

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月29日(29.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/270540 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *C03C 27/12* (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024892
- (22) 国際出願日: 2022年6月22日(22.06.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-104270 2021年6月23日(23.06.2021) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 新村 卓郎 (NIIMURA, Takuro);
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番
地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 中原 淳裕
(NAKAHARA, Atsuhiko); 〒3050841 茨城県つ
くば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内
Ibaraki (JP). 浅沼 芳聡(ASANUMA, Yoshiaki);
〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番
地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人:山尾 憲人, 外(YAMAO, Norihito et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番

1 号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース
青山特許事務所 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** RESIN SHEET HAVING LAYER THAT CONTAINS IONOMER RESIN COMPOSITION, AND LAMI-
NATED GLASS

(54) 発明の名称: アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層を有する樹脂シートおよび合わせガラス

(57) **Abstract:** The present invention relates to a resin sheet which has one or more layers that contain an ionomer resin composition, wherein: one of the layers that contain an ionomer resin composition forms at least one surface of the resin sheet; the surface has a contact angle of 60 to 75 degrees as determined in accordance with JIS K6768; the ionomer resin composition contains an ionomer resin that has a (meth)acrylic acid unit (A), a neutralized (meth)acrylic acid unit (B) and an ethylene unit (C), and a salt that is formed of a strong acid and a strong base; the total content of the unit (A) and the unit (B) is 6 to 10% by mole based on all monomer units of the ionomer resin; and the content of the salt is 1 to 400 mg/kg based on the total mass of the ionomer resin composition.

(57) 要約: 本発明は、アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層を1層以上有する樹脂シートであって、前記アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層は、前記樹脂シートの少なくとも一方の表面を形成しており、前記表面の、JIS K6768に準拠して測定された接触角は60〜75度であり、前記アイオノマー樹脂組成物は、(メタ)アクリル酸単位(A)、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)、およびエチレン単位(C)を含むアイオノマー樹脂、ならびに強酸および強塩基からなる塩を含んでなり、前記単位(A)および前記単位(B)の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6〜10モル%であり、前記塩の含有量は、前記アイオノマー樹脂組成物の総質量を基準として1〜400mg/kgである、樹脂シートに関する。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層を有する樹脂シートおよび合わせガラス

技術分野

[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2021-104270（出願日：2021年6月23日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層を1層以上有する樹脂シート、該樹脂シートからなる合わせガラス中間膜、および該合わせガラス中間膜を有する合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] エチレンー不飽和カルボン酸共重合体の中和物であるアイオノマー樹脂は、透明性およびガラスとの接着性に優れるため、合わせガラスの中間膜に使用されている（例えば特許文献1）。アイオノマー樹脂のフロートガラスに対する接着性に関しては、スズ面との接着性に比べ、エア面との接着性が悪いことが知られている。

[0003] アイオノマー樹脂シートのガラスとの接着性を向上させる方法として、アイオノマー樹脂シートとガラスとの接合前に、シランまたは有機アミン（脂肪族アミン、エタノールアミン等）またはジイソシアネートタイプのカップリング剤でガラスの表面をプライミング処理することが知られている。例えば特許文献2には、金属キレートのアルコール溶液をコートしたガラスシートを用いることで、アイオノマー樹脂シートとの接着性を向上させる方法が記載されている。

[0004] 特許文献3には、アイオノマー樹脂および接着促進剤を含み、前記接着促進剤がジアルコキシシラン化合物である樹脂組成物が記載されている。

[0005] 特許文献4および5には、アイオノマー樹脂のシート表面にコロナ処理またはオゾン処理等の酸化処理を施して表面を改質し、印刷性または層間接着性を改善した積層成形体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第6432522号明細書

特許文献2：特開平9－227177公報

特許文献3：国際公開第2019／027865号

特許文献4：特開平4－64441公報

特許文献5：特開2006－52303公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献2に記載の合わせガラスは、接着性のばらつきが大きく、エア面への接着性が不十分であることがわかった。また、特許文献3に記載の樹脂組成物については、エア面へのより向上した接着性が求められる場合があった。さらに、特許文献4および5に記載の積層成形体は、合わせガラスに求められる接着性を有していない。

さらに、近年、合わせガラスに対する要求が高くなり、合わせガラスの製作条件によらず、アイオノマー樹脂を用いた合わせガラス中間膜を有する合わせガラスに対して、高い透明性を保持すること等が求められるようになってきた。

従って、本発明の目的は、ガラスに対する優れた接着性に加えて透明性にも優れた樹脂シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明には、以下のものが含まれる。

[1] アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層を1層以上有する樹脂シート

であって、前記アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層は、前記樹脂シートの少なくとも一方の表面を形成しており、前記表面の、J I S K 6 7 6 8 に準拠して測定された接触角は60～75度であり、前記アイオノマー樹脂組成物は、(メタ)アクリル酸単位(A)、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)、およびエチレン単位(C)を含むアイオノマー樹脂、ならびに強酸および強塩基からなる塩を含んでなり、前記単位(A)および前記単位(B)の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6～10モル%であり、前記塩の含有量は、前記アイオノマー樹脂組成物の総質量を基準として1～400mg/kgである、樹脂シート。

[2] 前記アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層は、前記樹脂シートの両方の表面を形成しており、前記両方の表面の、J I S K 6 7 6 8 に準拠して測定された接触角は60～75度である、[1]に記載の樹脂シート。

[3] 前記アイオノマー樹脂はさらに(メタ)アクリル酸エステル単位(D)を含み、前記単位(A)、前記単位(B)および前記単位(D)の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6～10モル%である、[1]または[2]に記載の樹脂シート。

[4] 前記塩は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の金属塩である、[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂シート。

[5] 前記塩は、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンと、ハロゲンイオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンとからなる塩である、[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂シート。

[6] [1]～[5]のいずれかに記載の樹脂シートからなる合わせガラス中間膜。

[7] 2つのガラス板と、該2つのガラス板の間に配置された[6]に記載の合わせガラス中間膜とを有する、合わせガラス。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ガラスに対する優れた接着性に加えて透明性にも優れた

樹脂シートを提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] [樹脂シート]

本発明の樹脂シートは、アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層（以下、層（x）とも称する）を1層以上有する。層（x）は、樹脂シートの少なくとも一方の表面を形成しており、前記表面の、J I S K 6 7 6 8に準拠して測定された接触角は60～75度である。

本発明の好適な一実施形態において、層（x）は、樹脂シートの両方の表面を形成しており、前記両方の表面の、J I S K 6 7 6 8に準拠して測定された接触角は60～75度である。

[0011] 本発明の樹脂シートは、前記接触角が60度以上、75度以下であることにより、ガラスに対する優れた接着性を示す。意外なことに、この優れた接着性は、スズ面に対してだけでなくエア面に対しても発現されることが見出された。前記接触角は、好ましくは61度以上、より好ましくは62度以上であり、また、好ましくは74度以下、より好ましくは73度以下である。接触角が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、ガラスに対するより優れた接着性が発現されやすい。接触角は、より具体的には、実施例に記載の方法により測定される。

[0012] 所望の接触角を得るために、樹脂シートの表面処理を実施してよい。表面処理の例としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレームプラズマ処理またはオゾン処理等の表面酸化処理、およびシラン化合物とアルコールとの混合液を塗布するプライマー処理等が挙げられる。これらの表面処理は、単独で実施してもよいし、2以上を組み合わせ実施してもよい。表面処理として、コロナ処理が好ましい。

[0013] コロナ処理の方法は特に制限されず、バッチ式およびインライン式のいずれの方法を用いてもよい。コロナ処理の照射量は、装置出力および／または送り速度によって制御することができる。前記接触角を好適な範囲に制御しやすい観点から、コロナ処理の照射量は、好ましくは0.01 J/cm²以上

、より好ましくは 0.05 J/cm^2 以上であり、さらに好ましくは 0.1 J/cm^2 以上であり、また、好ましくは 50 J/cm^2 以下、より好ましくは 40 J/cm^2 以下、さらに好ましくは 30 J/cm^2 以下である。

[0014] 本発明の樹脂シートは、1層の層(x)のみから構成されていてもよく、少なくとも1層の層(x)を含む積層体であってもよい。前記積層体の構成は、特に限定されない。その例としては、2層以上の層(x)からなる積層体、1層以上の層(x)と1層以上の他の層とを含む積層体等が挙げられる。積層体に複数の層(x)または複数の他の層が含まれる場合、各層(x)または各他の層を構成する樹脂または樹脂組成物は、同じでも異なってもよい。

[0015] 前記他の層としては、公知の樹脂を含む層を使用できる。該樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステルのうちポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリイミド、および熱可塑性エラストマー等が挙げられる。また、前記他の層は、必要に応じて、後述する〔添加剤〕の項に例示された添加剤、ならびに、可塑剤、遮熱材料（例えば、赤外線吸収能を有する無機遮熱性微粒子または有機遮熱性材料）、機能性無機化合物等の添加剤を1以上含有してよい。

[0016] 本発明の好ましい一実施形態において、樹脂シートとガラスとを熱圧着する際の脱泡性に優れる観点から、本発明の樹脂シートは、その少なくとも一方の表面、好ましくはその両方の表面に、メルトフラクチャー法またはエンボス加工法等の従来公知の方法により付与される凹凸構造を有することが好ましい。メルトフラクチャーおよびエンボスの形状は、特に限定されず、従来公知のものを適宜選択してよい。

[0017] 本発明の樹脂シートにおける層(x)1層の厚さは、好ましくは 0.1 m

m以上、より好ましくは0.2 mm以上、さらに好ましくは0.3 mm以上、特に好ましくは0.4 mm以上であり、また、好ましくは5 mm以下、より好ましくは4 mm以下、さらに好ましくは2 mm以下、特に好ましくは1 mm以下である。樹脂シートに複数の層(x)が含まれる場合、各層(x)の厚さは同じでも異なってもよい。

[0018] 本発明の樹脂シートの厚さは、好ましくは0.1 mm以上、より好ましくは0.2 mm以上、さらに好ましくは0.3 mm以上、さらにより好ましくは0.4 mm以上、とりわけ好ましくは0.5 mm以上、とりわけより好ましくは0.6 mm以上、とりわけさらに好ましくは0.7 mm以上、特に好ましくは0.75 mm以上であり、また、好ましくは20 mm以下、より好ましくは15 mm以下、さらに好ましくは10 mm以下、さらにより好ましくは5 mm以下、とりわけ好ましくは4 mm以下、とりわけより好ましくは2 mm以下、とりわけさらに好ましくは1 mm以下である。

[0019] 樹脂シートの厚さは従来公知の方法、例えば接触式または非接触式の厚み計等を用いて測定される。樹脂シートは、ロール状に巻回された状態であっても、1枚ずつの枚葉シートの状態であってもよい。

[0020] 次に、層(x)に含まれるアイオノマー樹脂組成物に含まれる成分、すなわち、アイオノマー樹脂、ならびに強酸および強塩基からなる塩について説明する。

[0021] [アイオノマー樹脂]

本発明におけるアイオノマー樹脂は、(メタ)アクリル酸単位(A)、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)、およびエチレン単位(C)を含み、前記単位(A)および前記単位(B)の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6~10モル%である。

本明細書において、「単位」とは、「由来の構成単位」を意味するものであり、例えば(メタ)アクリル酸単位とは、(メタ)アクリル酸由来の構成単位を示し、(メタ)アクリル酸中和物単位とは、(メタ)アクリル酸中和物由来の構成単位を示し、エチレン単位とはエチレン由来の構成単位を示す

。また、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸またはアクリル酸を示す。

[0022] 前記合計含有量が前記上限値を超えると、アイオノマー樹脂組成物の成形加工時における溶融粘度の上昇を抑制しにくく、それにより、アイオノマー樹脂組成物の成形加工性が低下しやすい。さらに、前記合計含有量が前記下限値未満であると、アイオノマー樹脂組成物の透明性、特に徐冷してアイオノマー樹脂の結晶化を促進させた場合における透明性（以降、徐冷時の透明性とも称する）が低下しやすい。前記合計含有量は、アイオノマー樹脂組成物の透明性（特に徐冷時の透明性）およびガラスに対する接着性を向上しやすい観点から、6モル%以上、好ましくは6.5モル%以上、より好ましくは7.0モル%以上、さらに好ましくは7.5モル%以上であり、また、より好適な成形加工性を得やすい観点から、10モル%以下、好ましくは9.9モル%以下、より好ましくは9.5モル%以下である。

[0023] 前記単位（A）および前記単位（B）の合計含有量は、アイオノマー樹脂の調製方法により調整できる。より具体的には、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体を原料とし、該共重合体のけん化反応工程および脱金属反応工程を含む方法によりアイオノマー樹脂を調製する場合には、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単位を（メタ）アクリル酸単位（A）および（メタ）アクリル酸中和物単位（B）に変換するけん化反応および脱金属反応の各反応度（変換割合）により調整できる。

[0024] <（メタ）アクリル酸単位（A）>

（メタ）アクリル酸単位（A）を構成する単量体の例としては、アクリル酸およびメタクリル酸が挙げられ、耐熱性およびガラスに対する接着性の観点から、メタクリル酸が好ましい。（メタ）アクリル酸単位は、1種単独でも2種以上の組み合わせでもよい。

[0025] （メタ）アクリル酸単位（A）のアイオノマー樹脂中の含有量は、前記単位（A）および前記単位（B）の合計含有量が、アイオノマー樹脂を構成す

る全単量体単位を基準として6～10モル%の範囲内であれば特に制限されない。本発明の一実施形態において、(メタ)アクリル酸単位(A)のアイオノマー樹脂中の含有量は、アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として、好ましくは4.5モル%以上、より好ましくは5.0モル%以上、さらに好ましくは5.5モル%以上、特に好ましくは5.8モル%以上であり、また、好ましくは9.0モル%以下、より好ましくは8.5モル%以下、さらに好ましくは8.0モル%以下、特に好ましくは7.5モル%以下である。単位(A)の前記含有量が前記下限値以上であると、アイオノマー樹脂組成物の透明性およびガラスに対するより優れた接着性を得やすい。また、前記上限値以下であると、より優れた成形加工性を得やすい。

[0026] <(メタ)アクリル酸中和物単位(B)>

(メタ)アクリル酸中和物単位(B)としては、前記(メタ)アクリル酸単位(A)の中和物単位が好ましい。なお、(メタ)アクリル酸中和物は、(メタ)アクリル酸の水素イオンを金属イオンで置き換えたものである。前記金属イオンの例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等の1価金属のイオン、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン等の多価金属のイオンが挙げられる。このような金属イオンは1種単独でも2種以上の組み合わせでもよい。例えば、1種以上の1価金属イオンと1種以上の2価金属イオンとの組み合わせであってもよい。

[0027] (メタ)アクリル酸中和物単位(B)のアイオノマー樹脂中の含有量は、前記単位(A)および前記単位(B)の合計含有量が、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6～10モル%の範囲内であれば特に制限されない。本発明の一実施形態において、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)の含有量は、アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として、好ましくは0.65モル%以上、より好ましくは1.0モル%以上、さらに好ましくは1.5モル%以上、特に好ましくは1.6モル%以上であり、また、好ましくは3.0モル%以下、より好ましくは2.7モル%以下、さらに好ましくは2.6モル%以下、特に好ましくは2.5モル%以下で

ある。単位（Ｂ）の含有量が前記下限値以上であると、より優れた透明性およびより優れた弾性率を得やすく、前記上限値以下であると、成形加工時の溶融粘度の上昇が抑制されやすい。

[0028] 前記単位（Ａ）および前記単位（Ｂ）の各含有量は、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体を原料とし、該共重合体のけん化反応工程および脱金属反応工程を含む方法によりアイオノマー樹脂を調製する場合には、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単位を（メタ）アクリル酸単位（Ａ）および（メタ）アクリル酸中和物単位（Ｂ）に変換するけん化反応および脱金属反応の各反応度により調整できる。

[0029] ＜エチレン単位（Ｃ）＞

エチレン単位（Ｃ）の含有量は、アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として、アイオノマー樹脂組成物の機械的強度（特に耐衝撃性）および成形加工性を高めやすい観点から、好ましくは８０モル％以上、より好ましくは８５モル％以上、さらに好ましくは８８モル％以上であり、また、アイオノマー樹脂組成物の透明性（特に徐冷時の透明性）を高めやすい観点から、好ましくは９４モル％以下、より好ましくは９２モル％以下である。

[0030] ＜（メタ）アクリル酸エステル単位（Ｄ）＞

本発明におけるアイオノマー樹脂は、（メタ）アクリル酸単位（Ａ）、（メタ）アクリル酸中和物単位（Ｂ）、およびエチレン単位（Ｃ）に加えて、より高い透明性を得やすい観点から、さらに（メタ）アクリル酸エステル単位（Ｄ）を含むことが好ましい。

[0031] アイオノマー樹脂が（メタ）アクリル酸エステル単位（Ｄ）を含む場合、前記単位（Ａ）、前記単位（Ｂ）および前記単位（Ｄ）の合計含有量は、より高い透明性（特に徐冷時の透明性）を得やすい観点から、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として６～１０モル％であることが好ましい。すなわち、本発明の好適な一実施形態において、本発明におけるアイオノマー樹脂は、（メタ）アクリル酸単位（Ａ）、（メタ）アクリル酸中

和物単位（Ｂ）、エチレン単位（Ｃ）、および（メタ）アクリル酸エステル単位（Ｄ）を含み、前記単位（Ａ）、前記単位（Ｂ）および前記単位（Ｄ）の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として６～１０モル％である。アイオノマー樹脂が（メタ）アクリル酸エステル単位（Ｄ）を含む場合、前記単位（Ａ）、前記単位（Ｂ）および前記単位（Ｄ）の合計含有量が前記上限値以下であると、アイオノマー樹脂組成物の成形加工時における溶融粘度の上昇が抑制されやすく、それにより、アイオノマー樹脂組成物のより優れた成形加工性を得やすい。また、前記合計含有量が前記下限値以上であると、アイオノマー樹脂組成物のより高い透明性（特に徐冷時の透明性）を得やすい。

アイオノマー樹脂が（メタ）アクリル酸エステル単位（Ｄ）を含む場合において、前記単位（Ａ）、前記単位（Ｂ）および前記単位（Ｄ）の前記合計含有量は、より高い透明性（特に徐冷時の透明性）およびガラスに対するより高い接着性を得やすい観点から、６モル％以上、好ましくは６．５モル％以上、より好ましくは７．０モル％以上、さらに好ましくは７．５モル％以上であり、また、成形加工性の観点から、１０モル％以下、好ましくは９．９モル％以下、より好ましくは９．５モル％以下である。

[0032] 前記単位（Ａ）、前記単位（Ｂ）および前記単位（Ｄ）の合計含有量は、アイオノマー樹脂の原料により調整できる。より具体的には、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体を原料とし、該共重合体のけん化反応工程および脱金属反応工程を含む方法によりアイオノマー樹脂を調製する場合には、アイオノマー樹脂の原料であるエチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体の（メタ）アクリル酸エステル変性量により調整できる。また、米国特許８３９９０９６号に記載されるように、エチレンおよび（メタ）アクリル酸を原料とし、これらを重合してアイオノマー樹脂を調製する場合には、共重合させるエチレンと（メタ）アクリル酸との割合により調整できる。

[0033] （メタ）アクリル酸エステル単位（Ｄ）を構成する単量体の例としては、

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n* -プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n* -ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *sec* -ブチル、(メタ) アクリル酸 *tert* -ブチル、(メタ) アクリル酸アミル、(メタ) アクリル酸イソアミル、(メタ) アクリル酸 *n* -ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 2 -エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ペンタデシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェノキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 -ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 -メトキシエチル、(メタ) アクリル酸グリシジル、および(メタ) アクリル酸アリル等が挙げられる。

これらのうち、透明性または耐熱性の観点から、好ましい単量体は、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n* -プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n* -ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *sec* -ブチル、および(メタ) アクリル酸 *tert* -ブチルであり、より好ましい単量体は、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n* -プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n* -ブチル、および(メタ) アクリル酸イソブチルであり、さらに好ましい単量体は、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 *n* -ブチル、および(メタ) アクリル酸イソブチルであり、特に好ましい単量体は、(メタ) アクリル酸メチルである。これら単量体は、1 種単独でも 2 種以上の組み合わせでもよい。

[0034] アイオノマー樹脂が(メタ) アクリル酸エステル単位 (D) を含む場合、(メタ) アクリル酸エステル単位 (D) のアイオノマー樹脂中の含有量は特に制限されない。本発明の一実施形態において、(メタ) アクリル酸エステル単位 (D) のアイオノマー樹脂中の含有量は、アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として、好ましくは 0 モル% 超、より好ましくは 0.

0.1モル%以上、さらに好ましくは0.05モル%以上、特に好ましくは0.08モル%以上であり、また、好ましくは1.0モル%以下、より好ましくは0.7モル%以下、さらに好ましくは0.5モル%以下である。単位(D)の含有量が前記下限値以上、かつ前記上限値以下であると、アイオノマー樹脂組成物のより高い透明性を得やすい。

[0035] アイオノマー樹脂が(メタ)アクリル酸エステル単位(D)を含む場合の前記単位(D)の含有量は、エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体を原料とし、該共重合体のけん化反応工程および脱金属反応工程を含む方法によりアイオノマー樹脂を調製する場合には、エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体中の(メタ)アクリル酸エステル単位(D)を(メタ)アクリル酸単位(A)に変換するけん化反応の反応度により調整できる。

[0036] <他の単量体単位>

本発明におけるアイオノマー樹脂は、(メタ)アクリル酸単位(A)、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)、およびエチレン単位(C)、ならびに場合により含まれる(メタ)アクリル酸エステル単位(D)以外の他の単量体単位を含んでいてもよい。他の単量体単位の例としては、(メタ)アクリル酸単位(A)以外のカルボン酸単位(A2)、および(メタ)アクリル酸中和物単位(B)以外のカルボン酸中和物単位(B2)等が挙げられる。

前記カルボン酸単位(A2)を構成する単量体の例としては、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、およびマレイン酸モノエチル等が挙げられ、マレイン酸モノメチル、およびマレイン酸モノエチルが好ましい。前記カルボン酸中和物単位(B2)を構成する単量体の例としては、前記カルボン酸単位(A2)の中和物単位等が挙げられる。なお、カルボン酸中和物は、カルボン酸の水素イオンを金属イオンで置き換えたものである。前記金属イオンとしては、上述した(メタ)アクリル酸中和物単位(B)における金属イオンと同様のものが挙げられ、該金属イオンは、1種単独でも2種以上の組み合わせでもよい。

これらの他の単量体単位は、1種単独でも2種以上の組み合わせでもよい

。

[0037] アイオノマー樹脂が前記他の単量体単位を含む場合、その合計含有量、例えば（A 2）および（B 2）の合計含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択すればよく、例えば、アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として、好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下であり、また、好ましくは0.01モル%以上、より好ましくは0.1モル%以上である。

[0038] 本発明におけるアイオノマー樹脂中の（メタ）アクリル酸単位（A）、（メタ）アクリル酸中和物単位（B）、およびエチレン単位（C）、ならびに含まれる場合の（メタ）アクリル酸エステル単位（D）および他の単量体単位（例えば単位（A 2）および単位（B 2））の各含有量は、まず、アイオノマー樹脂中の単量体単位を熱分解ガスクロマトグラフィーで同定し、次いで、核磁気共鳴分光法（NMR）および元素分析を用いることによって、求めることができる。より具体的には実施例に記載の方法により求めることができる。また、前記分析方法と、IRおよび／またはラマン分析とを組合せた方法で求めることもできる。これらの分析の前に、アイオノマー樹脂以外の成分を、再沈殿法またはソックスレー抽出法にて除去しておくことが好ましい。

[0039] 本発明の一実施形態において、本発明におけるアイオノマー樹脂の炭素1000個当たりの分岐度は、特に制限されず、好ましくは5～30、より好ましくは6～20である。前記分岐度は、アイオノマー樹脂を重合する際の温度、例えば、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体を原料とし、該共重合体のけん化反応工程を含む方法によりアイオノマー樹脂を合成する場合には、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体を合成する際の重合温度により調整できる。炭素1000個当たりの分岐度は、固体NMRを用いてDDMAS法にて測定できる。

[0040] アイオノマー樹脂の含有量は、得られるアイオノマー樹脂組成物のガラスに対する優れた接着性、および透明性を高めやすい観点から、アイオノマー

樹脂組成物の総質量に対して、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、さらにより好ましくは99質量%以上であり、また、好ましくは100質量%未満、より好ましくは99.99質量%以下である。

[0041] 〔強酸および強塩基からなる塩〕

本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、アイオノマー樹脂に加えて、強酸および強塩基からなる塩（以下、単に「塩」とも称する）を含んでなる。塩の含有量は、前記アイオノマー樹脂組成物の総質量を基準として1～400mg/kgである。本発明者らは、本発明の樹脂シートが上述した通りの接触角60～75度の要件を満たし、アイオノマー樹脂が上述した通りの（メタ）アクリル酸単位（A）および（メタ）アクリル酸中和物単位（B）の合計含有量6～10モル%の要件を満たし、かつ、アイオノマー樹脂組成物が塩1～400mg/kgの要件を満たす場合、樹脂シートのガラス（スズ面だけでなくエア面）に対する高い接着性に加えて、高い透明性を達成できることを見出した。一方、前記3つの要件のいずれかを充足しない場合、樹脂シートはガラスに対する高い接着性および高い透明性を両立できない。また、本発明者らは、アイオノマー樹脂組成物が塩を1～400mg/kg含有する場合、さらに、アイオノマー樹脂組成物の高い耐熱分解性も達成できることを見出した。アイオノマー樹脂組成物が前記範囲内の塩を含有することにより、アイオノマー樹脂組成物が耐熱分解性に優れる理由は明らかでないが、塩とアイオノマー樹脂中の（メタ）アクリル酸単位（A）との相互作用により、アイオノマー樹脂中の（メタ）アクリル酸単位（A）が熱によって脱離することを抑制できるためと考えられる。意外なことに、アイオノマー樹脂組成物のガラスに対する接着性および耐熱分解性はいずれも、塩の含有量が1mg/kg未満であると急激に低下し、このことは、後述の比較例でも示されている。

[0042] 前記塩の含有量が前記上限値を超えるとアイオノマー樹脂組成物の透明性が低下しやすくなる。前記塩の含有量が前記下限値未満であると、耐熱分解

性が低下して、例えば成形加工時等の際にアイオノマー樹脂組成物が熱分解しやすくなり、また、ガラス（特にエア面）に対する接着性が低下する。前記塩の含有量は、耐熱分解性を向上しやすい観点から、アイオノマー樹脂組成物の総質量を基準として、好ましくは 3 mg/kg 以上、より好ましくは 5 mg/kg 以上である。また、透明性（特に吸水時の透明性）を向上しやすい観点から、アイオノマー樹脂組成物の総質量を基準として、好ましくは 380 mg/kg 以下、より好ましくは 340 mg/kg 以下、さらに好ましくは 300 mg/kg 以下、特に好ましくは 200 mg/kg 以下である。アイオノマー樹脂組成物中の塩の含有量は、イオンクロマトグラフを用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

[0043] 前記塩としては、特に制限されず、例えば強酸および強塩基からなるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の金属塩が挙げられる。これらの塩は1種単独でも2種以上の組み合わせでもよい。アルカリ金属塩の例としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、およびセシウム塩等が挙げられる。アイオノマー樹脂組成物の耐熱分解性を高めやすい観点から、好ましいアルカリ金属塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、およびカリウム塩、より好ましくはナトリウム塩、およびカリウム塩であり、さらに好ましくはナトリウム塩である。アルカリ土類金属塩の例としては、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、およびバリウム塩等が挙げられる。アイオノマー樹脂組成物の耐熱分解性を高めやすい観点から、好ましいアルカリ土類金属塩はマグネシウム塩、およびカルシウム塩である。

[0044] アイオノマー樹脂組成物の耐熱分解性を高めやすい観点から、より好ましい塩は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンと、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオンおよびスルホン酸イオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンとからなる塩であり、さらに好ましい塩は、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンからなる群から選択され

る少なくとも1種のカチオンと、ハロゲンイオン、硫酸イオンおよび硝酸イオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンとからなる塩である。

[0045] 具体的な好ましい塩の例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、p-トールエンスルホン酸ナトリウム、p-トールエンスルホン酸カリウム、p-トールエンスルホン酸マグネシウム、およびp-トールエンスルホン酸カルシウムが挙げられる。透明性および耐熱分解性を向上させやすい観点から、より好ましい塩は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、および硝酸カリウムであり、さらに好ましく塩は塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、および硝酸ナトリウムである。

[0046] アイオノマー樹脂組成物に塩を含有させる方法は特に制限されず、例えば、(I) アイオノマー樹脂の調製工程において塩を生成させてアイオノマー樹脂および塩を含んでなるアイオノマー樹脂組成物を得る方法、(II) アイオノマー樹脂の調製工程において塩を別添してアイオノマー樹脂組成物を得る方法、および(III) 塩を含まないアイオノマー樹脂を調製し、該樹脂に塩を後添加してアイオノマー樹脂組成物を得る方法等が挙げられる。これらの方法のうち、塩をアイオノマー樹脂組成物中に均一に分散しやすく、これにより透明性および耐熱分解性を向上させやすい観点から、前記方法(I)が好ましい。

[0047] アイオノマー樹脂組成物中の塩の含有量の調整方法は、前記の塩を含有させる方法に応じて適宜選択され得る。例えば、前記方法(I)により塩を含有させる場合、得られた樹脂の洗浄度により調整できる。より具体的には、得られた樹脂を洗浄液で洗浄する工程における洗浄回数により、アイオノマー樹脂組成物中の塩の含有量を調整できる。前記洗浄液の例としては、塩の良溶媒であり、かつ、樹脂の貧溶媒である溶媒、例えば、水、メタノール等

のアルコール類、アセトン等のケトン類、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。前記方法（ⅠⅠ）および（ⅠⅠⅠ）により塩を含有させる場合には、別添する塩の量および後添加する塩の量により、アイオノマー樹脂組成物中の塩の含有量をそれぞれ調整できる。

[0048] アイオノマー樹脂組成物中の塩の分散状態は特に制限されないが、ガラスに対する接着性、透明性および耐熱分解性を向上しやすい観点から、アイオノマー樹脂組成物中に均一に分散していることが好ましい。

[0049] 〔添加剤〕

本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、必要に応じて、添加剤をさらに含んでもよい。

場合より含まれてよい添加剤の例としては、紫外線吸収剤、老化防止剤、酸化防止剤、熱劣化防止剤、光安定剤、膠着防止剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、顔料、有機色素、艶消し剤、および蛍光体等が挙げられる。これらの添加剤のなかでも、紫外線吸収剤、老化防止剤、酸化防止剤、熱劣化防止剤、光安定剤、膠着防止剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、および有機色素が好ましい。アイオノマー樹脂組成物が添加剤を含む場合、含まれる添加剤は１種単独でも２種以上の組み合わせでもよい。

[0050] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物であり、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する。紫外線吸収剤の例としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、およびホルムアミジン類等が挙げられる。紫外線吸収剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、２以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0051] ベンゾトリアゾール類は、紫外線被照による着色等の光学特性低下を抑制する効果が高いため、紫外線吸収剤として好ましい。好ましいベンゾトリアゾール類の例としては、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノール（ＢＡＳＦ社製；商

品名：T I N U V I N 3 2 9）、2－（2 H－ベンゾトリアゾール－2－イル）－4，6－ビス（1－メチル－1－フェニルエチル）フェノール（B A S F社製；商品名：T I N U V I N 2 3 4）、2，2’－メチレンビス〔6－（2 H－ベンゾトリアゾール－2－イル）－4－t－オクチルフェノール〕（（株）A D E K A製；商品名：アデカスタブル A－3 1）、および2－（5－オクチルチオ－2 H－ベンゾトリアゾール－2－イル）－6－t e r t－ブチル－4－メチルフェノール等が挙げられる。ベンゾトリアゾール類を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0052] トリアジン類の紫外線吸収剤の例としては、2，4，6－トリス（2－ヒドロキシ－4－ヘキシルオキシ－3－メチルフェニル）－1，3，5－トリアジン（（株）A D E K A製；商品名：アデカスタブル A－F 7 0）、その類縁体であるヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤（B A S F社製；商品名：T I N U V I N 4 7 7およびT I N U V I N 4 6 0）、および2，4－ジフェニル－6－（2－ヒドロキシ－4－ヘキシルオキシフェニル）－1，3，5－トリアジン等が挙げられる。トリアジン類を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0053] 老化防止剤としては、公知の剤が例示される。具体的な老化防止剤の例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2，5－ジ－t－ブチルフェノール、2，6－ジ（t－ブチル）－4－メチルフェノール、モノ（またはジ、またはトリ）（ α －メチルベンジル）フェノール等のフェノール系化合物；2，2’－メチレンビス（4－エチル－6－t－ブチルフェノール）、4，4’－ブチリデンビス（3－メチル－6－t－ブチルフェノール）、4，4’－チオビス（3－メチル－6－t－ブチルフェノール）等のビスフェノール系化合物；2－メルカプトベンズイミダゾール、2－メルカプトメチルベンズイミダゾール等のベンズイミダゾール系化合物；6－エトキシ－1，2－ジヒドロ－2，2，4－トリメチルキノリン、ジフェニルアミンとアセトンの反応物、2，2，4－トリメチル－1，2－ジヒドロ

キノリン重合体等のアミン-ケトン系化合物；N-フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、4, 4'-ビス (α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、p- (p-トルエンスルホニルアミド) ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等の芳香族二級アミン系化合物；1, 3-ビス (ジメチルアミノプロピル) -2-チオ尿素、トリブチルチオ尿素等のチオウレア系化合物等が挙げられる。老化防止剤を用いる場合、単独で用いてもよい、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0054] 酸化防止剤は、酸素存在下においてそれ単体で樹脂の酸化劣化防止に効果を有するものである。その例としては、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、およびチオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。着色による光学特性の劣化防止効果の観点から、リン系酸化防止剤、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との組み合わせがより好ましい。

[0055] リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との組み合わせを用いる場合、リン系酸化防止剤の使用量：ヒンダードフェノール系酸化防止剤の使用量は、質量比で、好ましくは1：5～2：1、より好ましくは1：2～1：1である。

[0056] 好ましいリン系酸化防止剤の例としては、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト ((株) ADEKA製；商品名：アデカスタブHP-10)、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト (BASF社製；商品名：IRGAFOS 168)、3, 9-ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン ((株) ADEKA製；商品名：アデカスタブPEP-36) 等が挙げられる。リン系酸化防止剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み

合わせとして用いてもよい。

[0057] 好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤の例としては、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(BASF社製;商品名:IRGANOX1010)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(BASF社製;商品名:IRGANOX1076)等が挙げられる。ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0058] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止できるものである。好ましい熱劣化防止剤の例としては、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製;商品名:スミライザーGM)、2,4-ジ-*t*-アミル-6-(3',5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシ- α -メチルベンジル)フェニルアクリレート(住友化学(株)製;商品名:スミライザーGS)等が挙げられる。熱劣化防止剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0059] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する化合物である。好ましい光安定剤の例としては、2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物等のヒンダードアミン類が挙げられる。光安定剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0060] 膠着防止剤の例としては、脂肪酸の塩またはエステル、多価アルコールのエステル、無機塩、無機酸化物、および粒子状の樹脂が挙げられる。好ましい膠着防止剤の例としては、ステアリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化ケイ素(エボニック社製;商品名:アエロジル)、および粒子状のアクリル樹脂等が挙げられる。膠着防止剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせ

として用いてもよい。

[0061] 滑剤の例としては、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアロアミド酸、メチレンビスステアロアミド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、パラフィンワックス、ケトンワックス、オクチルアルコール、および硬化油等が挙げられる。滑剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0062] 離型剤の例としては、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール類；ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライド等のグリセリン高級脂肪酸エステル等が挙げられる。離型剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0063] 高分子加工助剤としては通常、乳化重合法によって製造できる、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の粒子径を有する重合体粒子が用いられる。該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよく、組成比または極限粘度の異なる2以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。高分子加工助剤を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。なかでも、内層に低い極限粘度を有する重合体層を有し、外層に 5 d l / g 以上の高い極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒子が好ましい。高分子加工助剤の極限粘度は好ましくは $3 \sim 6 \text{ d l / g}$ である。極限粘度が小さすぎると成形性の改善効果が低い傾向があり、極限粘度が大きすぎると共重合体の成形加工性の低下を招く傾向がある。

[0064] 有機色素としては、紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。有機色素を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0065] 蛍光体の例としては、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、および蛍光漂白剤等が挙げられる。蛍光体を用いる場合、単独で用いてもよいし、2以上の組み合わせとして用いてもよい。

[0066] これらの添加剤を添加する場合、各種添加剤の含有量は、本発明の効果を

損なわない範囲で適宜選択でき、各種添加剤の合計含有量は、アイオノマー樹脂組成物の総質量に対して、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。

[0067] 各種の添加剤は、アイオノマー樹脂組成物を製造する際に添加してもよく、アイオノマー樹脂組成物の製造後に添加してもよく、後述の樹脂シートの製造時に添加してもよい。

[0068] 本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、保存、運搬、または成形時の利便性を高めるために、ペレット等の形状を有してよい。アイオノマー樹脂組成物をペレット化する場合は、例えば、溶融押出法にて得られるストランドをカットすることによりペレット化を実施できる。溶融押出法によってペレット化する場合における溶融押出時のアイオノマー樹脂組成物の温度は、押出機からの吐出を安定化しやすい観点から、好ましくは150℃以上、より好ましくは170℃以上である。また、前記温度は、アイオノマー樹脂が熱分解して劣化することを抑制しやすい観点から、好ましくは250℃以下、より好ましくは230℃以下である。本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は耐熱分解性が高いため、このように溶融押出法によりペレット化する際に、アイオノマー樹脂が熱分解して黒色異物が生じる等の問題が起こりにくい。

[0069] [アイオノマー樹脂組成物の製造方法]

本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の製造方法は特に制限されない。アイオノマー樹脂組成物は、例えば、上述のアイオノマー樹脂組成物に塩を含有させる方法として記載したように、前記(1)～(111)のいずれの方法で製造してもよい。前記(1)～(111)の方法のうち、塩をアイオノマー樹脂組成物中に均一に分散しやすく、これにより、より向上したガラスに対する接着性、透明性および耐熱分解性を得やすい観点から、アイオノマー樹脂の調製工程において塩を生成させてアイオノマー樹脂および塩を含んでなるアイオノマー樹脂組成物を得る前記方法(1)が好ましい。以下、この方法(1)について詳述する。

[0070] 方法（１）の例としては、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）を原料とし、該共重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単位の全部または一部を（メタ）アクリル酸単位および（メタ）アクリル酸中和物単位に変換して、（メタ）アクリル酸単位（A）、（メタ）アクリル酸中和物単位（B）、エチレン単位（C）および場合により（メタ）アクリル酸エステル単位（D）を含む粗アイオノマー樹脂を調製し（工程 i）、得られた粗アイオノマー樹脂を含む溶液に貧溶媒を添加して、粗アイオノマー樹脂を含む粒状物（以下、単に「粒状物」とも称する）を析出させ（工程 i i）、次いで析出した粒状物を洗浄液で洗浄する（工程 i i i）方法が挙げられる。

[0071] <工程（i）>

エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）中の（メタ）アクリル酸エステル単位の全部または一部を（メタ）アクリル酸単位および（メタ）アクリル酸中和物単位に変換する方法の例としては、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）を、強塩基によってけん化することにより、（メタ）アクリル酸エステル単位の全部または一部を（メタ）アクリル酸中和物単位に変換して、エチレンー（メタ）アクリル酸中和物共重合体またはエチレンー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸中和物共重合体を得、次いで、得られた共重合体中の（メタ）アクリル酸中和物単位の一部を強酸によって脱金属化して（メタ）アクリル酸単位に変換する方法（以下、方法（１）とも称する）が挙げられる。

方法（１）以外の方法の例としては、方法（１）におけるけん化によって得られるエチレンー（メタ）アクリル酸中和物共重合体またはエチレンー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸中和物共重合体中の（メタ）アクリル酸中和物単位を全て強酸によって脱金属化して、（メタ）アクリル酸単位に変換し、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体またはエチレンー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体を得、次いで、得られた共重合体中の（メタ）アクリル酸単位の一部を金属イオンによって中和する方法（以下、方法（２）とも称する）が挙げられる。

前記方法（１）および（２）において、けん化反応に用いる強塩基と脱金属反応に用いる強酸との中和反応により、強酸および強塩基からなる塩が生成する。方法（１）では、この塩の一部が残留させることにより、後述の工程（i i i）の後に、アイオノマー樹脂および塩を含んでなるアイオノマー樹脂組成物が得られる。

[0072] 前記エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）の（メタ）アクリル酸エステル単位を構成する単量体の例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、および（メタ）アクリル酸アリル等が挙げられる。これらのうち、好ましい単量体は、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、および（メタ）アクリル酸t-ブチルであり、より好ましい単量体は、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、および（メタ）アクリル酸イソブチルであり、さらに好ましい単量体は、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチルであり、特に好ましい単量体は（メタ）アクリル酸メチルである。前記単量体は、1種単独であっても2種以上の組み

合わせであってもよい。

[0073] エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）の具体例としては、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸n-プロピル共重合体、エチレンーメタクリル酸n-プロピル共重合体、エチレンーアクリル酸イソプロピル共重合体、エチレンーメタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体、エチレンーメタクリル酸n-ブチル共重合体、エチレンーアクリル酸sec-ブチル共重合体、およびエチレンーメタクリル酸sec-ブチル共重合体等が挙げられる。

これらの共重合体として、市販品を用いてもよく、US 2013/0274424、特開2006-233059または特開2007-84743に記載の高温高压ラジカル重合法によって合成したものを用いてもよい。前記市販品の例としては、住友化学（株）製「アクリフト」（登録商標）WD301FおよびWH401F、ならびに日本ポリエチレン（株）製「レクスパール」（登録商標）A4250等が挙げられる。

[0074] エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）中の（メタ）アクリル酸エステル単位の含有量は、好ましくは6モル%以上、より好ましくは6.5モル%以上、さらに好ましくは7モル%以上、特に好ましくは7.5モル%以上であり、また、好ましくは10モル%以下、より好ましくは9.9モル%以下、さらに好ましくは9.5モル%以下である。共重合体（X）中の（メタ）アクリル酸エステル単位の含有量は、得られる粗アイオノマー樹脂およびアイオノマー樹脂中の（メタ）アクリル酸単位（A）、および（メタ）アクリル酸中和物単位（B）、ならびに、含まれる場合の（メタ）アクリル酸エステル単位（D）の合計含有量と対応するため、共重合体（X）中の（メタ）アクリル酸エステル単位の含有量が前記下限値以上であると、アイオノマー樹脂組成物のより高い透明性、特に徐冷時の透明性を得やすく、また、前記含有量が前記上限値以下であると、得られるアイオノマー樹脂

組成物のより好適な成形加工性を得やすい。

共重合体（X）中の（メタ）アクリル酸エステル単位の含有量は、エチレンと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合比により調整できる。なお、前記含有量は、上述したアイオノマー樹脂中の（メタ）アクリル酸単位（A）、（メタ）アクリル酸中和物単位（B）、およびエチレン単位（C）、ならびに含まれる場合（メタ）アクリル酸エステル単位（D）、および他の単量体単位（例えば単位（A2）および単位（B2））の各含有量と同様に、熱分解ガスクロマトグラフィー、核磁気共鳴分光法（NMR）および元素分析によって求めることができる。

[0075] 本発明の一実施形態において、JIS K7210-1:2014に準拠し、190℃、2.16Kgの条件で測定されるエチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）のメルトフローレート（MFR）は、好ましくは5g/10分以上、より好ましくは10g/10分以上、さらに好ましくは50g/10分以上、さらにより好ましくは100g/10分以上であり、好ましくは400g/10分以下、より好ましくは350g/10分以下、さらに好ましくは300g/10分以下、さらにより好ましくは250g/10分以下である。エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）のMFRが前記下限値以上かつ前記上限値以下であると、得られるアイオノマー樹脂組成物のより好適な成形加工性およびより高い強度を得やすい。エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）のMFRは、重合度および（メタ）アクリル酸エステル単位の含有量により調整できる。前記MFRは、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

[0076] エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）の重量平均分子量は、得られるアイオノマー樹脂組成物の成形加工性および強度をより向上しやすい観点から、好ましくは15,000g/モル以上、より好ましくは20,000g/モル以上、さらに好ましくは30,000g/モル以上であり、好ましくは200,000g/モル以下、より好ましくは100,000g/モル以下である。また、同様の観点から、エチレンー（メタ）アクリ

ル酸エステル共重合体（X）の数平均分子量は、好ましくは5,000 g／モル以上、より好ましくは10,000 g／モル以上、さらに好ましくは15,000 g／モル以上であり、好ましくは100,000 g／モル以下、より好ましくは50,000 g／モル以下である。前記重量平均分子量および数平均分子量は、重合時の重合開始剤および／または連鎖移動剤の量により調整できる。これらのエチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）の分子量（重量平均分子量および数平均分子量）は、カラム（TSKg e l G M H_{HR}－H（20）HTの3本直列）および1,2,4－トリクロロベンゼン溶媒を用いて、カラム温度140℃の条件で、ポリスチレン換算で測定できる。

[0077] エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）の炭素1000個当たりの分岐度は、特に制限されず、好ましくは5～30、より好ましくは6～20である。前記分岐度は、前記エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）を重合する際の重合温度により調整できる。前記分岐度は、重水素化オルトジクロロベンゼンに溶解させたエチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）を用いて、¹³C－NMRのインバースゲートデカップリング法を実施することにより測定できる。

[0078] 前記方法（1）および（2）におけるけん化反応に用いるアルカリの例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化カルシウム等の強塩基が挙げられる。けん化反応に使用する溶媒への溶解性および経済性の観点から、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましい。アルカリは1種単独で、または2種以上を組み合わせ使用してよい。

[0079] 前記けん化反応に用いる溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；クロロホルム、ジクロロベンゼン等のハロゲン含有溶媒；メチルブチルケトン等の炭素数6以上のケトン類；炭化水素化合物とメタノール、エタノール、1－プロパノール、2－プロパノール、1－ブタノール等のアルコール類との混合溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族化合物；芳香族化合物とアルコール類との混合溶媒等

が挙げられる。これらの溶媒は単独で、または2以上組み合わせて使用してもよい。

これらのうち、けん化反応前後の樹脂の溶解性の観点から、好ましい溶媒は炭化水素化合物とアルコール類との混合溶媒、および芳香族化合物とアルコール類との混合溶媒であり、より好ましい溶媒はトルエン等の芳香族化合物とメタノール等のアルコール類との混合溶媒である。前記混合溶媒における炭化水素化合物または芳香族化合物とアルコール類との割合は、用いる各溶媒の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば、炭化水素化合物または芳香族化合物とアルコール類との質量割合（炭化水素化合物または芳香族化合物／アルコール類）は、50／50～90／10であってよい。

[0080] 前記けん化反応を行う際の温度としては、その反応性およびエチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）の溶解性の観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上、特に好ましくは80℃以上である。該温度の上限は、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）が分解する温度未満であれば特に制限されず、例えば300℃以下である。

[0081] 前記けん化反応は、空気中で行っても、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中に行ってもよい。また、前記けん化反応は、常圧下、加圧下、または減圧下のいずれで行ってもよく、好ましくは加圧下で行われる。

[0082] 前記方法（1）および（2）における脱金属化に用いる酸の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、およびトルエンスルホン酸等の強酸が挙げられる。これらのうち、脱金属化後に、アイオノマー樹脂組成物から塩を除去しやすい観点から、好ましい酸は、塩酸、硝酸、および硫酸等の無機酸である。酸は1種単独で、または2種以上を組み合わせて使用してよい。脱金属反応に用いる溶媒としては、上述したけん化反応に用いる溶媒と同様の溶媒を選択できる。

[0083] 前記脱金属化を行う際の温度は、反応溶液の粘度を低くしやすい観点から、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上、さらに好ましくは4

0℃以上であり、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下、さらに好ましくは60℃以下である。

[0084] 前記脱金属化は、空気中で行っても、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中に行ってもよい。また、前記けん化反応は、常圧下、加圧下、または減圧下のいずれで行ってもよく、好ましくは加圧下で行われる。

[0085] 前記方法(2)において、(メタ)アクリル酸単位の一部を中和して(メタ)アクリル酸中和物単位に変換する際に用いる中和剤は、金属イオンを含有するイオン性化合物であれば特に制限されない。前記金属イオンの例としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属のイオン、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属のイオン、亜鉛、ニッケル、鉄、チタン等の遷移金属のイオン、およびアルミニウムイオン等が挙げられる。例えば金属イオンがナトリウムイオンである場合、中和剤の例としては、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

[0086] <工程(i i)>

(粗アイオノマー樹脂を含む溶液)

工程(i)において得られた粗アイオノマー樹脂は、(メタ)アクリル酸単位(A)、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)およびエチレン単位(C)を含み、前記単位(A)および前記単位(B)の合計含有量は、前記粗アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6~10モル%である。また、前記粗アイオノマー樹脂は、前記単位(A)、前記単位(B)および前記単位(C)に加えて、(メタ)アクリル酸エステル単位(D)を含むことが好ましく、アイオノマー樹脂が(メタ)アクリル酸エステル単位(D)を含む場合、前記単位(A)、前記単位(B)および前記単位(D)の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6~10モル%であることが好ましい。さらに、前記粗アイオノマー樹脂は、前記単位(A)、前記単位(B)、および前記単位(C)、ならびに場合により前記単位(D)に加えて、さらに、(メタ)アクリル酸単位以外のカルボン酸単位(A2)、(メタ)アクリル酸中和物単位以外のカルボン酸中和

物単位（B 2）等の他の単量体単位を含んでいてもよい。

[0087] 粗アイオノマー樹脂における前記単位（A）および前記単位（B）、ならびに、場合により含んでいてもよい前記単位（D）、他の単量体単位（A 2）および（B 2）の例としては、本発明におけるアイオノマー樹脂に含まれる単位（A）、単位（B）、単位（D）、単位（A 2）および単位（B 2）として上述した単位と同様のものがそれぞれ挙げられ、好ましい形態についても、上述したアイオノマー樹脂と同様である。また、粗アイオノマー樹脂中の各単位の含有量、単位（A）および単位（B）の合計含有量、ならびに場合により単位（D）を含む場合には単位（A）、単位（B）および単位（D）の合計含有量も、本発明におけるアイオノマー樹脂について上述した含有量または合計含有量と、好ましい形態を含めて同様である。

[0088] 粗アイオノマー樹脂を含む溶液は、工程（i）により得られた粗アイオノマー樹脂を溶媒に溶解させることにより調製でき、工程（i）により得られる粗アイオノマー樹脂の反応溶液を粗アイオノマー樹脂を含む溶液として用いてもよい。

[0089] 粗アイオノマー樹脂を含む溶液における溶媒は、粗アイオノマー樹脂を溶解可能な溶媒であれば特に制限されず、その例としては、前記けん化反応に用いる溶媒と同様の溶媒が挙げられる。なかでも、粗アイオノマー樹脂の溶解性の観点から、トルエン等の芳香族化合物とメタノール等のアルコール類との混合溶媒が好ましい。前記混合溶媒における芳香族化合物とアルコール類との割合は、用いる各溶媒の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば、芳香族化合物とアルコール類との質量割合（芳香族化合物／アルコール類）は、50／50～90／10、好ましくは65／35～85／15であってよい。

[0090] 粗アイオノマー樹脂を含む溶液の濃度は、粒子径の小さな粒状物を得やすく、その結果、後述するアイオノマー樹脂組成物中の塩の含有量を所定の範囲に調整しやすい観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下であり、また、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質

量%以上である。

[0091] 粗アイオノマー樹脂を含む溶液の温度は、析出する粒状物の凝集または膠着を抑制しやすく、アイオノマー樹脂組成物中の塩の含有量を1～400mg/kgの範囲内に調整しやすい観点から、アイオノマー樹脂の融点以下であることが好ましく、より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下である。また、粗アイオノマー樹脂を含む溶液の流動性の観点から、前記温度は、より好ましくは25℃以上、さらに好ましくは30℃以上である。

[0092] (貧溶媒)

粗アイオノマー樹脂を含む溶液に添加する貧溶媒としては、粗アイオノマー樹脂を含む溶液と混合し、アイオノマー樹脂が溶解しない溶媒であれば特に制限されない。その例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類；水；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；n-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素化合物等が挙げられる。貧溶媒は、単独で使用しても、2以上を組合せて使用してもよい。なかでも、沸点が低いためアイオノマー樹脂組成物を乾燥しやすく、また、塩を溶解可能であるため粒状物中の塩を除去しやすい観点から、前記貧溶媒は、好ましくはメタノール、2-プロパノール等のアルコール類、水、およびこれらの混合溶媒、より好ましくはメタノール等のアルコール類である。

[0093] 貧溶媒の添加量は、粗アイオノマー樹脂を含む溶液の濃度に応じて適宜選択してよい。例えば、貧溶媒の添加量は、粗アイオノマー樹脂を含む溶液100質量部に対して、好ましくは30質量部以上、より好ましくは60質量部以上であり、特に好ましくは100質量部以上である。貧溶媒の添加量の上限値は特に制限されず、粗アイオノマー樹脂を含む溶液100質量部に対して、通常1000質量部以下である。

[0094] 粗アイオノマー樹脂を含む溶液に貧溶媒を添加する方法は特に制限されず、例えば、粗アイオノマー樹脂を含む溶液に貧溶媒を一度に添加してもよく、滴加等により複数回に分けて添加してもよい。粒状物の粒子径が小さくなりやすくなり、それにより粒状物中の塩の除去性を向上しやすく、その結果、アイオノマー樹脂組成物の透明性を向上しやすい観点から、貧溶媒の添加は比較的短時間で行うことが好ましく、一度に添加することがより好ましい。貧溶媒を複数回に分けて添加する場合には、貧溶媒の添加を1時間以内、より好ましくは30分間以内、さらに好ましくは10分間以内に完了することが好ましい。

[0095] 粗アイオノマー樹脂を含む溶液に貧溶媒を添加した後、粗アイオノマー樹脂を含む溶液と貧溶媒との混合液を攪拌することが好ましい。攪拌速度は特に制限されないが、攪拌速度が速いほど、粒子径の小さな粒状物を得やすくなる。攪拌時間は特に制限されず、例えば、粒状物が析出して、粗アイオノマー樹脂を含む溶液と貧溶媒との混合液がスラリー状になるまで攪拌すればよい。具体的な時間は、好ましくは1秒間以上3時間以下、より好ましくは10秒間以上1時間以下、さらに好ましくは1分間以上30分間以下である。

[0096] (粒状物)

粗アイオノマー樹脂を含む溶液に貧溶媒を添加して析出させる粒状物のピークトップ粒子径は、粒状物の比表面積を大きくすることにより粒状物中の塩の含有量が低減しやすくなり、その結果、塩の含有量が1~400mg/kgの範囲内に調整しやすくなる観点から、好ましくは700 μ m以下、より好ましくは650 μ m以下、さらに好ましくは600 μ m以下、特に好ましくは550 μ m以下である。また、粒状物の好適な濾過性を得やすく、アイオノマー樹脂の製造効率を向上しやすい観点から、好ましくは50 μ m以上、より好ましくは70 μ m以上、さらに好ましくは80 μ m以上である。ピークトップ粒子径は、例えばレーザー回折／散乱法または単一光散乱法等により測定できる。

[0097] 粗アイオノマー樹脂を含む溶液に貧溶媒を添加して析出させる粒状物のピークトップ粒子径は、粗アイオノマー樹脂を含む溶液の濃度および温度により調整できる。具体的には、粗アイオノマー樹脂を含む溶液の濃度および／または温度を低くすると、析出する粒状物のピークトップ粒子径を小さくでき、粗アイオノマー樹脂を含む溶液の濃度および／または温度を高くすると、析出する粒状物のピークトップ粒子径を大きくできる。また、粒状物のピークトップ粒子径は、貧溶媒の添加方法および粗アイオノマー樹脂を含む溶液と貧溶媒との混合液の攪拌速度によっても調整できる。

[0098] <工程 (i i i) >

(洗浄液)

工程 (i i i) における洗浄液としては、アイオノマー樹脂が溶解せず、かつ、塩を溶解可能な溶媒であれば特に制限されない。好ましい洗浄液の例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-イソプロパノール等のアルコール類；水；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。洗浄液は単独で使用しても、2以上を組合せて使用してもよい。

[0099] これらの洗浄液のなかでも、塩の溶解性が高く、粒状物に含まれる塩を除去しやすい観点から、アルコール類、水、およびこれらの混合液が好ましい。さらに、塩の溶解性を高めること、および洗浄液の比重を粒状物よりも小さくすることにより洗浄液と粒状物との接触面積を増大させることによって、塩の除去性を高めやすく、また、粒状物中に含まれる有機化合物等の不純物を除去しやすい観点、および洗浄後に得られるアイオノマー樹脂組成物を乾燥しやすい観点から、より好ましい洗浄液は、水とアルコール類との混合液である。好ましいアルコール類は、乾燥しやすいこと、および水との相溶性が高いことから、メタノールおよびエタノールであり、より好ましくはメタノールである。

水とアルコール類との混合液における水とアルコール類との割合（水／ア

ルコール類（質量％）は、好ましくは20／80～80／20、より好ましくは30／70～70／30である。

[0100] 粒状物を洗浄液で洗浄する方法の例としては、工程（i i）において得た粒状物の分散液から粒状物を濾取し、濾取した粒状物を洗浄液と混合した後、脱液する方法が挙げられる。より具体的には、前記分散液から濾取した粒状物と洗浄液とを混合した後、洗浄液から粒状物を濾取し（以下、洗浄工程（a）とも称する）、次いで、濾取した粒状物を新たな洗浄液と混合した後、洗浄液から粒状物を濾取する（以下、洗浄工程（b）とも称する）ことにより、洗浄する方法が挙げられる。粒状物に含まれる塩の含有量を1～400 mg／kgの範囲内に調整しやすい観点およびアイオノマー樹脂の製造効率の観点から、粒状物の洗浄は、バッチプロセスの場合、例えば1回の洗浄工程（a）の後、洗浄工程（b）を1～10回行うことが好ましく、1回の洗浄工程（a）の後の洗浄工程（b）の回数は、より好ましくは1～6回、さらに好ましくは1～4回である。

[0101] 1回の洗浄工程あたりの前記洗浄液の使用量は、洗浄する粒状物の量に応じて適宜選択してよい。例えば、1回の洗浄工程あたりの前記洗浄液の使用量は乾燥時の粒状物100質量部に対して、好ましくは100質量部～2000質量部、より好ましくは200質量部～1000質量部、さらに好ましくは300質量部～700質量部である。

[0102] 工程（i i i）の後に得られた、アイオノマー樹脂および塩を含んでなるアイオノマー樹脂組成物は、必要に応じて乾燥してもよい。乾燥温度は、好ましくはアイオノマー樹脂の融点以下であり、より好ましくは80℃以下である。乾燥は減圧下で行ってもよい。

[0103] ＜アイオノマー樹脂組成物の特性＞

先に述べた通り、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、特定の量の塩を含むことに起因して、高い耐熱分解性を発現することができる。その結果、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、より高い1%重量減少温度（Td1）およびより小さい着色度を有することができる。

本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の窒素雰囲気下、10℃/分昇温時の1%重量減少温度は、好ましくは330℃以上、より好ましくは350℃以上、さらに好ましくは360℃以上、特に好ましくは370℃以上である。前記1%重量減少温度は、通常450℃以下である。アイオノマー樹脂組成物の1%重量減少温度が前記下限値以上であると、アイオノマー樹脂組成物の熔融成形時等の発泡および／または熱分解を低減しやすく、気泡、および／または樹脂の熱分解によって生じる黒色異物等の欠点を有さない樹脂シートを得やすい。なお、本明細書中において、1%重量減少温度は、200℃時点の重量を基準として、重量減少率が1%となる際の温度を表す。前記1%重量減少温度はJIS K7120:1987に従って測定でき、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の着色度は小さく、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は好ましくは無色である。本発明におけるアイオノマー樹脂組成物のシートの厚さ0.8mmにおける黄色度(YI)は、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.8以下、さらに好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.0以下である。黄色度が小さいほどアイオノマー樹脂組成物の着色性が小さくなるため、下限値は特に制限されず、例えば0であってよい。なお、黄色度は測色色差計を用い、JIS Z8722:2009に準拠して測定できる。

[0104] 先に述べた通り、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、特定の量の塩を含むことに起因して、高い透明性を有する。本発明におけるアイオノマー樹脂組成物のシートの厚さ0.8mmにおけるヘイズは、好ましくは2.0%以下、より好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは1.0%以下である。ヘイズが小さいほどアイオノマー樹脂組成物の透明性が高まるため、下限値は特に制限されず、例えば0.01%であってもよい。なお、アイオノマー樹脂組成物のヘイズは、ヘイズメーターを用いてJIS K7136:2000に準拠して測定される。

[0105] また、先に述べた通り、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、特定

の量の塩を含むことに起因して、透明性、とりわけ、アイオノマー樹脂組成物が吸水した状態における透明性（吸水時の透明性）にも優れる。本発明におけるアイオノマー樹脂組成物のシートが吸水した状態の厚さ 0.8 mm におけるヘイズ（吸水ヘイズ）は、好ましくは 9.0 % 以下、より好ましくは 5.0 % 以下、さらに好ましくは 4.0 % 以下、特に好ましくは 3.0 % 以下である。吸水ヘイズが小さいほどアイオノマー樹脂組成物の吸水した状態における透明性が高まるため、下限値は特に制限されず、例えば 0.01 % であってもよい。吸水ヘイズは、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

[0106] 本発明者らの検討によれば、アイオノマー樹脂の結晶性が高すぎるとアイオノマー樹脂は白化しやすい傾向にある。従って、通常、アイオノマー樹脂を徐冷して該樹脂の結晶化を促進させると、アイオノマー樹脂の透明性（徐冷時の透明性）は低下しやすい。しかし、本発明におけるアイオノマー樹脂は、樹脂中の（メタ）アクリル酸単位（A）および（メタ）アクリル酸中和物単位（B）の合計含有量が 6 モル % 以上であるため、徐冷時においても樹脂が結晶化しにくい。その結果、そのようなアイオノマー樹脂を含んでなる本発明におけるアイオノマー樹脂組成物は、徐冷によりアイオノマー樹脂の結晶化を促進させた状態であっても高い透明性を有することができる。

本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の、徐冷によりアイオノマー樹脂の結晶化を促進させた状態のヘイズ（徐冷ヘイズ）は、好ましくは 5.0 % 以下、より好ましくは 4.5 % 以下、さらに好ましくは 4.0 % 以下、さらに好ましくは 3.0 % 以下、特に好ましくは 2.5 % 以下である。ヘイズが小さいほどアイオノマー樹脂組成物の透明性が高まるため、下限値は特に制限されず、例えば 0.01 % であってもよい。徐冷ヘイズは、厚さ 0.8 mm のアイオノマー樹脂組成物のシートを 2 つのガラス板の間に配置して合わせガラスを作製し、該合わせガラスを 140 °C まで加熱した後、140 °C から 0.1 °C / 分の速度で 23 °C まで徐冷した後のヘイズを、ヘイズメーターで JIS K 7136 : 2000 に準拠して測定することによって測定できる。

[0107] 本発明の一実施形態において、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の融点は、耐熱性および耐熱分解性の観点から、好ましくは 50°C 以上、より好ましくは 60°C 以上、さらに好ましくは 80°C 以上であり、また、合わせガラスを作製する際、ガラスとの接着力が発現しやすいという観点から、好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 180°C 以下、さらに好ましくは 150°C 以下である。前記融点は、JIS K 7121 : 2012に基づき測定できる。具体的には、示差走査熱量計（DSC）を用いて、冷却速度 $-10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定し、2回目の昇温の融解ピークのピクトップ温度から求めることができる。

[0108] 本発明の一実施形態において、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の融解熱は、好ましくは 0 J/g 以上、 25 J/g 以下である。前記融解熱は、JIS K 7122 : 2012に基づき測定できる。具体的には、示差走査熱量計（DSC）を用いて、冷却速度 $-10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定し、2回目の昇温時の融解ピークの面積から算出することができる。

[0109] 本発明の一実施形態において、JIS K 7210-1 : 2014に準拠し、 190°C 、 2.16 Kg の条件で測定される本発明におけるアイオノマー樹脂組成物のメルトフローレート（MFR）は、好ましくは $0.1\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上、より好ましくは $0.3\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上、さらに好ましくは $0.7\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上、さらにより好ましくは $1.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上、特に好ましくは $1.5\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上であり、好ましくは $50\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下、より好ましくは $30\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下である。アイオノマー樹脂組成物のMFRが前記下限値以上かつ上限値以下であると、熱による劣化を抑えた成形加工がしやすく、耐貫通性に優れる樹脂シートを得やすい。

[0110] アイオノマー樹脂組成物の融点、融解熱およびMFRは、アイオノマー樹脂の分子量、ならびにアイオノマー樹脂の（メタ）アクリル酸単位（A）、（メタ）アクリル酸中和物単位（B）、およびエチレン単位（C）、ならび

に場合により含まれる（メタ）アクリル酸エステル単位（D）の含有量により調整できる。

[0111] 本発明の一実施形態において、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の動的粘弾性測定で測定される50℃での貯蔵弾性率（E'）は、好適な自立性（すなわち、高い弾性率）、特に高温環境下における自立性（高温環境下における高い弾性率）の観点から、好ましくは20MPa以上、より好ましくは30MPa以上、さらに好ましくは40MPa以上、特に好ましくは50MPa以上である。貯蔵弾性率（E'）の上限値は特に制限されず、1000MPaであってよい。前記貯蔵弾性率は、アイオノマー樹脂の分子量、ならびに（メタ）アクリル酸単位（A）、（メタ）アクリル酸中和物単位（B）、エチレン単位（C）、および場合により含まれる（メタ）アクリル酸エステル単位（D）の含有量により調整できる。

[0112] [樹脂シートの製造方法]

本発明の樹脂シートの製造方法は特に限定されない。例えば、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物を均一に混練した後、押出法、カレンダー法、プレス法、溶液キャスト法、熔融キャスト法、インフレーション法等の公知の製膜方法により層（x）を製造できる。層（x）は、単独で樹脂シートとして使用してよい。また、必要に応じて、2層以上の層（x）、もしくは1層以上の層（x）と1層以上の他の層とをプレス成形等で積層させて積層体を得るか、または2層以上の層（x）、もしくは1層以上の層（x）と1層以上の他の層とを共押出法により成形して積層体を得、この積層体を樹脂シートとして使用してもよい。積層体に複数の層（x）または複数の他の層が含まれる場合、各層（x）または各他の層を構成する樹脂または樹脂組成物は、同じでも異なってもよい。

[0113] 公知の製膜方法のなかでも、押出機を用いて樹脂シートを製造する方法が好適に用いられる。押出時の樹脂温度または樹脂組成物温度は、押出機からの樹脂の吐出を安定化しやすく、機械トラブルを低減しやすい観点から、好ましくは150℃以上、より好ましくは170℃以上である。前記温度は、

樹脂の分解および分解に伴う樹脂の劣化を低減しやすい観点から、好ましくは 250°C 以下、より好ましくは 230°C 以下である。また、揮発性物質を効率的に除去するために、減圧によって押出機のベント口から、揮発性物質を除去することが好ましい。

公知の製膜方法により樹脂シートを製造した後、先の「樹脂シート」の項で述べたように、所望の接触角を得るために、樹脂シートの表面処理を実施してもよい。

[0114] 本発明の樹脂シートは、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物の特長に起因して、高い透明性、高い耐熱分解性、およびガラスに対する優れた接着性を有する。

即ち、本発明の好適な実施形態において、本発明の樹脂シートは、本発明におけるアイオノマー樹脂組成物と同等のヘイズ、吸水ヘイズ、徐冷ヘイズ、貯蔵弾性率、 1% 重量減少度および黄色度を有し得る。

[0115] 本発明の樹脂シートとガラスとの接着力は、例えば、WO 1999/058334号公報に記載の圧縮剪断強度試験 (Compressive shear strength test) により測定される。より具体的には、実施例に記載の方法により測定される。

本発明の樹脂シートのスズ面に対する圧縮剪断強度は、好ましくは 25 MPa 以上、より好ましくは 27 MPa 以上、さらに好ましくは 29 MPa 以上、特に好ましくは 31 MPa 以上である。本発明の樹脂シートのエア面に対する圧縮剪断強度は、好ましくは 25 MPa 以上、より好ましくは 28 MPa 以上、特に好ましくは 30 MPa 以上である。また、スズ面またはエア面に対する圧縮剪断強度は、合わせガラスの耐貫通性を高めやすい観点から、 50 MPa 以下であってよい。

[0116] 本発明の樹脂シートは、例えば樹脂シートを合わせガラス中間膜として使用する場合の合わせガラスの製造時に樹脂シートが発泡しにくいという観点から、含水量が少ない方が好ましい。樹脂シートの含水量は、好ましくは 1% 質量%以下、より好ましくは 0.5% 質量%以下、さらに好ましくは 0.02% 質量%以下である。

質量%以下、特に好ましくは0.01質量%以下である。前記含有量は、電量滴定法により測定できる。

[0117] [合わせガラス中間膜および合わせガラス]

本発明の樹脂シートは、合わせガラス中間膜（単に中間膜とも称する）として好適に使用できる。従って、本発明は、本発明の樹脂シートからなる合わせガラス中間膜を包含する。また、本発明は、2つのガラス板と、該2つのガラス板の間に配置された本発明の合わせガラス中間膜とを有する、合わせガラスも包含する。本発明の合わせガラスは、前記樹脂シートからなる合わせガラス中間膜を有するため、優れた透明性を有することができ、中間膜とガラスとの接着性に優れる。

[0118] 本発明の中間膜と積層させるガラス板としては、例えば、フロートガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、熱線吸収板ガラス等の無機ガラスのほか、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート等の従来公知の有機ガラス等を使用してよい。これらは無色または有色のいずれであってもよい。これらは1種を使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、1枚のガラス板の厚さは、100mm以下であることが好ましく、2枚のガラス板の厚さは同じでも異なってもよい。

[0119] 本発明の合わせガラスは、従来公知の方法で製造できる。その例としては、真空ラミネーター装置を用いる方法、真空バッグを用いる方法、真空リングを用いる方法、およびニップロールを用いる方法等が挙げられる。また、前記方法により圧着した後に、オートクレーブに投入してさらに接着する方法も挙げられる。

[0120] 真空ラミネーター装置を用いる場合、例えば、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ MPaの減圧下、60～200℃、特に80～160℃でガラス板、中間膜、および任意の層（例えば接着性樹脂層等）をラミネートすることにより、合わせガラスを製造できる。真空バッグまたは真空リングを用いる方法は、例えば欧州特許第1235683号明細書に記載されており、約 $2 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPa程度の減圧下、100～160℃でガラス板および中間膜

をラミネートすることにより、合わせガラスを製造できる。

[0121] ニップロールを用いる製造方法の例としては、ガラス板、中間膜および任意の層を積層し、中間膜の流動開始温度以下の温度でロールにより脱気した後、さらに流動開始温度に近い温度で圧着を行う方法が挙げられる。具体的には、例えば赤外線ヒーター等で30～70℃に加熱した後、ロールで脱気し、さらに50～120℃に加熱した後ロールで圧着させる方法が挙げられる。

[0122] オートクレーブに投入してさらに圧着を行う場合、オートクレーブ工程の運転条件は、合わせガラスの厚さおよび／または構成により適宜選択されるが、例えば0.5～1.5 MPaの圧力下、100～160℃にて0.5～3時間処理することが好ましい。

[0123] 本発明におけるアイオノマー樹脂組成物が高い透明性、優れた耐熱分解性、およびガラスに対する高い接着性を有するため、本発明の合わせガラスは透明性および耐熱性に優れ、合わせガラスにおいて中間膜とガラスとの接着性は高い。

本発明の一実施形態において、中間膜のシート厚さが0.8 mmの場合の合わせガラスのヘイズは、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.8%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。ヘイズが小さいほど合わせガラスの透明性が高まるため、下限値は特に制限されず、例えば0.01%であってもよい。なお、合わせガラスのヘイズは、ヘイズメーターを用いてJIS K 7136:2000に準拠して測定される。

[0124] 本発明の一実施形態において、本発明の合わせガラスは、140℃まで加熱した後、140℃から0.1℃/分の速度で23℃まで徐冷した後においても透明性に優れる。中間膜のシート厚さが0.8 mmの合わせガラスを140℃まで加熱した後、140℃から0.1℃/分の速度で23℃まで徐冷した後のヘイズ（徐冷ヘイズ）は、好ましくは5.0%以下、より好ましくは4.5%以下、さらに好ましくは4.0%以下、さらにより好ましくは3.0%以下、特に好ましくは2.5%以下である。ヘイズが小さいほど合

せガラスの透明性が高まるため、下限値は特に制限されず、例えば0.01%であってもよい。徐冷ヘイズもまた、ヘイズメーターを用いてJIS K 7136:2000に準拠して測定される。

- [0125] 本発明の一実施形態において、本発明の合わせガラスは着色度が小さく、可能な限り無色であることが好ましい。本発明の合わせガラスの黄色度は、中間膜のシート厚さが0.8mmである場合、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.8以下、さらに好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.0以下である。黄色度が小さいほど合わせガラスの着色性が小さくなるため、下限値は特に制限されず、例えば0であってもよい。なお、黄色度は測色色差計を用い、JIS Z 8722:2009に準拠して測定される。

実施例

- [0126] 以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

- [0127] [実施例および比較例における樹脂の単量体単位の含有量]

実施例および比較例で得られたアイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂について、アイオノマー樹脂における(メタ)アクリル酸単位(A)、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)、エチレン単位(C)、および(メタ)アクリル酸エステル単位(D)の含有量の分析を、以下のようにして行った。

- [0128] 実施例および比較例で得られたアイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂をそれぞれ脱水トルエン/脱水酢酸(75/25質量%)の混合溶媒に溶解し、100℃にて2時間反応させた後、アセトン/水(80/20質量%)の混合溶媒に再沈殿させることで、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)を(メタ)アクリル酸単位(A)に変換した。次いで、水での十分な洗浄、および乾燥を実施した後、下記(1)～(3)を行った。

(1) 熱分解GC-MSにより、樹脂を構成する単量体単位の成分を分析した。

(2) JIS K 0070:1992に準じて、樹脂の酸価を測定した。

(3) 重水素化トルエンと重水素化メタノールとの混合溶媒を用いて、樹脂の $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、日本電子(株)製)測定を行った。

(4) また、実施例および比較例で得られたアイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂を、それぞれ、硝酸によるマイクロ波分解前処理に付した後、ICP発光分析(Thermo Fisher Scientific iCAP6500Duo)に付すことにより、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)の金属イオンの種類と量を同定した。

前記(1)から、(メタ)アクリル酸エステル単位(D)および(メタ)アクリル酸単位(A)の種類と構造を同定した。その情報、ならびに前記(2)および(3)の情報から、エチレン単位(C)／(メタ)アクリル酸エステル単位(D)／((メタ)アクリル酸単位(A)と(メタ)アクリル酸中和物単位(B)の合計)の比率を算出した。さらに、前記(4)の情報からエチレン単位(C)／(メタ)アクリル酸エステル単位(D)／(メタ)アクリル酸単位(A)／(メタ)アクリル酸中和物単位(B)の比率を算出した。

また、原料であるエチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体(X)の各単量体単位の含有量は、重トルエンまたは重THFにエチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体(X)を溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、日本電子(株)製)にて測定を行い、算出した。

なお、アイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂から樹脂シートを作製する過程で樹脂の単量体単位の含有量は変わらないため、算出した各樹脂の各単量体単位の含有量は、対応する各樹脂シートの各単量体単位の含有量に相当する。

[0129] [強酸および強塩基からなる塩の含有量]

実施例および比較例で得られたアイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂を0.1g秤取し、超純水10mLを加え、90℃で1時間加温した。その後放冷し、目開き0.45 μm のフィルターで濾過した。濾過して得た濾液をサンプル液とし、イオンクロマトグラフ((株)島津製作所製)を

用いて、下記条件にて測定した。測定で得られたピーク面積から塩素イオンまたは硫酸イオンを定量し、該塩素イオンまたは硫酸イオンの量をナトリウム塩の量に換算し、塩の含有量を求めた。

(測定条件)

溶離液：炭酸ナトリウム水溶液（ 0.6 mmol/L ）と炭酸水素ナトリウム水溶液（ 12 mmol/L ）との混合溶液；

流速： 1.0 mL/分 ；

カラム温度： 40°C ；

カラム：IC-SA2（ $250\text{ L}\times 4.0$ ）

なお、アイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂から樹脂シートを作製する過程で塩の含有量は変わらないため、算出した各アイオノマー樹脂組成物または各アイオノマー樹脂の塩の含有量は、対応する各樹脂シートの塩の含有量に相当する。

[0130] [流動性（メルトフローレート（MFR））]

JIS K7210-1：2014に準拠して、実施例および比較例で用いた原料樹脂、ならびに実施例および比較例で得られたアイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂のMFRを測定した。具体的には、各樹脂組成物または各樹脂をシリンダ内で溶融し、 190°C 、 2.16 kg 荷重条件下で、シリンダ底部に設置された公称孔径 2.095 mm のダイから押し出し、10分間あたりに押し出される樹脂組成物量または樹脂量（ $\text{g}/10\text{分}$ ）を測定した。

[0131] [耐熱分解性]

JIS K7120：1987に準拠して、実施例および比較例で得られたアイオノマー樹脂組成物またはアイオノマー樹脂の耐熱分解性を評価した。具体的には、示差熱重量同時測定装置TG-DTA7200（（株）日立ハイテクサイエンス製）を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、流量 $50\text{ mL}/\text{分}$ の窒素雰囲気下で、各樹脂組成物または樹脂を $20^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ まで加熱した際の重量減少率を測定した。 200°C 時点の重量を基準に重量減少率が1%

となる際の温度である１％重量減少温度（ T_d1 ）を耐熱分解性の指標とした。

[0132] [吸水時の透明性（吸水ヘイズ）]

実施例および比較例で得られた樹脂シートを５０ｍｍ四方に切り出し、切り出したサンプルを２３℃のイオン交換水に浸漬させた状態で３００時間保持し、吸水サンプルを得た。イオン交換水から取出した吸水サンプルの表面に付着した水分を拭き取った後、吸水サンプルのヘイズをヘイズメーターＨＺ－１（スガ試験機（株）製）を用いてＪＩＳ Ｋ ７ １ ３ ６：２０００に準拠して測定した。

[0133] [樹脂シートの黄色度（ＹＩ）]

実施例および比較例で得られた各樹脂シートについて、測色色差計「ＺＥ－２０００」（日本電色工業株式会社製）を用い、ＪＩＳ Ｚ ８ ７ ２ ２：２００９に準拠して黄色度を測定した。

[0134] [樹脂シートの接触角]

実施例および比較例で得られた各樹脂シートを５０ｍｍ四方に切り出し、コロナ処理機（春日電機社製、卓上テーブル式処理装置（ワイヤー電極）、および高周波電源ＡＧＦ－Ｂ１０Ｓ）にてコロナ処理を実施した。ＪＩＳ Ｋ ６ ７ ６ ８に準拠し、温度２３℃、相対湿度５０％の標準室内にて、接触角計（協和界面科学社製、ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ ５００）を用い、蒸留水の接触角を測定した。比較例１および２については、コロナ処理を実施せずに接触角を測定した。

[0135] [徐冷時の透明性（徐冷ヘイズ）]

実施例および比較例で得られた各樹脂シートを１００ｍｍ四方に切り出し、１００ｍｍ四方で厚さ２．７ｍｍのフロートガラス２枚に挟み、真空ラミネーター（日清紡メカトロニクス（株）製 １５２２Ｎ）に投入した。１００℃で真空ラミネーター内を１分間減圧し、減圧度および温度を保持したまま３０ｋＰａで５分間プレスして、仮接着体を得た。得られた仮接着体をオートクレーブに投入し、１４０℃、１．２ＭＰａで３０分間処理して、合わ

せガラスを得た。

得られた合わせガラスを140℃まで加熱した後、0.1℃/分の速度で23℃まで徐冷した。徐冷操作後の合わせガラスのヘイズをヘイズメーターHZ-1（スガ試験機（株）製）を用いてJIS K7136:2000に準拠して測定した。

[0136] [ガラスとの接着性]

実施例および比較例で得られた樹脂シートを厚さ2.7mmのフロートガラス2枚に挟み、真空ラミネーター（日清紡メカトロニクス（株）製 1522N）に投入した。100℃で真空ラミネーター内を1分間減圧し、減圧度および温度を保持したまま30kPaで5分間プレスして、仮接着体を得た。得られた仮接着体をオートクレーブに投入し、140℃、1.2MPaで30分間処理して、合わせガラスを得た。

次いで、得られた合わせガラスを25mm×25mmの大きさに切断して試験サンプルを得た。得られた試験サンプルを国際公開第1999/058334号公報に記載の圧縮剪断強度試験（Compressive shear strength test）により評価した。合わせガラスが剥離した際の最大剪断応力を、ガラスに対する接着性の指標とした。

なお、ガラスのスズ面との接着性を測定する際は、樹脂シートの両面に2枚のフロートガラスのスズ面が接するよう合わせガラスを作製し、ガラスのエア面との接着性を測定する際は、樹脂シートの両面に2枚のフロートガラスのエア面が接するよう合わせガラスを作製した。

[0137] [原料樹脂]

実施例および比較例において、アイオノマー樹脂の原料として用いた各エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体（X）のメタクリル酸メチル（MMA）変性量またはアクリル酸エチル（EA）変性量、およびMFRを表1に示す。

EMMA1としては住友化学（株）製「アクリフト」（登録商標）WH401Fを用い、EEA1としては日本ポリエチレン（株）製「レクスパール

」（登録商標）A 4 2 5 0を用いた。

[0138] [表1]

表 1

	MMAまたはEA変性量		MFR
	質量%	モル%	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

[0139] [実施例 1]

SUS製の耐圧容器に、表1に記載のEMMA2、100質量部を導入し、そこにトルエン233質量部を加えて、0.02MPa加圧下、60℃で攪拌し、EMMA2を溶解させた。得られた溶液に水酸化ナトリウムのメタノール溶液（20質量%）100質量部を添加し、100℃で4時間攪拌し、EMMA2をけん化して、メタクリル酸メチル単位の一部をメタクリル酸ナトリウム単位に変換した。次いで、この溶液を50℃まで冷却した後に、塩酸（20質量%）83質量部を添加し、50℃で1時間攪拌して、メタクリル酸ナトリウム単位の一部をメタクリル酸に変換し、粗アイオノマー樹脂を含む溶液を得た。

得られた溶液にトルエン／メタノール（75／25質量%）の混合溶媒を粗アイオノマー樹脂濃度が10質量%となるように添加して、該溶液を希釈した。次いで、得られた粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液を34℃に調整した後、前記希釈溶液に34℃のメタノールを、粗アイオノマー樹脂を含む溶液100質量部に対して430質量部添加して、粗アイオノマー樹脂を含む粒状物を析出させた。次いで、得られた粒状物を濾取した後、濾取した粒状物100質量部と水／メタノール（50／50質量%）の混合溶媒600質量部とを混合した。前記混合により得られたスラリーを40℃で1時間攪拌し、その後、粒状物を室温にて濾取した。水／メタノール（50／50質量%）の混合溶媒による粒状物の洗浄をさらに3回行った後、8時間以上真

空乾燥した。このようにして得た、アイオノマー樹脂および塩を含んでなる粒状のアイオノマー樹脂組成物を分析し、その特性を評価した。分析結果および評価結果を表2に示す。

次いで、得られたアイオノマー樹脂組成物を210℃で溶融混練し、その溶融混練物を210℃での加熱下、4.9 MPa (50 kgf/cm²)の圧力にて5分間圧縮成形し、厚さ0.8 mmの樹脂シートを得た。得られた樹脂シートの両面に出力0.31 kW、送り速度7.9 m/sにてコロナ処理を行い、樹脂シートの両面の接触角を測定したところ、それらの接触角は同一であった。その接触角を表2に示す。

続いて、得られた樹脂シートを用いて合わせガラスを作製し、評価した。その評価結果を表2に示す。

[0140] [実施例2]

EMMA 2に代えてEMMA 3を用い、塩酸(20質量%) 83質量部に代えて硝酸(30質量%) 95質量部を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を34℃から37℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂シートを作製し、送り速度を2.6 m/sに変更したこと以外は実施例1と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例1と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表2に示す。

[0141] [実施例3]

EMMA 2に代えてEMMA 3を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を34℃から40℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂シートを作製し、送り速度を1.3 m/sに変更したこと以外は実施例1と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた

樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0142] [実施例 4]

EMMA 2 に代えて EEA 1 を用い、塩酸（20 質量%）83 質量部に代えて硫酸（30 質量%）147 質量部を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34℃から 40℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製し、送り速度を 2.6 m/s に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0143] [実施例 5]

EMMA 2 に代えて EMMA 1 を用い、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（20 質量%）および塩酸（20 質量%）の量を 80 質量部および 66 質量部にそれぞれ変更し、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液の濃度を 10 質量%から 6 質量%に変更し、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34℃から 41℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製し、コロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0144] [実施例 6]

EMMA 2 に代えて EMMA 3 を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34℃から 41℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして

、樹脂シートを作製し、送り速度を 1.3 m/s に変更したこと以外は実施例1と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例1と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表2に示す。

[0145] [実施例7]

EMMA2に代えてEMMA3を用い、塩酸（20質量%）83質量部に代えて硫酸（30質量%）147質量部を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34°C から 41°C に変更したこと以外は実施例1と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂シートを作製し、送り速度を 1.3 m/s に変更し、処理回数を2回に変更したこと以外は実施例1と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例1と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表2に示す。

[0146] [比較例1]

EMMA2に代えてEMMA1を用い、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（20質量%）および塩酸（20質量%）の量を80質量部および66質量部にそれぞれ変更したこと以外は実施例1と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂シートを作製し、コロナ処理を行わずに接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例1と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表2に示す。

[0147] [比較例2]

EMMA2に代えてEMMA3を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34°C から 37°C に変更したこと以外は実施例1と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。

得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製し、コロナ処理を行わずに接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0148] [比較例 3]

EMMA 2 に代えて EMMA 4 を用い、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（20 質量%）および塩酸（20 質量%）の量を 72 質量部および 59 質量部にそれぞれ変更し、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34℃から 40℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製し、コロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0149] [比較例 4]

EMMA 2 に代えて EMMA 3 を用い、塩酸（20 質量%）83 質量部に代えて硝酸（30 質量%）95 質量部を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34℃から 40℃に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製した。送り速度を 1.3 m/s に変更し、処理回数を 10 回に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0150] [比較例 5]

EMMA 2 に代えて EMMA 1 を用い、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（20 質量%）および塩酸（20 質量%）の量を 80 質量部および 66 質

量部にそれぞれ変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製した。送り速度を 1.3 m/s に変更し、処理回数を 5 回に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0151] [比較例 6]

EMMA 2 に代えて EMMA 3 を用い、塩酸 (20 質量%) 83 質量部に代えて硫酸 (30 質量%) 147 質量部を用い、粗アイオノマー樹脂を含む希釈溶液およびメタノールの温度を 34℃ から 43℃ に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製した。送り速度を 1.3 m/s に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。

[0152] [比較例 7]

EMMA 2 に代えて EMMA 3 を用い、塩酸 (20 質量%) 83 質量部に代えて硝酸 (30 質量%) 95 質量部を用い、水/メタノール (50/50 質量%) の混合溶媒による粒状物の洗浄を 6 回行ったこと以外は実施例 1 と同様にして、アイオノマー樹脂組成物を得、分析および評価を行った。得られたアイオノマー樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂シートを作製した。送り速度を 2.6 m/s に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてコロナ処理を行い、接触角を測定した。さらに、得られた樹脂シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、合わせガラスを作製し、評価した。それらの結果を表 2 に示す。なお、表 2 中の「N. D.」は検出されなかったことを意味しており、塩の含有量は 1 mg/kg より小さか

った。

[0153] [表2]

表 2

	原料樹脂	アクリル樹脂組成物								シート厚さ	照射量	30分処理量	特性または評価結果																
		アクリル樹脂中の単量体単位 各単位の含有量(合計含有量)					塩						流動性 MFR	耐熱 分解性 Td1	接触角 度	着色度 YI	透明性		圧縮剪断 強度										
		A	B	D	A+B	A+B+D	種類	含有量	吸水係数 [*]								徐冷係数 [*]	スラ [*] 面	エ [*] 面										
		モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	—	mg/kg												mm	J/cm ²	g/10分	℃	度	—	%	%	MPa	MPa
		モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	—	mg/kg												mm	J/cm ²	g/10分	℃	度	—	%	%	MPa	MPa
実施例1	EMMA2	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	10	0.8	1	0.1	370	71	0.4	1.1	2.0	36	33											
実施例2	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaNO ₃	40	0.8	3	1.7	375	70	0.3	2.0	1.2	35	32											
実施例3	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	83	0.8	6	1.6	381	68	0.4	2.0	1.0	37	34											
実施例4	EEA1	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	Na ₂ SO ₄	281	0.8	3	0.1	360	69	0.4	1.3	1.3	33	31											
実施例5	EMMA1	5.0	1.3	0.2	6.3	6.5	NaCl	100	0.8	1	0.4	385	63	0.3	1.6	4.8	30	28											
実施例6	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	346	0.8	6	1.6	389	68	0.5	4.8	1.5	37	33											
実施例7	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	Na ₂ SO ₄	372	0.8	12	1.6	391	67	0.5	3.5	1.7	34	31											
比較例1	EMMA1	5.0	1.3	0.2	6.3	6.5	NaCl	30	0.8	—	0.4	378	80	0.3	1.5	4.2	26	23											
比較例2	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaCl	50	0.8	—	1.5	380	82	0.4	1.2	1.3	28	24											
比較例3	EMMA4	4.5	1.3	0.1	5.8	5.9	NaCl	80	0.8	1	0.1	382	61	0.2	2.5	7.5	27	23											
比較例4	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaNO ₃	120	0.8	60	1.6	380	56	0.4	3.0	1.2	29	24											
比較例5	EMMA1	5.0	1.3	0.2	6.3	6.5	NaCl	20	0.8	30	0.3	375	58	0.4	1.3	4.6	28	24											
比較例6	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	Na ₂ SO ₄	850	0.8	6	1.5	390	65	0.4	38	1.5	35	32											
比較例7	EMMA3	6.7	1.7	0.1	8.4	8.5	NaNO ₃	N.D.	0.8	3	1.7	327	65	0.9	1.2	2.8	29	24											

[0154] 表2に示されているように、実施例1～7で得られた樹脂シートは、ガラスに対する優れた接着性に加えて、優れた透明性を有することが確認された。また、ガラスに対する接着性については、スズ面に対する接着性だけでなくエア面に対する接着性も優れていることが確認された。

これに対して、比較例1～5で得られた樹脂シートは、ガラスに対する接着性、特にエア面に対する接着性に劣っており、比較例3で得られた樹脂シートは、徐冷時の透明性にも劣っていた。比較例6で得られた樹脂シートは、吸水時の透明性に劣っていた。比較例7で得られた樹脂シートは、耐熱分解性に劣っており、また、接触角が本発明における特定の範囲を充足するにもかかわらず、ガラスに対する接着性、特にエア面に対する接着性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0155] 本発明の樹脂シートは、高い透明性およびガラスとの優れた接着性という特性を有するため、合わせガラス中間膜として、例えば、建築・構造用途（例えば、ファサード、外壁若しくは屋根のためのラミネート、パネル、ドア、窓、壁、屋根、サンルーフ、遮音壁、表示窓、バルコニー、手摺壁等の建材、会議室の仕切りガラス部材、ソーラーパネル等）の合わせガラスの中間

膜として、または乗物用途の合わせガラス（例えば、自動車用フロントガラス、自動車用サイドガラス、自動車用サンルーフ、自動車用リアガラス、ヘッドアップディスプレイ用ガラス等）の中間膜として、好適に使用できる。また、本発明の合わせガラスは、建築・構造用途または乗物用途の合わせガラスとして、好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層を1層以上有する樹脂シートであって、
- 前記アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層は、前記樹脂シートの少なくとも一方の表面を形成しており、
- 前記表面の、J I S K 6 7 6 8に準拠して測定された接触角は60～75度であり、
- 前記アイオノマー樹脂組成物は、(メタ)アクリル酸単位(A)、(メタ)アクリル酸中和物単位(B)、およびエチレン単位(C)を含むアイオノマー樹脂、ならびに強酸および強塩基からなる塩を含んでなり、
- 前記単位(A)および前記単位(B)の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6～10モル%であり、
- 前記塩の含有量は、前記アイオノマー樹脂組成物の総質量を基準として1～400mg/kgである、樹脂シート。
- [請求項2] 前記アイオノマー樹脂組成物を含んでなる層は、前記樹脂シートの両方の表面を形成しており、
- 前記両方の表面の、J I S K 6 7 6 8に準拠して測定された接触角は60～75度である、
- 請求項1に記載の樹脂シート。
- [請求項3] 前記アイオノマー樹脂はさらに(メタ)アクリル酸エステル単位(D)を含み、前記単位(A)、前記単位(B)および前記単位(D)の合計含有量は、前記アイオノマー樹脂を構成する全単量体単位を基準として6～10モル%である、請求項1または2に記載の樹脂シート。
- [請求項4] 前記塩は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の金属塩である、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂シート。

- [請求項5] 前記塩は、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種のカチオンと、ハロゲンイオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンとからなる塩である、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂シート。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の樹脂シートからなる合わせガラス中間膜。
- [請求項7] 2つのガラス板と、該2つのガラス板の間に配置された請求項6に記載の合わせガラス中間膜とを有する、合わせガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 5/18*(2006.01)i; *B32B 17/10*(2006.01)i; *C03C 27/12*(2006.01)i; *C08L 23/26*(2006.01)i

FI: C08J5/18 CES; B32B17/10; C03C27/12 F; C03C27/12 Z; C08L23/26

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)

C08J5/18; B32B17/10; C03C27/12; C08L23/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/241515 A1 (KURARAY CO., LTD.) 03 December 2020 (2020-12-03) whole document	1-7
A	WO 2020/189335 A1 (DOW-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.) 24 September 2020 (2020-09-24) whole document	1-7
A	WO 2012/105150 A1 (KUREHA CORP.) 09 August 2012 (2012-08-09) whole document	1-7
A	JP 2011-507278 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 03 March 2011 (2011-03-03) whole document	1-7
P, A	WO 2021/124950 A1 (KURARAY CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) whole document	1-7
P, A	WO 2021/124951 A1 (KURARAY CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) whole document	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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 application or patent 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

03 August 2022

Date of mailing of the international search report

16 August 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024892**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2022/113906 A1 (KURARAY CO., LTD.) 02 June 2022 (2022-06-02) whole document	1-7
P, A	WO 2022/071065 A1 (KURARAY CO., LTD.) 07 April 2022 (2022-04-07) whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/024892

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/241515	A1	03 December 2020	CN	113874205	A	
				TW	202110904	A	
WO	2020/189335	A1	24 September 2020	CN	113597415	A	
				KR	10-2021-0138704	A	
				TW	202045608	A	
WO	2012/105150	A1	09 August 2012	(Family: none)			
JP	2011-507278	A	03 March 2011	US	2009/0151772	A1	
				WO	2009/079322	A2	
				EP	2217441	A2	
				CN	101952975	A	
				ES	2778450	T	
WO	2021/124950	A1	24 June 2021	(Family: none)			
WO	2021/124951	A1	24 June 2021	JP	6913264	B1	
				KR	10-2021-0127783	A	
WO	2022/113906	A1	02 June 2022	(Family: none)			
WO	2022/071065	A1	07 April 2022	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; B32B 17/10(2006.01)i; C03C 27/12(2006.01)i; C08L 23/26(2006.01)i FI: C08J5/18 CES; B32B17/10; C03C27/12 F; C03C27/12 Z; C08L23/26										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J5/18; B32B17/10; C03C27/12; C08L23/26										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	WO 2020/241515 A1（株式会社クラレ）03.12.2020（2020-12-03） 文献全体	1-7								
A	WO 2020/189335 A1（三井・ダウポリケミカル株式会社）24.09.2020（2020-09-24） 文献全体	1-7								
A	WO 2012/105150 A1（株式会社クレハ）09.08.2012（2012-08-09） 文献全体	1-7								
A	JP 2011-507278 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 03.03.2011（2011-03-03） 文献全体	1-7								
P, A	WO 2021/124950 A1（株式会社クラレ）24.06.2021（2021-06-24） 文献全体	1-7								
P, A	WO 2021/124951 A1（株式会社クラレ）24.06.2021（2021-06-24） 文献全体	1-7								
P, A	WO 2022/113906 A1（株式会社クラレ）02.06.2022（2022-06-02） 文献全体	1-7								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 03.08.2022		国際調査報告の発送日 16.08.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大村 博一 4F 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430								

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	W0 2022/071065 A1 (株式会社クラレ) 07.04.2022 (2022 - 04 - 07) 文献全体	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/024892

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/241515	A1	03.12.2020	CN	113874205	A	
				TW	202110904	A	
WO	2020/189335	A1	24.09.2020	CN	113597415	A	
				KR	10-2021-0138704	A	
				TW	202045608	A	
WO	2012/105150	A1	09.08.2012	(ファミリーなし)			
JP	2011-507278	A	03.03.2011	US	2009/0151772	A1	
				WO	2009/079322	A2	
				EP	2217441	A2	
				CN	101952975	A	
				ES	2778450	T	
WO	2021/124950	A1	24.06.2021	(ファミリーなし)			
WO	2021/124951	A1	24.06.2021	JP	6913264	B1	
				KR	10-2021-0127783	A	
WO	2022/113906	A1	02.06.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/071065	A1	07.04.2022	(ファミリーなし)			