小时搅拌,冷却后加入氨水进行中和,接着加入甲醇使其沉淀,进行清洗、干燥,由此得到乙烯-乙烯醇共聚物。接着,使得到的乙烯-乙烯醇共聚物在DMSO中在120℃下溶解,冷却至室温下后,添加N,N-二甲基-4-氨基吡啶及乙酸酐进行1小时搅拌反应,其后用离子交换水及丙酮使其沉淀,进行清洗、干燥,由此得到乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0055] 将得到的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜),利用400MHz的质子NMR测定装置,根据以累积次数256次进行测定而得到的波谱、根据源自乙烯单元及乙酸乙烯酯单元的次甲基质子(1.1~1.9ppm的峰)、以及源自乙酸乙烯酯单元的末端甲基质子(2.0ppm的峰)的强度比,可以算出乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)。

[0056] 关于相对于构成改性乙烯醇缩醛树脂的全部单体单元的、乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)及经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k)而言,将该改性乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜),利用400MHz的质子NMR测定装置,根据以累积次数256次进行测定而得到的波谱,使用源自乙烯单元、乙烯醇单元及乙烯基酯单元的次甲基质子(1.0~1.8ppm的峰)、以及源自缩醛单元的末端甲基质子(0.8~1.0ppm的峰)的强度比、和乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)来算出。

[0057] 对于改性乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度,使用求出的乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)及经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k),通过缩醛化度(摩尔%) = $\{k/(k+1+m)\} \times 100$ 来求出。

[0058] 另外,作为另一方法,使缩醛化反应前的乙烯-乙烯醇共聚物在DMSO中在120℃下溶解,冷却至室温下后添加N,N-二甲基-4-氨基吡啶及乙酸酐,进行1小时搅拌反应,其后用离子交换水及丙酮使其沉淀,进行清洗、干燥,由此得到乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0059] 将得到的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜),利用400MHz的质

子NMR测定装置,根据以累积次数256次进行测定而得到的波谱,根据源自乙烯单元及乙酸乙烯酯单元的次甲基质子(1.1~1.9ppm的峰)、以及源自乙酸乙烯酯单元的末端甲基质子(2.0ppm的峰)的强度比,可以算出乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)。需要说明的是,乙烯单元不受缩醛化反应的影响,因此乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)与在缩醛化反应后得到的改性乙烯醇缩醛树脂的乙烯单元的摩尔比例(n)相等。

[0060] 关于相对于构成改性乙烯醇缩醛树脂的全部单体单元的、乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)及经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k)而言,将该改性乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜),利用400MHz的质子NMR测定装置,根据以累积次数256次进行测定而得到的波谱,使用源自乙烯单元、乙烯醇单元及乙烯基酯单元的次甲基质子(1.0~1.8ppm的峰)、以及源自缩醛单元的末端甲基质子(0.8~1.0ppm的峰)的强度比、和乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)来算出。

[0061] 对于改性乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度,可以使用求出的乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)及经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k),通过缩醛化度(摩尔%) = $\{k/(k+1+m)\} \times 100$ 求出。

[0062] 作为又一方法,可以根据JIS K6728:1977中记载的方法,通过滴定分别求出未缩醛化的乙烯醇单元的质量比例(l₀)、乙酸乙烯酯单元的质量比例(m₀)及经缩醛化的乙烯醇单元的质量比例(k₀),通过 $n_0 = 1 - l_0 - m_0 - k_0$ 求出乙烯单元的质量比例(n₀),根据其计算未缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k),通过缩醛化度(摩尔%) = $\{k/(1+m+k)\} \times 100$ 来求出。

[0063] (改性乙烯醇缩醛树脂的制造方法)

[0064] 本发明中的改性乙烯醇缩醛树脂可以通过酸性催化剂的存在下、使共聚有乙烯的乙烯醇树脂(以下,称为乙烯-乙烯醇共聚物)与醛进行缩醛化反应来制造。

[0065] (乙烯-乙烯醇共聚物)

[0066] 作为乙烯-乙烯醇共聚物,例如,可以举出通过使乙烯和乙烯基酯系单体共聚并对得到的共聚物进行皂化而得者。作为使乙烯和乙烯基酯系单体共聚的方法,可以应用溶液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等以往公知的方法。作为聚合引发剂,根据聚合方法,适宜选择偶氮系引发剂、过氧化物系引发剂、氧化还原系引发剂等。皂化反应可以应用使用以往公知的碱催化剂或酸催化剂的醇解、水解等,其中,将甲醇作为溶剂并使用苛性钠(NaOH)催化剂的皂化反应是简便的。

[0067] 乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元优选为20~80摩尔%、更优选为29~62摩尔%、进一步优选为35~50摩尔%。通过满足该范围,从而能够将前述的改性乙烯醇缩醛树脂的乙烯单元调整至适当的范围。

[0068] 对于作为乙烯-乙烯醇共聚物的原料的乙烯基酯系单体,例如,可举出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、油酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等,优选乙酸乙烯酯。

[0069] 乙烯-乙烯醇共聚物的皂化度没有特别限制,优选95摩尔%以上、更优选为98摩尔%以上、进一步优选为99摩尔%以上、最优选为99.9摩尔%以上。

[0070] 乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯醇单元优选为20~80摩尔%、更优选为38~71摩尔%、

进一步优选为50~65摩尔%。通过满足该范围,从而能够将前述的改性乙烯醇缩醛树脂的乙烯醇单元调整至适当的范围。

[0071] 乙烯-乙烯醇共聚物的190℃、2.16kg载荷下的MFR优选1~30g/10min、更优选2~20g/10min、进一步优选3~10g/10min。通过满足该范围,从而能够将后述的改性乙烯醇缩醛树脂的MFR调整至适当的范围。

[0072] (缩醛化反应)

[0073] 作为本发明的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的制造方法,没有特别限制,可以应用公知的制法来制造。例如,可举出:在乙烯-乙烯醇共聚物溶液中在酸性条件下添加醛,在溶液状态原样下或在使共聚物在反应途中以颗粒状析出的分散液状态下进行缩醛化反应的方法;或者在乙烯-乙烯醇共聚物分散液中在酸性条件下添加醛,在使分散的共聚物在反应途中溶解的溶液状态下进行缩醛化反应的方法等。

[0074] 用于制造改性乙烯醇缩醛树脂的溶剂没有特别限制,例如,可举出水、醇类、二甲基亚砷、水与醇类的混合溶剂等。

[0075] 作为缩醛化反应用的催化剂,优选有机酸及无机酸的强酸。例如,可举出对甲苯磺酸、硝酸、硫酸、盐酸等。这些催化剂可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。特别是盐酸、硫酸、硝酸等无机酸由于反应后的清洗容易,因此优选使用。

[0076] 作为缩醛化反应中使用的醛,没有特别限定,例如,使用甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、己醛、苯甲醛、异丁醛、2-乙基己基醛、2-甲基丁基醛、三甲基乙醛、2-甲基戊基醛、2,2-二甲基丁基醛、2-乙基丁基醛、3,5,5-三甲基己基醛等,从耐热性、光学特性的方面出发,优选丁醛、苯甲醛、异丁醛。另外,这些醛可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0077] 缩醛化反应后将得到的反应产物用碱中和后,进行水洗、溶剂去除,由此得到目标改性乙烯醇缩醛树脂。

[0078] 作为反应产物的中和中使用的碱,优选具有碱金属或碱土金属的碱,例如,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等。这些碱可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0079] 本发明的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的190℃、2.16kg载荷下的MFR依次优选0.1~100g/10min、1~50g/10min、2~30g/10min、3~20g/10min。190℃、2.16kg载荷下的MFR不足0.1g/10min时,在成形加工时在适当的成形温度范围内得不到充分的加工性(流动性),需要提高成形温度,结果有得到的成形体容易着色的倾向。若190℃、2.16kg载荷下的MFR超过100g/10min,则有如下倾向:在成形加工时在适当的成形温度范围内得不到充分的熔融张力,容易产生制膜稳定性、成形体的表面状态恶化等问题。

[0080] 改性乙烯醇缩醛树脂的含量相对于本发明的树脂组合物优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上。另外,可以为99质量%以上。

[0081] 本发明的树脂组合物除了含有改性乙烯醇缩醛树脂以外,还可以任选含有其他热塑性树脂。作为前述其他热塑性树脂,没有特别限定,例如,可举出(甲基)丙烯酸系树脂、聚乙烯醇缩丁醛系树脂、离聚物系树脂等。

[0082] 树脂组合物包含前述其他热塑性树脂的情况下,其含量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下、进一步优选为10质量份以下。若树脂组合物中的其他热塑性树脂的含量超过20质量份,则有透明性、对玻璃等基材的粘

接性容易降低的倾向。

[0083] 本发明的树脂组合物还可以根据需要含有增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、粘接性改良剂、抗粘连剂、硅烷偶联剂、颜料、染料、功能性无机化合物等添加剂。另外,也可以根据需要对增塑剂、各种添加剂进行提取、或进行清洗,由此暂时减少这些增塑剂、添加剂的含量,然后再次添加增塑剂、各种添加剂等。

[0084] 树脂组合物包含前述添加剂的情况下,其合计含量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下、进一步优选为10质量份以下、最优选为5质量份以下。若各种添加剂的含量超过20质量份,则有容易产生不会充分得到高温条件下的自支撑性(耐热性)、及作为夹层玻璃用中间膜长期使用渗出等问题的倾向。

[0085] 特别是,增塑剂因其性质从而降低高温条件下的自支撑性(耐热性)、耐水性的效果高,其含量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份优选为1质量份以下(包含0质量份)、更优选为0.5质量份以下(包含0质量份)、进一步优选为0.1质量份以下(包含0质量份)。本发明的树脂组合物无论是不含增塑剂(0质量份)或者是增塑剂的含量为少量(例如1质量份以下),成形性均优异。

[0086] 使用的增塑剂没有特别限制,例如除了一元羧酸酯系、多元羧酸酯系等羧酸酯系增塑剂;磷酸酯系增塑剂、有机亚磷酸酯系增塑剂等以外,还可以使用羧酸聚酯系、碳酸聚酯系、聚亚烷基二醇系等高分子增塑剂、蓖麻油等羟基羧酸与多元醇的酯化合物。

[0087] 作为一元羧酸酯系增塑剂,例如为通过丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、2-乙基己酸、庚酸、辛酸、月桂酸等一元羧酸与乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、甘油等多多元醇的缩合反应得到的化合物,若例示具体的化合物,则可举出三乙二醇二(2-乙基己酸酯)、三乙二醇二异丁酸酯、三乙二醇二(2-己酸酯)、三乙二醇二(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二月桂酸酯、乙二醇二(2-乙基己酸酯)、二乙二醇二(2-乙基己酸酯)、四乙二醇二(2-乙基己酸酯)、四乙二醇二庚酸酯、PEG#400二(2-乙基己酸酯)、三乙二醇单2-乙基己酸酯、甘油三(2-乙基己酸酯)等。此处,PEG#400表示平均分子量为350以上且450以下的聚乙二醇。

[0088] 作为多元羧酸酯系增塑剂,例如可举出通过己二酸、琥珀酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸等多元羧酸与、甲醇、乙醇、丁醇、己醇、2-乙基丁醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、癸醇、十二烷醇、丁氧基乙醇、丁氧基乙氧基乙醇、苯甲醇等碳数1~12的醇的缩合反应得到的化合物。若例示具体的化合物,则可举出己二酸二己酯、己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二庚酯、己二酸二辛酯、己二酸二(丁氧基乙基)酯、己二酸二(丁氧基乙氧基乙基)酯、己二酸单(2-乙基己基)酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸二(2-乙基丁基)酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、苯二甲酸苄基丁酯、苯二甲酸双十二烷基酯等。

[0089] 作为磷酸酯系增塑剂、以及有机亚磷酸酯系增塑剂,例如可举出通过磷酸或亚磷酸与、甲醇、乙醇、丁醇、己醇、2-乙基丁醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、癸醇、十二烷醇、丁氧基乙醇、丁氧基乙氧基乙醇、苯甲醇等碳数1~12的醇的缩合反应得到的化合物。若例示具体的化合物,则可举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯等。

[0090] 作为羧酸聚酯系的高分子增塑剂,例如可以为使草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,2-环己二羧酸、1,3-环己二羧酸、1,4-环己二羧酸等多元羧酸

与、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、1,2-庚二醇、1,7-庚二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、1,2-壬二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、1,2-十二烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-双(羟基甲基)环己烷、1,3-双(羟基甲基)环己烷、1,4-双(羟基甲基)环己烷等多元醇进行交替共聚而得到的羧酸聚酯、使 ϵ -己内酯等内酯化合物进行开环聚合而得到的羧酸聚酯。这些羧酸聚酯的末端结构可以为例如羟基、羧基,另外,末端羟基、末端羧基可以与1元羧酸或1元醇进行反应从而进行酯键合。

[0091] 作为碳酸聚酯系的高分子增塑剂,例如可举出使乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、1,2-庚二醇、1,7-庚二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、1,2-壬二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、1,2-十二烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-双(羟基甲基)环己烷、1,3-双(羟基甲基)环己烷、1,4-双(羟基甲基)环己烷等多元醇与、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯通过酯交换反应进行交替共聚而得到的碳酸聚酯。这些碳酸聚酯化合物的末端结构为碳酸酯基、或羟基等为宜。

[0092] 作为聚亚烷基二醇系的高分子增塑剂,例如可举出将一元醇、多元醇、一元羧酸及多元羧酸作为引发剂、使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等环氧烷进行开环聚合而得到的聚合物。

[0093] 这些增塑剂中,优选一元羧酸酯系增塑剂及羧酸聚酯系的高分子增塑剂。一元羧酸酯系增塑剂中,特别优选三乙二醇二(2-乙基己酸酯)。

[0094] 本发明中,这些增塑剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0095] 另外,本发明的树脂组合物可以包含抗氧化剂。作为使用的抗氧化剂,例如,可举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等,这些之中,优选酚系抗氧化剂、特别优选烷基取代酚系抗氧化剂。

[0096] 作为酚系抗氧化剂的例子,有2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯或2,4-二叔戊基-6-(1-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)乙基)苯基丙烯酸酯等丙烯酸酯系化合物、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基-双(6-叔丁基间甲酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、双(3-环己基-2-羟基-5-甲基苯基)甲烷、3,9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、四(亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷或三乙二醇双(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯)等烷基取代酚系化合物、6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-2,4-双-辛硫基-1,3,5-三嗪、6-(4-羟基-3,5-二甲基苯胺基)-2,4-双-辛硫基-1,3,5-三嗪、6-(4-羟基-3-甲基-5-叔丁基苯胺基)-2,4-双-辛硫基-1,3,5-三嗪或2-辛硫基-4,6-双-(3,5-二叔丁基-4-氧苯胺基)-1,3,5-三嗪等含三嗪基的酚系化合物等。

[0097] 作为磷系抗氧化剂,例如,有亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸苯基二异癸酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(二壬基苯基)酯、三(2-叔丁基-4-甲基苯基)亚磷酸酯、三(环己基苯基)亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物或10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲等单亚磷酸酯系化合物、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-双十三烷基亚磷酸酯)、4,4'-异亚丙基-双(苯基-二烷基(C12~C15)亚磷酸酯)、4,4'-异亚丙基-双(二苯基单烷基(C12~C15)亚磷酸酯)、1,1,3-三(2-甲基-4-双十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基苯基)丁烷或四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联亚苯基亚磷酸酯等二亚磷酸酯系化合物等。这些之中,优选单亚磷酸酯系化合物。

[0098] 作为硫系抗氧化剂,例如,有3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯、3,3'-硫代二丙酸月桂基硬脂酯、季戊四醇-四-(β-月桂基-硫代丙酸酯)、3,9-双(2-十二烷基硫乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷等。

[0099] 这些抗氧化剂可以单独使用或组合使用2种以上。抗氧化剂的配混量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份优选0.001~5质量份、更优选0.01~1质量份。这些抗氧化剂可以在制造本发明的树脂组合物时添加。另外,作为另一添加方法,可以在将本发明的树脂片成形时添加至树脂组合物中。

[0100] 另外,本发明的树脂组合物可以包含紫外线吸收剂。作为使用的紫外线吸收剂,可举出2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α,α'-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑或2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑等苯并三唑系紫外线吸收剂、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸酯或4-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)-1-(2-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)乙基)-2,2,6,6-四甲基哌啶等受阻胺系紫外线吸收剂、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯或十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯系紫外线吸收剂等。这些紫外线吸收剂的添加量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份优选为0.001~5质量份、更优选为0.01~1质量份的范围。另外,这些紫外线吸收剂可以组合使用2种以上。这些紫外线吸收剂可以在制造本发明的树脂组合物时添加。另外,作为另一添加方法,可以在将本发明的树脂片成形时添加至改性乙烯醇缩醛树脂中。

[0101] 另外,本发明的树脂组合物可以包含粘接性改良剂。作为使用的粘接性改良剂,例如,可以使用国际公开第03/033583号(日本特开2005-505670号公报)中作为防附着剂而公开的例子,优选使用有机酸的碱金属盐和/或碱土金属盐,其中,优选乙酸钾和/或乙酸镁等。粘接性改良剂的最适的添加量根据使用的添加剂而不同,另外,得到的组件、夹层玻璃根据使用的场所而不同,得到的树脂片对玻璃的粘接力优选调整为在Pummel试验(Pummel test;记载于国际公开第03/033583号等)中通常成为3~10,需要特别高的耐贯通性的情况下,优选调整为3~6,需要高的防玻璃飞散性的情况下,优选调整为7~10。要求高的防玻璃飞散性的情况下,不添加粘接性改良剂也为有用的方法。

[0102] 另外,本发明的树脂组合物可以包含硅烷偶联剂。作为使用的硅烷偶联剂,例如,可举出3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二乙氧基硅烷等。

[0103] 这些硅烷偶联剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。硅烷偶联剂的配混量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份优选0.001~5质量份、更优选0.01~1质量份。这些硅烷偶联剂可以在制造本发明的树脂组合物时添加。另外,作为另一添加方法,可以在将本发明的树脂片成形时添加至树脂组合物中。

[0104] 本发明的树脂组合物的190℃、2.16kg载荷下的MFR依次优选0.1~100g/10min、1~50g/10min、2~30g/10min、3~20g/10min。190℃、2.16kg载荷下的MFR不足0.1g/10min时,在成形加工时在适当的成形温度范围内得不到充分的加工性(流动性),需要提高成形温度,结果有得到的成形体容易着色的倾向。若190℃、2.16kg载荷下的MFR超过100g/10min,则有如下倾向:在成形加工时在适当的成形温度范围内得不到充分的熔融张力,容易产生制膜稳定性、成形体的表面状态恶化等问题。

[0105] (树脂片)

[0106] 本发明的树脂片由前述树脂组合物形成,其厚度优选为0.10~3.0mm。树脂片的厚度更优选0.40~2.8mm、进一步优选0.70~2.6mm。树脂片比0.10mm薄的情况下,有难以满足夹层玻璃的耐贯通性能的倾向,比3.0mm厚的情况下,有树脂片自身的成本高、另外,层压工序的周期也变长的倾向。树脂片可以将经成形者单一地使用,可以将2张以上经成形者重叠使用来调整至期望的厚度。

[0107] 对于本发明的树脂片,为了防止树脂片彼此粘接、且为了提高层压工序中的脱气性,优选在表面设置凹凸。作为设置凹凸的方法,可以使用以往公知的方法,例如,可举出通过调整挤出条件来设置熔体破裂结构的方法、对挤出的树脂片赋予压花结构的方法等。压花的深度、形状可以使用以往公知的深度、形状。

[0108] 制造树脂片的方法没有特别限制,可以使用公知的方法。具体而言,可以通过挤出成形、压制成形、吹塑成形、注射成形、溶液流延法等将树脂组合物成形为片状。特别是优选对挤出机供给树脂组合物,进行混炼、熔融,从模具中挤出,用拉丝机拉丝而成形为板状的方法。挤出时的树脂温度优选170~250℃、更优选180~240℃、进一步优选190~230℃。若树脂温度过高,则改性乙烯醇缩醛树脂发生分解,挥发性物质的含量变多。相反,若温度过低,则挥发性物质的含量仍然变多。为了有效地去除挥发性物质,优选通过减压从挤出机的排气口将挥发性物质去除。

[0109] 由本发明的树脂组合物形成的树脂片在测定温度50℃、频率1Hz的条件下的储能模量(E')优选为20~1,000MPa、更优选为30~900MPa、进一步优选为40~800MPa。储能模量(E')为前述范围时,自支撑性变得更良好。本发明中,储能模量(E')通过实施例中记载的方法来测定。

[0110] 对于由本发明的树脂组合物形成的树脂片的耐贯通性,后述的落锤式冲击试验中的贯通能优选为11J以上、更优选为13J以上、进一步优选为15J以上。树脂片的耐贯通性不足11J的情况下,有使用该树脂片作为中间膜的夹层玻璃的耐贯通性得不到充分的值、使用变得困难的倾向。

[0111] 由本发明的树脂组合物形成的树脂片的吸水前的雾度优选为2.0%以下、更优选

为1.6%以下、进一步优选为1.2%以下。另外,前述雾度越小,透明性越高,因此下限值没有特别限制,例如,可以为0.01%以上。需要说明的是,前述吸水前的雾度例如可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0112] 由本发明的树脂组合物形成的树脂片的吸水后的雾度优选为3.0%以下、更优选为2.5%以下、进一步优选为2.0%以下。另外,前述雾度越小,吸水后的透明性越高,因此下限值没有特别限制,例如,可以为0.01%以上。需要说明的是,前述吸水后的雾度例如可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0113] (夹层玻璃用中间膜)

[0114] 本发明包含夹层玻璃用中间膜(也简称为中间膜),该夹层玻璃用中间膜包含本发明的树脂片。本发明的夹层玻璃用中间膜由于对玻璃等基材的粘接性、透明性、自支撑性优异这点,特别优选作为结构材料用夹层玻璃的中间膜。

[0115] (夹层玻璃)

[0116] 可以将本发明的树脂片插入至包含无机玻璃或有机玻璃的2张以上的玻璃板之间,进行层叠,由此制作夹层玻璃。与本发明的夹层玻璃用中间膜层叠的玻璃板没有特别限制,除了浮法玻璃、强化玻璃、夹丝玻璃、热线吸收板玻璃等无机玻璃以外,还可以使用聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等以往公知的有机玻璃。玻璃板的厚度没有特别限制,优选1~10mm、更优选2~6mm。

[0117] 本发明的夹层玻璃中使用的中间膜可以仅由包含上述树脂组合物的层构成,也可以为包含至少1层前述层的多层膜。作为前述多层膜,没有特别限定,例如,可举出前述层与其他层层叠而成的2层膜、在2个前述层之间配置其他层的3层膜等。前述层或其他层为多个层的情况下,构成各层的树脂或树脂组合物可以相同,也可以不同。

[0118] 作为前述其他层,可举出包含公知的树脂的层。作为该树脂,例如,可以使用聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚四氟乙烯、丙烯酸类树脂、聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚酯中的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、环状聚烯烃、聚苯硫醚、聚四氯乙烯、聚砜、聚醚砜、聚丙烯酸酯、液晶聚合物、聚酰亚胺等。另外,其他层可以根据需要含有增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗粘连剂、颜料、染料、遮热材料(例如,具有红外线吸收能力的、无机遮热性材料或有机遮热性材料)、功能性无机化合物等添加剂。

[0119] 用于得到上述的夹层玻璃的层压方法可以采用公知的方法,例如,可举出使用真空层压机装置的方法、使用真空袋的方法、使用真空环的方法、使用夹持辊的方法等。另外,也可以在临时粘接后附加进行投入至高压釜的方法。

[0120] 使用夹持辊的情况下,例如,可举出:在改性乙烯醇缩醛树脂的流动开始温度以下的温度下进行第1次临时粘接后,进而在接近流动开始温度的条件下进行临时粘接的方法。具体而言,例如可举出下述方法:用红外线加热器等加热至30~70℃后,用辊进行脱气,进而加热至50~120℃后用辊进行压接从而粘接或临时粘接。

[0121] 在临时粘接后附加进行的高压釜工序根据组件、夹层玻璃的厚度、构成而不同,例如,在约1~1.5MPa的压力下、在130~145℃的温度下实施约2小时。

[0122] 本发明的夹层玻璃优选透明性优异。例如,在后述的条件下将夹层玻璃缓冷时的雾度依次优选4.0%以下、3.5%以下、3.0%以下、2.5%以下、2.0%以下、更优选为1.6%以下、进一步优选为1.2%以下。另外,前述雾度越小,缓冷后的透明性越高,因此下限值没

有特别限制,例如,可以为0.01%以上。需要说明的是,前述缓冷时的雾度例如可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0123] 本发明的夹层玻璃优选与玻璃的粘接力优异。例如,通过后述的方法实施的压缩剪切强度试验中的最大剪切应力优选为 $20\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更优选为 $22\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、进一步优选为 $25\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。最大剪切应力不足 $20\text{N}/\text{mm}^2$ 的情况下,有与玻璃的粘接力不充分、在玻璃破损时玻璃会飞散的倾向。

[0124] 如上所述,本发明的夹层玻璃用中间膜由于透明性、强度、高温环境下的自支撑性、及制造时的粘接加工性优异这点,特别优选作为结构材料用夹层玻璃的中间膜。另外,不限于结构材料用夹层玻璃的中间膜,作为汽车等移动体、建筑物、太阳能电池等各种用途中的夹层玻璃用中间膜也是适合的,但不限于这些用途。

[0125] 实施例

[0126] 以下通过实施例具体地对本发明进行说明,但本发明不受这些实施例任何限定。

[0127] 需要说明的是,将以下的实施例及比较例中采用的各评价方法示于以下。

[0128] [乙烯单元、乙烯醇单元、缩醛单元、缩醛化度]

[0129] 使实施例及比较例中使用的、作为改性乙烯醇缩醛树脂的原料的乙烯-乙烯醇共聚物在DMSO中在 120°C 下溶解,冷却至室温下后添加N,N-二甲基-4-氨基吡啶及乙酸酐,进行1小时搅拌反应,其后用离子交换水及丙酮使其沉淀,进行清洗、干燥,由此得到乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。将得到的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物溶解于 $\text{DMSO}-d_6$,利用400MHz的质子NMR测定装置(JEOL公司制、“ECX4000”),根据以累积次数256次进行测定而得到的波谱,根据源自乙烯单元及乙酸乙烯酯单元的次甲基质子(1.1~1.9ppm的峰)、以及源自乙酸乙烯酯单元的末端甲基质子(2.0ppm的峰)的强度比,算出乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)。此处,乙烯单元不受缩醛化反应的影响,因此乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)视为与在缩醛化反应后得到的改性乙烯醇缩醛树脂的乙烯单元的摩尔比例(n)相等。

[0130] 关于相对于构成改性乙烯醇缩醛树脂的全部单体单元的、乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)及经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k)而言,将该改性乙烯醇缩醛树脂溶解于 $\text{DMSO}-d_6$,利用400MHz的质子NMR测定装置(JEOL公司制、“ECX400”),根据以累积次数256次进行测定而得到的波谱,使用源自乙烯单元、乙烯醇单元及乙烯基酯单元的次甲基质子(1.0~1.8ppm的峰)、以及源自缩醛单元的末端甲基质子(0.8~1.0ppm的峰)的强度比、和乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元的摩尔比例(n)来算出。

[0131] 对于改性乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度,使用前述中求出的乙烯醇单元的摩尔比例(1)、乙酸乙烯酯单元的摩尔比例(m)及经缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例(k),通过缩醛化度(摩尔%) = $\{k/(k+1+m)\} \times 100$ 来求出。

[0132] [金属盐的含量]

[0133] 通过后述的方法得到的树脂组合物中包含的强酸的碱金属盐和/或碱土金属盐的含量通过以下的方法来求出。

[0134] 在树脂组合物0.1g中添加硝酸6.0ml后,使用微波消解装置(CEM公司制、“Discover SP-D80”),用4分钟从初始温度升温至 210°C ,在 210°C 下保持4分钟后,使用分解装置内的空气冷却用的风扇进行冷却直至容器温度 80°C 下压力降低至70psi。冷却后,将试

样在50ml的PFA制容量瓶中稀释,用0.45 μ m厚的过滤器进行过滤,利用高频电感耦合等离子体发射光谱(Thermo Fisher SCIENTIFIC公司制、“iCAP6500Duo”)测定树脂组合物中的碱金属或碱土金属含量。接着,根据金属含量和与金属阳离子成对的阴离子种的原子量或分子量,求出树脂组合物中的金属盐的含量。

[0135] [MFR]

[0136] 依据JIS K7210-1:2014,在190℃、2.16kg载荷的条件下对作为原料的乙烯-乙烯醇共聚物、及通过后述的方法得到的树脂组合物的熔体流动速率(MFR)进行测定。

[0137] [高温环境下自支撑性]

[0138] 将通过后述的方法得到的树脂组合物的熔融混炼物在200℃加热下、50kgf/cm²的压力下进行5分钟压缩成形,得到厚度0.8mm的树脂片。从该树脂片切出纵40mm×横5mm的试验片,使用动态粘弹性测定装置(株式会社UBM制),在测定温度50℃、频率1Hz、升温速度3℃/分钟的条件下、测定储能模量(E'),将其值作为高温环境下的树脂片的自支撑性的指标。

[0139] [耐贯通性]

[0140] 将通过后述的方法得到的树脂组合物的熔融混炼物在200℃加热下、50kgf/cm²的压力下进行5分钟压缩成形,得到厚度0.8mm的树脂片。从该树脂片切出纵60mm×横60mm的试验片,使用落锤式冲击试验机(Instron Corporation制、“CEAST9350”),依据ASTM D3763-18,在测定温度23℃、载荷2kg、撞击速度9m/sec的条件下进行试验,根据试验片贯通时的、撞针前端接触试验片(感知到了试验力)的瞬间到贯通(试验力恢复至零)为止的SS曲线的面积,算出贯通能。

[0141] [制膜性]

[0142] 对通过后述的方法得到的树脂组合物,使用40mm直径的全螺纹(full-flight)单螺杆挤出机、60cm宽度的衣架型模头,在机筒温度200℃的条件下进行制膜,制造厚度0.8mm、宽度50cm的树脂片。观察此时的制膜稳定性,能没有问题地连续制膜、得到外观良好的树脂片的情况下评价为A,产生树脂片的断裂、松弛等问题、得不到外观良好的树脂片的情况下评价为B。

[0143] [吸水前的透明性]

[0144] 将通过后述的方法得到的树脂组合物的熔融混炼物在210℃加热下、50kgf/cm²的压力下进行5分钟压缩成形,得到厚度0.8mm的树脂片。对得到的树脂片的雾度使用雾度计(日本电色工业株式会社制、“SH7000”)依据JIS K7136:2000进行测定。

[0145] [吸水后的透明性]

[0146] 将通过后述的方法得到的树脂组合物的熔融混炼物在210℃加热下、50kgf/cm²的压力下进行5分钟压缩成形,得到厚度0.8mm的树脂片。使得到的树脂片在23℃的蒸馏水中浸渍2周,使用雾度计(日本电色工业株式会社制、“SH7000”)依据JIS K7136:2000测定浸渍后的树脂片的雾度。

[0147] [缓冷后的透明性]

[0148] 将通过后述的方法得到的树脂组合物的熔融混炼物在210℃加热下、50kgf/cm²的压力下进行5分钟压缩成形,得到厚度0.8mm的树脂片。将得到的树脂片夹持于2张厚度2.7mm的浮法玻璃,使用真空层压机(Nisshinbo Mechatronics Inc.制、“1522N”),在100℃

下对真空层压机内进行1分钟减压,在保持减压度、温度的状态下以30kPa进行5分钟压制,得到临时粘接体。将得到的临时粘接体投入至高压釜,加热至140℃后,以0.1℃/分钟的速度缓冷至23℃。使用雾度计(日本电色工业株式会社制、“SH7000”),依据JIS K7136:2000测定缓冷操作后的夹层玻璃的雾度。

[0149] [玻璃粘接性]

[0150] 将通过后述的方法得到的树脂组合物的熔融混炼物在210℃加热下、50kgf/cm²的压力下进行5分钟压缩成形,得到厚度0.8mm的树脂片。将得到的树脂片夹持于2张厚度2.7mm的浮法玻璃,使用真空层压机(Nisshinbo Mechatronics Inc.制、“1522N”),在100℃下对真空层压机内进行1分钟减压,在保持减压度、温度的状态下以30kPa进行5分钟压制,得到临时粘接体。将得到的临时粘接体投入至高压釜,在140℃、1.2MPa下进行30分钟处理,得到夹层玻璃。将得到的夹层玻璃切断成25mm×25mm的大小,得到试验样品。通过国际公开第1999/058334号中记载的压缩剪切强度试验(Compression shear strength test)对得到的试验样品进行评价。将夹层玻璃剥离时的最大剪切应力作为玻璃粘接性的指标。此时最大剪切应力为25N/mm²以上的情况下,评价为A,不足25N/mm²的情况下,评价为B。

[0151] [实施例1]

[0152] 使依据日本特开2016-28139中记载的方法合成的、乙烯单元44摩尔%、皂化度99%、MFR5.5g/10min的乙烯-乙烯醇共聚物的小片(chip)100质量份分散于500质量份的甲醇及50质量份的离子交换水的混合溶剂中,接着添加1M盐酸40质量份,在搅拌下将得到的分散液的温度升温至60℃,使小片完全溶解。其后,在乙烯-乙烯醇共聚物的均匀溶液状态下、添加异丁醛16.7质量份使其分散后,保持60℃进行缩醛化反应。在反应开始后保持3小时的时刻添加碳酸钠6.4质量份使反应停止,得到包含改性乙烯醇缩醛树脂的反应液。

[0153] 在中和后的反应液中添加甲醇500质量份后,滴加至离子交换水2000质量份中使树脂析出。对析出的树脂进行过滤后,使树脂分散于离子交换水中,在23℃下进行15分钟搅拌水洗并进行过滤。进而重复该水洗・过滤的操作2次。将该析出到水洗・过滤的清洗作业设为1组(set)。其后,使树脂溶解于甲醇1000质量份,再次进行1组清洗作业。其后,在60℃下实施8小时真空干燥,由此得到树脂组合物。得到的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的乙烯单元为44摩尔%、缩醛化度为30摩尔%,NaCl的含量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份为0.0120质量份。

[0154] 对上述中得到的树脂组合物,使用LABO-PLASTOMIL(株式会社东洋精机制作所制、“4M150”),在腔室温度200℃、转速100rpm下进行3分钟熔融混炼,取出腔室内容物,进行冷却,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表1。

[0155] [实施例2]

[0156] 如表2所示变更清洗条件,除此以外,通过与实施例1同样的方法得到树脂组合物。对得到的树脂组合物通过与实施例1同样的方法进行熔融混炼,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表1。

[0157] [实施例3]

[0158] 使按照日本特开2016-28139号公报中记载的方法合成的、乙烯单元48摩尔%、皂化度99%、MFR6.4g/10min的乙烯-乙烯醇共聚物的小片100质量份分散于315质量份的甲醇中,在搅拌下将溶液的温度升温至60℃后,添加1M盐酸40质量份,接着添加正丁醛6.5质量

份使其分散后,保持60℃进行缩醛化反应。随着反应进行,小片溶解并成为均匀的溶液。在反应开始后保持36小时的时刻添加碳酸氢钠6.4质量份使反应停止,得到改性乙烯醇缩醛树脂。在中和后的反应液中添加甲醇500质量份,均匀后,滴加至离子交换水2000质量份中使树脂析出。对析出的树脂进行过滤后,使树脂分散于离子交换水中,在23℃下进行15分钟搅拌水洗并进行过滤。进而重复该水洗・过滤的操作2次。其后,在60℃下实施8小时真空干燥,由此得到树脂组合物。得到的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的乙烯单元为48摩尔%、缩醛化度为13摩尔%,NaCl的含量相对于改性乙烯醇缩醛树脂100质量份为0.0335质量份。

[0159] 对上述中得到的树脂组合物通过与实施例1同样的方法进行熔融混炼,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表1。

[0160] [实施例4]

[0161] 如表1所示变更使用的乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元、MFR、醛的添加量,除此以外,通过与实施例3同样的方法得到树脂组合物。对得到的树脂组合物通过与实施例1同样的方法进行熔融混炼,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表1。

[0162] [实施例5~7]

[0163] 如表1及表2所示变更使用的醛的种类及添加量、酸的种类、碳酸钠的添加量、反应时间、清洗条件,除此以外,通过与实施例1同样的方法得到树脂组合物。对得到的树脂组合物通过与实施例1同样的方法进行熔融混炼,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表1。

[0164] [表1]

[0165]

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
乙烯-乙烯醇共聚物	乙烯单元(摩尔%)	44	44	48	27	44	44	44
	乙烯醇单元(摩尔%)	56	56	52	73	56	56	56
	MFR(g/10min)	5.5	5.5	6.4	1.6	5.5	5.5	5.5
反应条件	原料树脂(质量份)	100	100	100	100	100	100	100
	1M盐酸(质量份)	40	40	40	40	无	无	40
	1M硝酸(质量份)	无	无	无	无	40	无	无
	1M硫酸(质量份)	无	无	无	无	无	40	无
	正丁醛(质量份)	无	无	6.5	15.4	16.7	16.7	无
	异丁醛(质量份)	16.7	16.7	无	无	无	无	16.7
	碳酸钠(质量份)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	12.8	6.4
	反应时间(小时)	3	3	36	36	2	4	3
改性乙烯醇缩醛树脂	缩醛化度(摩尔%/PVA单元)	30	30	13	22	29	30	30
	乙烯单元(摩尔%)	44	44	48	27	44	44	44
	乙烯醇单元(摩尔%)	39	39	45	57	40	39	39
树脂组合物	改性乙烯醇缩醛树脂(质量份)	100	100	100	100	100	100	100
	金属盐的种类	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl
	金属盐的含量(质量份)	0.012	0.055	0.0335	0.0418	0.0257	0.0449	0.003
	MFR(g/10min)	10	10	6	27	11	9	10
树脂片	储能模量(MPa)@50℃	132	110	110	950	147	125	132
	贯通能(J)	18	17	16	11	17	16	18
	制膜性	A	A	A	A	A	A	A
	吸水前的雾度(%)	1.3	1.1	1	1.3	1.2	1.5	0.9
	吸水后的雾度(%)	2.9	2.6	1.7	2	2.1	2.9	1.3
夹层玻璃	缓冷后的雾度(%)	3.5	1.1	1.1	1.6	1.3	1.7	3.8
	最大剪切应力(N/mm ²)	A	A	A	A	A	A	A

[0166] [表2]

[0167]

	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
工序(1) 将树脂溶解于甲醇	有	有	有	有	有	有	有
工序(2) 析出	23℃	23℃	23℃	23℃	23℃	23℃	23℃
	15min	15min	15min	15min	15min	15min	15min
工序(3) 过滤	有	有	有	有	有	有	有
工序(4) 水洗	23℃	40℃	23℃	23℃	23℃	23℃	40℃
	15min	15min	15min	15min	15min	15min	15min
工序(5) 过滤	有	有	有	有	有	有	有
工序(6) 水洗	23℃	40℃	23℃	23℃	23℃	23℃	40℃
	15min	15min	15min	15min	15min	15min	15min
工序(7) 过滤	有	有	有	有	有	有	有
工序(8) 水洗	23℃	40℃	23℃	23℃	23℃	23℃	40℃
	15min	15min	15min	15min	15min	15min	15min
工序(9) 过滤	有	有	有	有	有	有	有
工序(10) 重复	实施工序 (1) ~ (9)						实施工序 (1) ~ (9)

[0168] [比较例1]

[0169] 如表4所示变更清洗条件,除此以外,通过与实施例1同样的方法得到树脂组合物。对得到的树脂组合物通过与实施例1同样的方法进行熔融混炼,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表3。

[0170] [比较例2]

[0171] 如表3所示变更使用的乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元、MFR、醛的种类,除此以外,通过与实施例3同样的方法得到树脂组合物,通过与实施例1同样的方法进行熔融混炼,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表3。

[0172] [比较例3]

[0173] 参考日本特开2011-57737号公报的实施例1中记载的乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯单元、正丁醛的添加量,如表3所示进行变更,除此以外,通过与实施例3同样的方法得到树脂组合物。相对于得到的树脂组合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂100质量份,添加作为增塑剂的三乙二醇二(2-乙基己酸酯)30质量份,除此以外通过与实施例1同样的方法得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表3。

[0174] [比较例4]

[0175] 如表3及表4所示变更醛的种类、酸的种类、清洗条件,除此以外,通过与实施例1同样的方法得到树脂组合物。对得到的树脂组合物通过与实施例1同样的方法进行熔融混炼,得到熔融混炼物。使用得到的熔融混炼物进行各种物性评价。将结果示于表3。

[0176] [表3]

[0177]

		比较例			
		1	2	3	4
乙烯-乙烯醇共聚物	乙烯单元(摩尔%)	44	44	15	44
	乙烯醇单元(摩尔%)	56	56	85	56
	MFR (g/10min)	5.5	5.5	1.5	5.5
反应条件	原料树脂(质量份)	100	100	100	100
	1M盐酸(质量份)	40	40	40	无
	1M乙酸(质量份)	无	无	无	40
	正丁醛(质量份)	无	无	60	16.7
	异丁醛(质量份)	16.7	16.7	无	无
	碳酸钠(质量份)	6.4	6.4	6.4	6.4
	反应时间(小时)	3	8	8	3
改性乙烯醇缩醛树脂	缩醛化度(摩尔%/PVA单元)	30	59	73	31
	乙烯单元(摩尔%)	44	44	15	44
	乙烯醇单元(摩尔%)	39	23	23	39
树脂组合物	改性乙烯醇缩醛树脂(质量份)	100	100	100	100
	金属盐的种类	NaCl	NaCl	NaCl	CH ₃ COONa
	金属盐的含量(质量份)	0.0003	0.065	0.0457	0.0105
	增塑剂(质量份)	无	无	30	无
	MFR (g/10min)	10	45	52	9
树脂片	储能模量(MPa) @50℃	145	7	2	87
	贯通能(J)	15	11	9	14
	制膜性	A	A	A	A
	吸水前的雾度(%)	4.3	0.9	1.2	1.4
	吸水后的雾度(%)	5.2	94.8	92.9	4.1
夹层玻璃	缓冷后的雾度(%)	4.5	1	1.5	1.5
	最大剪切应力(N/mm ²)	A	A	B	B

[0178] [表4]

[0179]

	比较例			
	1	2	3	4
工序(1) 将树脂溶解于甲醇	有	有	有	有
工序(2) 析出	23℃	23℃	23℃	23℃
	15min	15min	15min	15min
工序(3) 过滤	有	有	有	有
工序(4) 水洗	23℃	23℃	23℃	23℃
	15min	15min	15min	15min
工序(5) 过滤	有	有	有	有
工序(6) 水洗	23℃	23℃	23℃	23℃
	15min	15min	15min	15min
工序(7) 过滤	有	有	有	有
工序(8) 水洗	23℃	23℃	23℃	23℃
	15min	15min	15min	15min
工序(9) 过滤	有	有	有	有
工序(10) 重复	实施工序 (1)~(9)			
工序(11) 重复	实施工序 (1)~(9)			

[0180] 可知,实施例1~7的树脂组合物由于以0.0005~0.06质量份的范围含有强酸的碱金属盐,因此平衡良好地兼具透明性、耐热性、制膜性、及耐水性,特别是透明性优异。

[0181] 另一方面可知,比较例1的树脂组合物由于强酸的碱金属盐的含量少,因此树脂组

合物中包含的改性乙烯醇缩醛树脂的结晶性高、透明性差。可知,比较例2的树脂组合物由于强酸的碱金属盐的含量多,因此耐水性差,吸水后的雾度差。比较例3的树脂组合物由于乙烯含量低,因此耐贯通性差。可知,比较例4的树脂组合物可能由于含有乙酸钠,因此对玻璃的粘接性差。

[0182] 产业上的可利用性

[0183] 通过使用本发明的树脂组合物,得到透明性、强度、高温环境下的自支撑性、及制造时的粘接加工性优异的夹层玻璃用中间膜。该夹层玻璃用中间膜特别是作为结构材料用夹层玻璃的中间膜有用。进而,不限于结构材料用夹层玻璃的中间膜,可以适合用作汽车等移动体、建筑物、太阳能电池等各种用途中的夹层玻璃用中间膜。因此,本发明的树脂组合物在各种用途中的夹层玻璃用中间膜的制造中 useful。

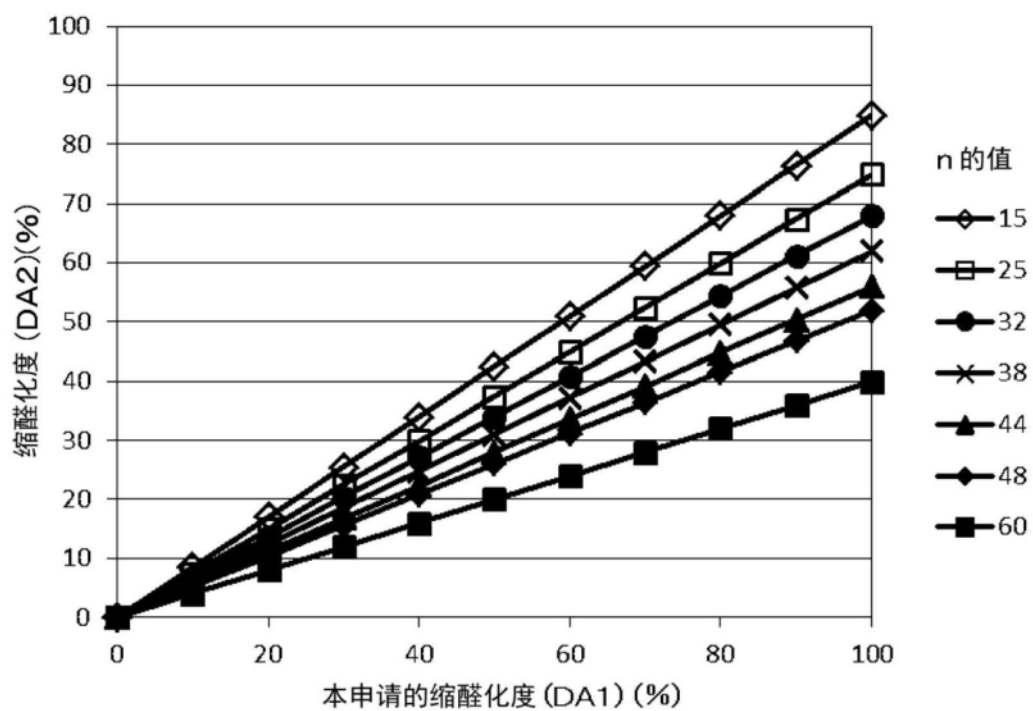


图1