

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5389896号
(P5389896)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int.Cl.		F I	
C03C 27/12	(2006.01)	C03C	27/12 N
B32B 17/10	(2006.01)	B32B	17/10
C09D 11/10	(2014.01)	C09D	11/10

請求項の数 15 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-500264 (P2011-500264)	(73) 特許権者	500374146
(86) (22) 出願日	平成21年3月16日 (2009.3.16)		サンゴバン グラス フランス
(65) 公表番号	特表2011-515315 (P2011-515315A)		フランス国、エフー92400 クールブ
(43) 公表日	平成23年5月19日 (2011.5.19)		ボワ、アベニュー ダルザス、18
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/050424	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02009/122075		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成21年10月8日 (2009.10.8)	(72) 発明者	ドウ・サラン、ジヤン-エドゥアール
審査請求日	平成24年3月15日 (2012.3.15)		フランス国、エフー75009・パリ、リ
(31) 優先権主張番号	0851768		ユ・リシエ、43
(32) 優先日	平成20年3月19日 (2008.3.19)	(72) 発明者	デュメニル、テイエリー
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国、エフー60280・マルニー
			・レ・コンピエーニュ、リュ・ジヨルジュ
			・クレマンソー、579

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルブチラール上にセリグラフィーによって塗布できる組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多くとも50000に匹敵する分子量を有する少なくとも1種のポリビニルブチラール樹脂と、少なくとも1種の溶媒とを含むことを特徴とする、積層ガラスユニットの一部であるよう意図されるポリビニルブチラールのシートにスクリーン印刷によって印刷するための組成物。

【請求項2】

ポリビニルブチラール樹脂が、多くとも40000に匹敵する分子量を有することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

ポリビニルブチラール樹脂が、少なくとも10000の分子量を有することを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の組成物。

【請求項4】

ポリビニルブチラール樹脂の[OH]含量が、ポリビニルアルコールの最大重量パーセンテージ22%および最小重量パーセンテージ9%に対応することを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

ポリビニルブチラール樹脂2から35重量%を含むことを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

少なくとも1種の顔料および/またはITOもしくは SnO_2 :Fから選択される1種のその他の粒子および/または染料および/または蛍光体1から50重量%を含むことを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

溶媒がポリビニルブチラール樹脂を可溶化し、表面でポリビニルブチラールのシートを変形させない、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

溶媒30から75重量%を含むことを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

シリカまたは混合物として幾つかのシリカからなるチキソトロピック剤0.2から3重量%を含むことを特徴とする、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

積層ガラスユニットの一部であるよう意図されるポリビニルブチラールのシートにスクリーン印刷によって印刷する方法であって、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物が、スクリーン印刷スクリーンによってシートに適用されることおよび適用される組成物の湿潤層の厚みがシートの粗さを補うことを特徴とする方法。

【請求項11】

適用される組成物の湿潤層の厚みが、少なくとも $14\ \mu\text{m}$ に匹敵する、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

積層ガラスユニットの一部であるよう意図され、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物を使用したスクリーン印刷によって印刷される、ポリビニルブチラールのシート。

【請求項13】

表面の少なくとも一部が、少なくとも4に匹敵する光学密度を有することを特徴とする、請求項12に記載のポリビニルブチラールのシート。

【請求項14】

請求項12および13のいずれかに記載のポリビニルブチラールのシートを含む積層ガラスユニット。

【請求項15】

外面の少なくとも一部が不透明化されている自動車ガラスとしての、請求項14に記載の積層ガラスユニットの適用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、通常、ポリビニルブチラールのシートによって互いに結合している2シートのガラスから構成される積層ガラスユニットの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

積層ガラスユニットには、インストルメントパネルの温度およびパッセンジャーコンパートメント中の周囲温度を低下させることを可能にする、太陽放射を反射する層、室内のバックミラーのための支持剤、特にITO層または電熱線のネットワークのための電流供給バスバー、場合により段階化された彩色の太陽放射にフィルターをかける上部ストリップ、雨検出器などの、多数の用途がある。従って、積層ガラスユニットは、下層の接着剤を保護するためおよび乗り物の外側の観察者の眺めから車体部品またはシールを隠すために、この外面全体を覆う不透明化されたガラスユニットの端部、製造業者または種々の基準に関連するマーク、乗り物の外側の観察者の眺めから室内のバックミラーの底部を隠すための不透明化された表面などの、種々の目的のために印刷される。

【0003】

10

20

30

40

50

積層ガラスユニットの印刷は、黒色または任意のその他の色で、この表面の一部を不透明化することを目的とする場合がある。さらに、特定の透明度、またはさらに高い光透過率を保ちながら、フロントガラスの現在の基準と適合する着色という目的を有する場合がある。

【0004】

最後に、積層ガラスユニットの印刷の結果は、例えば、乗り物の内側から放出される紫外線放射の不在下では眼に見えないものであり得る。これは、蛍光体を含有するワニスを用いるガラスユニットの内面の印刷の場合である（ガラスユニットの層間接着剤は、太陽放射からの紫外線が通るのを可能にしない。）。

【0005】

即ち、必要に応じて、曲げ操作に先立って、平板ガラスのシート上にこのような印刷を製造するのが常である（これは、曲面上に印刷することが、さらにより困難であるからである。）。1つの好ましい方法は、スクリーン印刷である。必要な光学的品質、即ち良好な被覆率、不透明度および解像度を提供でき、容易に工業化できる。しかし、印刷組成物は、インライン処理に適合する短い乾燥時間を有しなくてはならない。長すぎる乾燥時間は、インライン処理を実施することを不可能にし、中間的保存、最終的には、受け入れがたい経費割増が必要となる。

【0006】

さらに、工業的インライン処理の場合には、スクリーン印刷を単一パスで実施することが求められる。

【0007】

平板ガラスのシート上のスクリーン印刷は、難点がないわけではない。特に、ガラスのシートは、この曲げの間に、2つ1組で、互いに、または曲げ装置の機械成分と物理的に接触する。この物理的接触には、不十分に硬化され、乾燥した印刷面が悪影響を受けるのを防ぐために、印刷組成物をアニールするためのさらなる加熱炉の先行使用が必要である。

【0008】

この問題は、もはやガラスシート上ではなく、層間接着シートにスクリーン印刷を実施することによって解決することができる。現在まで、不透明または透明な着色されたデザインの、任意の粒子（金属粒子、 SnO_2 ：特に SnO_2 ：F粒子など）または蛍光体などを含有する他のデザインのポリビニルブチラールなどの軟質プラスチックのシートからできている基板上で、単一パスにおいて、比較的短い乾燥時間を用いるスクリーン印刷による印刷の実施方法はまだ知られていなかった。

【0009】

いずれの場合にも、明確な輪郭を有し、ぼやけがなく、適用の関数として必要な定義を伴う印刷が求められる。

【0010】

不透明な着色の場合には、以下がさらに求められる：

ピンホールの形態の透明性が完全でないことによって表される良好な被覆率、および少なくとも3、好ましくは4に匹敵する最適密度に対応する必要な不透明性。

【0011】

透明な着色の場合には、凝集および拡散がないことおよび1%を超えない曇り度が求められる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、上記の利点の組合せを有する、特に単一パスにおいて、10分を超えない、好ましくは5分、特に2分の「タッチ-ドライ」時間を用いて実施される積層ガラスユニットの層間ポリビニルブチラールシートでのスクリーン印刷の方法を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0013】

この目的は、本発明によって達成され、この1つの主題は、多くても50000に匹敵する分子量を有する少なくとも1種のポリビニルブチラール樹脂と、少なくとも1種の溶媒とを含むことを特徴とする、積層ガラスユニットの一部であるよう意図されるポリビニルブチラルのシートを、スクリーン印刷によって印刷するのに適した組成物である。

【0014】

この組成物は、多くとも50000に匹敵する分子量を有する幾つかの異なるポリビニルブチラール樹脂の混合物を含み得る。

【0015】

従って、本発明によって、単一のスクリーン印刷パスおよび短いタッチ - ドライ時間を用いて、上記で定義される必要とされる高品質を達成することが可能となる。

【0016】

ポリビニルブチラール樹脂は、多くとも40000、好ましくは30000に匹敵する分子量を有することが好ましい。この特徴は、黒色の不透明印刷または任意の色の不透明印刷の場合にはさらに必要である。(蛍光体および透明色印刷にとっても有利であるが、そのために最大50000の分子量を有するポリビニルブチラール樹脂が同様に使用され得る。)

【0017】

ポリビニルブチラール樹脂は、少なくとも10000、好ましくは15000に匹敵する分子量を有することが有利である。

【0018】

ポリビニルブチラール樹脂の[OH]含量が、ポリビニルアルコールの最大重量パーセント22%、好ましくは20%、特に18%および最小重量パーセント9%、好ましくは11%、特に13%に対応することがさらに好ましい。

【0019】

ポリビニルブチラール樹脂のガラス転移温度 T_g が、多くとも70に匹敵することが好ましい。

【0020】

本発明の組成物のその他の有利な特徴によれば、
2から35重量%のポリビニルブチラール樹脂を含み、
1から50重量%の少なくとも1種の顔料および/または1種のその他の粒子および/または染料および/または蛍光体を含み、従って、後者の幾つかの混合物であり得、これに関連して、本発明によって、非常に高い割合の顔料の使用が可能となり、ゆえに、少なくとも4、さらに5という値に達し得る光学密度によって示される、注目すべき不透明性が、スクリーン印刷の実施をさらに妨げることなく得られるということを指摘しなくてはならない。

【0021】

顔料、他のものおよび蛍光体の粒子の寸法は、0から5 μ mである。

【0022】

さらに、顔料の40から65重量%がコーティングされることが有利である。

【0023】

特に、このCAS (Chemical Abstracts Service, American Chemical Society) 番号およびこのCI (色指数) 番号によって定義される顔料は、以下の表に由来するものから選択され得る。

【0024】

10

20

30

40

【表 1】

顔料	CAS 番号	CI 番号
イエロー 13	13515-40-7	イエロー 13
モノゾイエロー	6486-23-3	イエロー 3
ベンズイミダゾロンイエロー	31837-42-0	イエロー 151
モノゾイエロー	12225-18-2	イエロー 97
キナクリドンピンク	980-26-7	レッド 122
キナクリドンバイオレット	1047-16-1	バイオレット 19
ジオキサジンバイオレット	6358-30-1	バイオレット 23
カーボンブラック	1333-86-4	ブラック 7
ブラック酸化鉄	1317-61-9	
フタロシアニンブルー	147-14-8	ブルー 15.3
フタロシアニングリーン	2786-76-7	グリーン 7
二酸化チタン	13463-67-7	

10

20

【0025】

別の粒子として、例えば、赤外線を吸収する非熱伝導性コーティングを形成することを考慮して、ITO ($\text{SnO}_2 : \text{In}$) または $\text{SnO}_2 : \text{F}$ の粒子を言及してもよい。

【0026】

この種類およびCI番号によって定義される、本発明との関連内で使用してもよい染料は、以下である。

【0027】

【表 2】

染料	種類	CI 番号
イエロー	Cr 複合体	イエロー 88
イエロー	Co 複合体	イエロー 25
オレンジ	Co 複合体	オレンジ 11
ブラウン	Cr 複合体	ブラウン 43
レッド	Cr 複合体	レッド 130
レッド	Cr 複合体	レッド 122
ブルー	Cu-フタロシアニン	ブルー 136
ブルー	Cu-フタロシアニン	ブルー 70
ブラック	Cr 複合体	ブラック 29

30

40

【0028】

蛍光体の例として、この式によって定義される以下を使用してもよい。

【0029】

【表 3】

蛍光体	式
グリーン	$Zn_2SiO_4:Mn$
ブルー	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$
イエロー	$Y_{202}S:Eu, Sm+BaMgAl_{10}O_{17}$
イエロー	β -キノフタロン
レッド	$Y_2O_3:Eu$
レッド	$Y_2O_2S:Eu$

10

【 0 0 3 0 】

さらに、溶媒は、ポリビニルブチラール樹脂を可溶化し、表面でポリビニルブチラールのシートを変形させないということは理解される。

【 0 0 3 1 】

溶媒は、以下から適宜選択される。

【 0 0 3 2 】

【表 4】

溶媒	CAS 番号
ジアセトンアルコール	123-42-2
ベンジルアルコール	100-51-6
1-メキシ-2-プロパノール	107-98-2
ブチルグリコール	111-76-2
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM)	34590-94-8
メキシプロパノールアセテート	108-65-6
酢酸、3-メキシ-n-ブチルエステル(ブトキシ)	4435-53-4
グリコール酸、n-ブチルエステル(ポリソルバント (Polysolvent) 0)	7397-62-8
二塩基エステル (DBE)	1119-40-0/106-65-0/627-93-0
シクロヘキサノン	108-94-1

20

30

【 0 0 3 3 】

組成物のその他の好ましい特徴によれば：

30 から 75 重量% の溶媒を含み、

0.2 から 3 重量% の、シリカまたは混合物として幾つかのシリカからなるチキソトロピック剤。

40

【 0 0 3 4 】

本発明の別の主題は、スクリーン印刷スクリーンによって、上記の組成物がシートに適用されることを特徴とする、また、特に少なくとも $14 \mu m$ に匹敵する、適用される組成物の湿潤層の厚みが、シートの粗さを補うことを特徴とする、積層ガラスユニットの一部であるよう意図されるポリビニルブチラールのシートの、スクリーン印刷による印刷の方法である。組成物の乾燥の間に、ポリビニルブチラールのシートの特定の表面凹凸が再度現れる場合があり、組成物の一部がシートに吸収され得る場合にはなおさらである。これらの凹凸は、積層品の組立ての際の脱気には好都合である。

50

【 0 0 3 5 】

この方法は、単一パスにおいて所望の高品質を提供する。1つの特に有利な特徴によれば、加熱手段は全く必要とされないが、低温で実施され得る。

【 0 0 3 6 】

本発明の別の主題は、積層ガラスユニットの一部であるよう意図され、スクリーン印刷によって印刷され、上記の組成物を使用するポリビニルブチラルのシートである。特定の一実施形態では、シートの表面の少なくとも1部分（印刷される部分）は、少なくとも4、好ましくは5に匹敵する光学密度を有する。

【 0 0 3 7 】

本発明のその他の主題は、
 ポリビニルブチラルの、このようなシートを含む積層ガラスユニット、および
 このような積層ガラスユニットの適用、例えば、この外面の少なくとも1部分が不透明化、特に暗くされている自動車ガラス
 からなる。

10

【 0 0 3 8 】

しかし、建設業におけるこのガラスユニットの適用も、本発明の一部である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 9 】

本発明を、以下の実施例によって例示するが、ここで、「式」と題をつけた列の下すべての量は、重量パーセンテージである。

20

【 実施例 1 】

【 0 0 4 0 】

スクリーン印刷を、積層ガラスユニットの層間ポリビニルブチラルシートに単一パスで実施する。温度は、支持剤の良好な表面平坦性を保障し、粘着性になるのを防ぐため14から16 で安定化する。

【 0 0 4 1 】

以下の不透明黒色印刷組成物が使用される。

【 0 0 4 2 】

【 表 5 】

不透明黒色	式/100	式 最小/最大
PVB 樹脂 CAS 番号 63148-65-2、 68648-78-2MW15000 から 30000/OH14/18	12	11/13
カーボンブラック	10	8/12
ブラック酸化鉄	30	28/32
ホワイトスピリット中の溶液中の修飾された ポリエステル種の湿潤剤および分散剤	3	2/4
親水性ヒュームトシカ CAS7631-86-9 比表面積 (BET) :350/410	1	0.5/1.5
シロキサラン	38	37/39
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM)	5	4/7
張力添加剤:ポリジメチルシロキサン	1	0.5/1.5

30

40

【 0 0 4 3 】

被覆率の所望の高品質 - ピンホールがないこと、不透明度、輪郭の鮮明さ、定義、ぼや

50

けがないことが達成される。

【0044】

タッチ - ドライ時間は、およそ2分である。

(比較例1)

【0045】

以下の組成物を用いて、先の実施例を再現する。

【0046】

【表6】

不透明黒色	式/100	式 最小/最大
PVB樹脂 CAS 番号 63148-65-2、 68648-78-2MW50000 から 60000/OH18/20	7.5	7/8
カーボンブラック	7	6/8
ブラック酸化鉄	28	27/29
ホトシロリット中の溶液中の修飾された ホリエステル種の湿潤剤および分散剤	3	2/4
親水性ヒュームドシリカ CAS7631-86-9 比表面積 (BET) : 350/410	1	0.5/1.5
シクロヘキサノン	47.5	46/50
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM)	5	4/7
張力添加剤: ホリジメチルシロキサン	1	0.5/1.5

10

20

【0047】

相対的に高い分子量を特徴とするこの組成物を用いると、低い不透明性（ピンホールの存在）が得られ、スクリーン印刷スクリーンにおける通過は、より困難である。

30

【実施例2】

【0048】

以下の組成物を用いて、実施例1を再現することによって不透明色印刷が実施される。

【0049】

【表 7】

不透明黒色	式/100	式 最小/最大
PVB 樹脂 CAS 番号 63148-65-2、 68648-78-2MW15000 から 30000/OH14/18	20	19/21
イエロー 151 顔料	15	14/16
ホトシビレット中の溶液中の修飾された ホリエステル種の湿潤剤および分散剤	3	2/4
親水性ヒュームドシリカ CAS7631-86-9 比表 面積 (BET) : 350/410	1	0.5/1.5
シクロヘキサノン	55	54/56
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM)	5	4/7
張力添加剤: ホリジメチルシロキサン	1	0.5/1.5

10

【 0 0 5 0 】

実施例 1 の場合と同様の高品質が得られる。

20

【実施例 3】

【 0 0 5 1 】

以下の組成物を用いて、実施例 1 を再現することによって透明色印刷が実施される。

【 0 0 5 2 】

【表 8】

透明色	式/100	式 最小/最大
PVB 樹脂 CAS 番号 63148-65-2、 68648-78-2MW15000 から 30000/OH14/18	20	19/21
レッド 122 染料	10	9/11
ホトシビレット中の溶液中の修飾された ホリエステル種の湿潤剤および分散剤	3	2/4
親水性ヒュームドシリカ CAS7631-86-9 比表 面積 (BET) : 350/410	1	0.5/1.5
シクロヘキサノン	60	59/61
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM)	5	4/7
張力添加剤: ホリジメチルシロキサン	1	0.5/1.5

30

40

【 0 0 5 3 】

実施例 1 の場合と同様の高品質が得られる。

【 0 0 5 4 】

さらに、透明性の点で、優れた光学品質、凝集および拡散がないことおよび 1 % を超えない曇り度が観察される。

【実施例 4】

50

【 0 0 5 5 】

以下の組成物を用いて実施例 1 を再現することによって、蛍光体顔料印刷が実施される。

【 0 0 5 6 】

【表 9】

蛍光体	式/100	式 最小/最大
PVB 樹脂 CAS 番号 63148-65-2、 68648-78-2MW15000 から 30000/OH14/18	22	21/22
ブルー BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu 蛍光体顔料	3	1/4
ホワイトスピリット中の溶液中の修飾された ポリエステル種の湿潤剤および分散剤	3	2/4
親水性ヒュームドシカ CAS7631-86-9 比表 面積 (BET) : 350/410	1	0.5/1.5
シクロヘキサノン	65	63/66
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM)	5	4/7
張力添加剤: ポリジメチルシロキサン	1	0.5/1.5

10

20

【 0 0 5 7 】

実施例 1、2 および 3 の場合と同様の高品質が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 モーベ, ジヤン - クロード
フランス国、エフ - 9 3 2 7 0 ・ スプラン、アレ・ダランソン、2 3

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開昭55 - 1 4 0 7 4 3 (J P , A)
特表平06 - 5 0 7 3 5 2 (J P , A)
特表2000 - 5 0 3 3 4 1 (J P , A)
実開昭55 - 0 4 6 6 7 2 (J P , U)
特開昭54 - 1 0 0 8 0 4 (J P , A)
国際公開第2007 / 0 7 9 2 4 8 (W O , A 2)
特開2002 - 3 5 6 5 1 1 (J P , A)
特開平11 - 3 4 9 8 8 9 (J P , A)
特表2003 - 5 0 3 2 3 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 3 C 2 7 / 0 0 - 2 7 / 1 2
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0