

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4477229号  
(P4477229)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日(2010.3.19)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 17/10 (2006.01)

B 6 0 J 1/00 (2006.01)

C 0 3 C 27/12 (2006.01)

C 0 8 K 5/098 (2006.01)

C 0 8 K 5/54 (2006.01)

B 3 2 B 17/10

B 6 0 J 1/00

C 0 3 C 27/12

C 0 8 K 5/098

C 0 8 K 5/54

H

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-534398 (P2000-534398)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成10年3月4日(1998.3.4)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2002-505210 (P2002-505210A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成14年2月19日(2002.2.19)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/004246		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W01999/044820		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成11年9月10日(1999.9.10)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成17年3月4日(2005.3.4)		7
前置審査		(74) 復代理人	100103458
			弁理士 田村 正
		(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐層剥離性積層ガラス構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1層のガラスと可塑化ポリビニルブチラルのシートとを含む積層体であって、前記ポリビニルブチラルは、前記ガラスの層と前記ポリビニルブチラルのシートとの間に予め選択された接着レベルを提供するための接着制御剤と、加水分解された、有機物で変性されたシランカップリング剤、およびフッ素含有界面活性剤よりなる群から選択される表面エネルギー改変剤とをその中に含有し、前記表面エネルギー改変剤は、前記ガラスの層と前記ポリビニルブチラルのシートと間の予め選択された接着レベルを実質的に変化させることなしに0.035～0.052 J/m<sup>2</sup> (35～52 dyne/cm)の全表面エネルギーを有する前記ポリビニルブチラルのシートを提供するのに十分な量で存在することを特徴とする積層体。

【請求項 2】

ガラス/接着剤積層構造体に耐層剥離性を付与する方法であって、層剥離が接着剤中に分散された空気存在により起こり、前記積層体は少なくとも1層のガラスと可塑化ポリビニルブチラル接着剤のシートとから構成され、前記ガラスと前記シートとの間に予め選択された接着レベルを提供する接着制御剤を含有する可塑化ポリビニルブチラルのバルク組成物を調製する工程と、前記組成物中に表面エネルギー改変剤を含有させる工程であって、前記表面エネルギー改変剤が、加水分解された、有機物で変性されたシランカップリング剤、およびフッ素含有界面活性剤よりなる群から選択され、表面エネルギー改変剤の量が0.035～0.052 J/m<sup>2</sup> (35～52 dyne/cm)の全表面エネルギー

ギーを有する可塑化ポリビニルブチラルの接着シートを提供するように選ばれる工程と、前記シートをガラスプレートに接着することにより積層構造体を形成する工程と、前記構造体を脱気する工程と、これに熱および圧力をかけることにより前記シートと前記ガラスプレートを封止する工程とを含むことを特徴とする方法。

【請求項 3】

前記予め選択された接着レベルが  $10 \text{ MPa} \sim 27 \text{ MPa}$  ( $1000$  から  $2700 \text{ N/cm}^2$ ) であることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記予め選択された接着レベルが  $10 \text{ MPa} \sim 27 \text{ MPa}$  ( $1000$  から  $2700 \text{ N/cm}^2$ ) であることを特徴とする請求項 1 記載の積層体。

10

【請求項 5】

ASTM D - 1003 に従って測定された前記積層体の曇り率が  $0.35\%$  以下であることを特徴とする請求項 4 記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

積層体製造業者は、積層ガラス構造体における視覚的欠陥を低減または除去する試みを常に行っている。いくつかの欠陥はガラスの品質が直接の原因となり得るが、多くは積層工程、さらに具体的には一般的に使用されるポリビニルブチラル (PVB) 中間層に関連すると考えられる。欠陥は、気泡または細長い虫食い状もしくは樹枝状の形状の空気のポケットのように見える。細長い虫食い状または樹枝状の欠陥は、しばしば層剥離と呼ばれる。幾つかの欠陥はオートクレーブ処理直後に目に見えるものであるが、その他は積層後数時間または数日かけて成長する。真空を用いて脱気を行う層体製造業者は、暖かい気候においてより高い欠陥率を経験する傾向がある。

20

【0002】

従来から、層剥離はガラスと PVB 中間層との間の接着結合不良の結果と見られている。すなわち接着力が、ガラス内での不整合ならびに間隙やゆがみによる応力に耐えられない。積層体の縁部近くの欠陥に対しては、環境から PVB が水分を吸収し、それが接着レベルを低下させて欠陥形成を招くと、一般に説明されている。それ故、暖かく湿潤な季節の間には、水分が高比率で吸収され、したがってより多くの欠陥を引き起こすと理論的に説明される。

30

【0003】

積層業界では、間隙やゆがみが欠陥を引き起こすとの一般的合意がある。事実、高さ約  $0.1 \text{ mm}$  で  $5 \text{ cm}$  の距離におよぶ間隙は、欠陥を引き起こす疑いがある。 $0.1 \text{ mm}$  の間隙またはひずみを生ずるのに必要な負荷を力学的に計算することができ、それは驚くほど低く、厚さ  $2.1 \text{ mm}$  のガラスで  $1.0 \text{ N/cm}$  である。このため、接着力では多くの欠陥形成を説明することはできない。

【0004】

接着レベルが欠陥の主たる原因ならば、接着レベルを高くするほど、より強い応力に耐えることができ、したがって、欠陥を引き起こさずに、より大きな間隙やひずみが許容されるはずである。しかしながら本発明者等の知見は、そうでないことを示している。

40

【0005】

水分吸収に関しては、接着中間層は平衡に至るまで環境から水分を吸収する。その平衡レベルは相対湿度に依存し、異種の中間層では異なる可能性がある。水分吸収の機構は拡散であり、これは拡散媒の濃度が、相界面で (すなわち積層体の縁部で) 最も高いことを意味する。相対湿度  $95\%$ 、 $40$  に 1 週間曝露された PVB 積層体の典型的な水分プロファイルは、縁部から  $3 \sim 4 \text{ mm}$  以内の中間層でだけ含水率は  $1.5\%$  より高く、縁部から約  $8 \text{ mm}$  では含水率はほとんど変化しないことを示す。観察される大半の欠陥は、縁部から約  $3 \sim 12 \text{ mm}$  離れた所で発生し、一部は僅かに内側に広がる。水分レベルが最も高く、接着レベルが最も低いと予想される、縁部に開口している欠陥はほとんどない。

50

## 【0006】

PVB中間層の接着力を調節して、高湿度下で積層した場合でも、最終的接着力が自動車のフロントガラスでの使用に適するようにすることが可能である。しかしながら、このようにして製造された積層体は、高い周囲温度下で運転されるか、またはそうした周囲温度に曝露される自動車に装着された場合、不具合を生じる。PVB中間層を積層前に50%より高い相対湿度で平衡させた積層体では、100未満の温度で気泡が容易に形成される。こうした積層体は、国内および国際規格（例えばANSI Z26、JIS R-3212、EC R-43その他）で要求されるベーク試験または沸騰試験にほとんどパスしそうもない。

## 【0007】

水分侵入が多く欠陥の説明とならない別の理由は、高水分がない状態でさえ、30での接着力が、室温での接着力の数分の一にすぎないことである。それ故、室温でのガラスと接着中間層間の接着力を高めても、高温下で生じる傾向のある欠陥を除去する助けにはならない。さらに、パンメル試験のような室温より十分に低い温度で実施される試験データと層剥離との相関関係は、すくなくとも疑問の余地がある。

## 【0008】

本発明者等は、空気存在が積層ガラスにおける欠陥形成において最も重要な役割を果たしていることを見出した。欠陥をさけるために、オートクレーブ処理の前に、脱気および縁部の封止を、予備プレス段階の積層体でできるだけ完全に行わなければならない。しかし、脱気のみを最適化しても、層剥離問題が完全に解決されるとは思われない。

## 【0009】

層剥離問題を解決しようとする典型的なアプローチは、シートとガラス板の間の接着結合力を増大させるために、接着シートに種々の添加剤を含めるものであった。このようなアプローチは、接着レベルを変化させ、ある程度層剥離を減少させるのに有効であったが、接着力を増大させると、積層製品を自動車や他の窓割り用途に望ましいものにする微妙な特性のバランスが覆される。接着レベルが高すぎると、積層体がモノリシックになり、衝撃が吸収できなくなる可能性があるか、または、接着力が低すぎると、衝撃時に構造体からガラスの破片が飛散してしまうことは周知である。どちらの場合にも、接着レベルの変化により、積層体は許容しがたいものになる。

## 【0010】

したがって本発明の目的は、積層構造体の接着レベルまたは他の重要な特性を不利な方向に変化させることなく、耐層剥離性の付与により、好ましくない虫食い状、樹枝状の層剥離のない積層構造体を提供することである。

## 【0011】

（発明の概要）

本発明によれば、少なくとも1層のガラスと可塑化PVBのシートとを含むガラス/接着シートの積層構造体を提供するものであり、前記PVBには、前記ガラスの層と前記PVBのシートとの間に、自動車のフロントガラス、サイドウィンドウおよび車体ガラスとして使用するのに適した、予め選択された接着レベルを提供するための接着制御剤がその中に混合されており、前記PVBはまた、前記ポリマーのバルク中に表面エネルギー改変剤を、前記ポリビニルブチラル中間層のシートが約52 dyne/cm未満の全表面エネルギーを有するような量で含んでいる。

## 【0012】

このたび、PVB積層構造体の樹枝状または虫食い状層剥離が、オートクレーブ処理の間に空気がPVB中間層内に分散、封入または溶解することにより起こることが見出された。溶解した空気は、PVB中での平衡溶解量を超える場合、溶液から出てきて、欠陥を形成させる。これらの層剥離は始めはごく小さな気泡として現れ、それが成長または合一してより大きな気泡を形成し、最終的には虫食い状または樹枝状の層剥離を形成する。PVB内での空気気泡の形成および安定性は、2つの不混和相からなる他の系と同様に、熱力学的状態に依存し、その主な駆動力は前記2つの相間の単位体積あたりの総境界面積を減

10

20

30

40

50

らすことである。これが、小さな気泡が合体して、より大きな体積であるが、より小さな総境界面積からなる１つの気泡を形成する理由である。添加剤の空気を分散状態に保つ能力は、主に、ＰＶＢの表面張力を低下させることにおけるその有効性に依存する。

#### 【００１３】

本発明によれば、空気を分散状態に保ち、微細な気泡が合一して層剥離に成長するのを防ぐことによって、層剥離をなくすか、またはこれを大幅に減少させる。これはＰＶＢシートのバルクの表面エネルギーを制御することにより達成される。一般に、その表面エネルギーは約  $52 \text{ dyne/cm}$  未満とすべきである。積層体が自動車のフロントガラスおよび他の自動車用途に使用できるように、ガラスとＰＶＢ中間層との間の接着レベルまたはコンプライアンス、剛性、エネルギー吸収特性のようなＰＶＢ中間層の諸特性のバランスを実質的に変化させることなく非溶解空気および揮発性物質を安定化するには、約  $35$  から  $50 \text{ dyne/cm}$  の範囲の表面エネルギーが有効である。

#### 【００１４】

( 詳細な説明 )

可塑化ＰＶＢシート材は、当該技術分野で周知の方法で調製される。可塑化ＰＶＢの好ましい調製方法は、フィリップス ( Philips ) の米国特許第  $4,276,351$  号に開示されている。これを、引用により本明細書に組み入れる。広範囲の接着制御剤が、ポリビニルブチラルのシート材と共に使用できる。本発明において、ＰＶＢシートは、トリエチレングリコールジ -  $n$  - ヘプタノエートまたはエステル類およびテトラエチレングリコールジ -  $n$  - ヘプタノエートからなる群から選ばれた相容可能な量のエステルで、またはトリエチレングリコールジ -  $2$  - エチルブチレートおよびトリエチレングリコールジ -  $2$  - ヘキサノエートのような相容可能な量の同様の分岐または非分岐のグリコールジエステルで可塑化され、接着制御剤として、アルカリまたはアルカリ土類金属カルボン酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩等のようなものを含んでいる。そのようなシート材の調製方法は、モイニハン ( Moynihan ) の米国特許第  $4,292,372$  号に開示されている。これを、引用により本明細書に組み入れる。他の適切な接着制御剤には、酢酸カリウム、ギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、ネオデカン酸マグネシウム、種々の有機酸の亜鉛およびカルシウム塩が含まれる。

#### 【００１５】

本発明には、ポリオキシアルキレンで変性されたシリコーン、さらに具体的にはオーエスアイスペシャリティ社 ( OSi Specialities Inc. ) から商標シルウェット ( Silwet ) ( 登録商標 ) で市販されているポリオキシエチレン変性シリコーンオイル、ポリオキシプロピレン変性シリコーンオイル、およびダウコーニング ( Dow Corning ) 、東レ - ダウコーニング ( Toray-DowCorning ) から市販されている種々のシリコーン界面活性剤のような有機物で変性されたシリコーン、 - グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 $3,4$  - エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランのような種々の有機物で変性されたシラン、フルオロ界面活性剤、ドデシル硫酸ナトリウム、ネオデカン酸マグネシウム、ネオデカン酸カルシウムまたは亜鉛、 $2$  - エチルヘキサン酸マグネシウムなどのような少なくとも炭素原子数  $4$  の中鎖から長鎖の分岐または非分岐のカルボン酸の塩など種々の表面エネルギー改変剤を使用することができる。本発明の実施例においては、非ブチラル化ビニルアルコール基が公称  $23$  重量 % である乾燥ＰＶＢフレック  $100$  部を、可塑化剤であるテトラエチレングリコールジ -  $n$  - ヘプタノエート、および可塑化剤中に前混合された光安定化剤 ( チヌビン -  $P$  ) ( Tinuvin- $P$  ) および抗酸化剤の  $35 \sim 40$  部と混合する。押出機から排出される溶融物は約  $215$  である。次に溶融物をギャポンプを通過させて、異物除去のためカートリッジ型の溶融フィルタに通し、スリットダイから押出して、公称厚  $0.76 \text{ mm}$  のシート材を形成する。押出し機 - ギャポンプ - 溶融フィルタ - スリットダイのアセンブリ内での約  $215$  の溶融物の全滞留時間は、約  $20$  分である。表面エネルギー改変剤や接着制御添加剤のような他の添加物は、押出し機に入る直前に、副流として主流の可塑剤に添加される。特に、接着制御添加物は、表面エネルギー改変剤の副流に水性副流として添加される。この２つの副流が出会い、 $1$  分まで共に留まり、この後、

10

20

30

40

50

主流の可塑剤の流れに入る。副流が混合されるパイプ区間の温度は、このパイプのすぐ下流にある押出機からの熱のため約 52 である。シランを水と混合する場合、シランは、これらの条件下では、すぐに加水分解を受ける。シランを表面エネルギー改変剤として使用する場合、本発明で加水分解されたシランを使用することが必須である。これは、これらが自動車のフロントガラスの使用に望ましくないレベルにまで接着力を増加させる傾向がなく、かつこれらが維持される操作の間、押出圧の持続的な増大をもたらさないからである。改変剤は、通常、それを PVB 樹脂と混合することにより取り込まれる。PVB の全バルク表面エネルギーが約 52 dyne/cm 未満となるのに十分な量を添加する。

【0016】

表面エネルギー改変剤および接着制御剤に加えて、表面エネルギー改変剤および接着制御剤の機能に悪影響を与えない、抗酸化剤、着色剤、紫外線吸収剤のような通常のアジュバンドを PVB 組成物中に含めてもよい。

【0017】

当技術分野では、積層構造体の製作は周知である。また積層構造体の表面間から空気のほとんどを効果的に除去するために PVB シート材の表面を粗くしておくことも公知である。これは、PVB シートの押出し中に、エンボス加工またはメルトフラクチャによって機械的に行うことができる。表面粗さの保持は、積層体調製中に封入された空気の効果的な脱気を容易にするために不可欠である。表面粗さ  $R_z$  は、国際標準化機構 (International Organization for Standardization) の ISO-R 468 に従って 10 ポイント平均粗さ (10-point average roughness) により、ミクロン単位で示す。約 0.76 mm より厚いシート材では、空気の封入を防ぐのに、60 ミクロンまでの  $R_z$  で充分である。間への挟み込みがないか、または抗ブロッキング剤なしに、シート材をロールに巻く場合、ブロッキングを防止するために最低約 20 ミクロンの  $R_z$  が必要である。熱可塑性樹脂シート材の表面粗さと、表面粗さの特徴付けおよび定量化の方法は、ANSI/ASME B46.1 (1995) に記載されている。空気と PVB のような 2 つの非相溶性の相の間の境界領域を、「界面」と呼んでいる。肉眼スケールでは、界面は、一方のバルク相から他方のバルク相への化学的および物理的特性の急激な変移を表している。顕微鏡スケールでは、この変移はほんの数個の分子サイズでの距離にわたって起こる。ここで、PVB/ガラス積層体中での気泡および層剥離に関して、慣習に従い、一相は空気なので、「表面」という語を用いる。具体的には、PVB の「表面エネルギー」は、任意の PVB/空気界面 (そのような界面はどこにでも、すなわち積層体中の気泡または層剥離の境界、または PVB シート材とその周囲との界面に存在する。) での PVB の「界面エネルギー」と同義である。積層体中に欠陥を形成させる空気は PVB のバルク全体に溶解または分散しているので、バルク中の PVB の表面エネルギーが欠陥の形成を制御する。後述するように、測定が不可能なバルク中ではなく、空気との外側境界で PVB の表面エネルギーを測定する。PVB 中に溶解または分散した空気は、その平衡溶解度を越えると、小さな孔を形成する核となる。存在する空気の量に依存して、これらの微細な欠陥が成長して気泡を形成する可能性がある。球状気泡の成長は、気泡の内部と外部の圧力差  $P$ 、周囲の PVB の表面エネルギー および気泡の半径  $r$  により制御される。これはラプラス式 (Laplace equation) で記述される。

【0018】

$$P = 2 \gamma / r \quad (\text{式 1})$$

【0019】

気泡内部の圧力は、PVB 内に分散または溶解した空気により生じ、これは外部より常に高い。気泡外部の圧力は、ポリマーの重量および周囲からポリマー表面にかかる圧力である。周囲条件の PVB で、これは大気圧であるか、または、本明細書で後述する過酷 (torque) 試験中では 10 パールである。気泡の内部圧力は、外部圧力、PVB の粘弾性特性および気泡の周囲に作用する界面力によって均衡がとられる。PVB の表面張力を低下させる適当な添加剤の導入により、より大きな気泡および層剥離をもたらす駆動力である  $P$  を最小限に抑える。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

P は、気泡の半径に反比例し、その結果、小さな気泡内の圧力は大きな気泡内より大きくなる。半径  $r_1 > r_2$  の 2 つの気泡間の圧力差は次のようになる。

## 【 0 0 2 1 】

$$P = 2 \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (\text{式 2})$$

## 【 0 0 2 2 】

この系の傾向は、気泡を分離している層状膜を破壊するか、または空気が小さな気泡から大きな気泡へ拡散することにより、これらの圧力を等しくすることである。この系のポテンシャルエネルギーを減少させるこれら 2 つの機構によって、小さな気泡の成長または合一により、虫食い状または樹脂状欠陥の形成がもたらされる。

10

## 【 0 0 2 3 】

気泡の周囲の層状膜の両側の P は、PVB の表面張力に比例する（式 1 および式 2）。適切な添加剤の使用により、PVB の表面張力を低下させることができ、その結果 P が減少し、気泡が安定化され、気泡が成長または合一して虫食い状または樹枝状欠陥を形成することが防止される。

## 【 0 0 2 4 】

表面エネルギーは当技術分野で公知の接触角法によって求められ、ここに要約する。この測定には、PVB シート材の平滑表面を用意しなければならない。PVB シート材の表面パターンは、マイラー（Mylar）（登録商標）ポリエステル膜（E. I. du Pont de Nemours & Co の商標）の間でオートクレーブ処理することにより平滑化する。マイラー（Mylar）（登録商標）を剥がした後、レイム - ハート接触角ゴニオメータ（レイム - ハート社、マウンテンレイク、ニュージャージー州）を使って PVB 上の水およびヨウ化メチレンの前進および後退接触角を測定する。PVB の表面エネルギーを、下記に記載した調和平均法を使って、平均前進接触角から計算した。

20

## 【 0 0 2 5 】

接触角測定用 PVB 中間層の調製

表面エネルギー測定のためには PVB 中間層の表面の凹凸を除かなければならない。PVB 中間層を、相対湿度 23 % で、水分量 0.5 % にコンディショニングした。その後、それを、添加剤を含まないマイラー（Mylar）（登録商標）ポリエステルフィルムとこのマイラー（Mylar）（登録商標）に接触している 2 枚のガラス片の間に置いた。「添加剤を含まない」とは、被覆などを施していない場合のフィルムの表面を意味する。PVB / マイラー（Mylar）（登録商標） / ガラスのアセンブリを、2 つのロール間で 20 psi（1.4 パール）および室温でプレスし、オープン中 90 で 30 分加熱し、40 psi（2.7 パール）で熱間ロールプレスする。次にそれをポリエチレン袋に真空袋詰めし、135 および 225 psi（15.3 パール）で 9 分間オートクレーブ処理する。冷却後、接触角測定の直前にマイラー（Mylar）（登録商標）を剥がす。固体表面に接触している液滴は、接触角を示す。固体上で液体前面を前進させることにより形成される接触角を前進接触角と呼び、液体前面を後退させることにより形成される接触角を後退接触角と呼ぶ。固体に接触する滴から液体を添加したり、または戻したりしながら、前進および後退の接触角を測定する。準安定状態にある系では、前進接触角の方が後退接触角より通常は大きい。前進接触角と後退接触角の差を、接触角ヒステリシスと呼び、これは固体表面の不均質性および粗さを反映する。完全に平滑で化学的に均質な表面は、ゼロの接触角ヒステリシスを示す。レイム - ハート接触角ゴニオメータおよび液滴の体積を制御するための精密マイクロシリンジを用いて、水およびヨウ化メチレンの前進および後退の接触角を、約 1 インチ × 3 インチ（25 mm × 76 mm）の PVB の平滑な片上の異なる 3 カ所で測定した。PVB シートの表面エネルギーを、平均調和法を用いて平均前進接触角から計算した。

30

40

## 【 0 0 2 6 】

調和平均法

物質を結合または反発させる力は分散および極性として記述することができる。分散力は

50

ロンドン力によるものであり、極性は双極子 - 双極子相互作用、双極子誘導および水素結合による。表面上でのヨウ化メチレンのような分散性液体の接触角は、表面の分散性成分を反映する。同様に、表面上での水のような極性液体の接触角は、表面の極性成分を反映する。これらの力の総和が全表面張力に等しい。

【 0 0 2 7 】

調和平均法では、固体の表面張力 の極性成分および分散成分を計算する。2つの被験液体の接触角、ヤング式 (Young's equation) および調和平均の関係から、次式が得られる。

【 0 0 2 8 】

【数 1】

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_1 = 4 \left( \frac{\gamma_1^d \gamma_s^d}{\gamma_1^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_s^p}{\gamma_1^p + \gamma_s^p} \right) \quad (\text{式3})$$

【 0 0 2 9 】

【数 2】

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_2 = 4 \left( \frac{\gamma_2^d \gamma_s^d}{\gamma_2^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_2^p \gamma_s^p}{\gamma_2^p + \gamma_s^p} \right) \quad (\text{式4})$$

【 0 0 3 0 】

式中  $\gamma = \gamma^p + \gamma^d$  である。上付き添え字 p および d は、極性および分散性の表面張力を示す。下付き添え字 1 および 2 は、被験液体を示す。被験液体の  $\gamma_1^d$  および  $\gamma_1^p$  ( $j = 1$  および 2) が既知ならば、接触角  $\theta_1$  および  $\theta_2$  から 2 つの 2 次方程式を同時に解くことにより、固体表面張力の分散性成分  $\gamma_s^d$  および極性成分  $\gamma_s^p$  を求めることができる。水およびヨウ化メチレンは、2 つの好都合な被験液体であり、それらの  $\gamma^d$  および  $\gamma^p$  を表 1 に示す。2 つの数学的には正しい根拠 (しかし、一方だけが物理的に意味がある。) を式 3 および 4 を同時に解くことで計算する。計算は、「Polymer Interface and Adhesion」Marecel Dekker、Inc、New York、NY (1982) の 613 ~ 618 ページに S. Wu が記載している FORTRAN コンピュータプログラムによって行う。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

表 1：接触角から固体ポリマーの表面エネルギーを計算するのに用いる水およびヨウ

化メチレンの表面エネルギー

液体	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
水	72.8	22.1	50.7
ヨウ化メチレン	50.8	44.1	6.7

【 0 0 3 2 】

接着試験

積層体、すなわち PVB 中間層のガラスへの接着力は、添付図に示したジグ 10、12 を用いた圧縮せん断力試験を用いて決定される。まず積層前にポリビニルブチラール中間層を相対湿度  $23 \pm 3\%$  の環境下で  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  で一夜コンディショニングすることにより、接着力決定用の積層体を調製する。次に、添付図に従って、洗浄し脱ミネラル水ですすいだサイズ 12 インチ  $\times$  12 インチ (305 mm  $\times$  305 mm)、公称厚さ 2.5 mm の

アニール化された2枚のフロートガラス16および20の間に中間層18を挟む。次にガラス/中間層/ガラスのアセンブリを90~100 に設定したオーブンで30分間加熱する。その後、ガラスと中間層の間のボイド空間の空気を押し出すために1組のニップロールにそれを通し、アセンブリの縁部を封止する。この段階でのそのアセンブリをプレプレスと呼ぶ。次にプレプレスを空気オートクレーブにいれ、温度を135 に上げ、圧力を200 p s i g ( 14 . 3 バール) に上げる。これらの条件を20分間維持し、その後、空気を冷却する。その間オートクレーブにはさらなる空気を加えない。20分間冷却後、オートクレーブ内の空気温度が50 よりも低くなったとき、過剰の空気圧を排気する。

#### 【0033】

上記のように調製した積層体の圧縮せん断力を、ここに詳しく記載する方法を用いて決定する。1インチ×1インチ(25mm×25mm)チップを6個積層体から切り出す。このチップを試験前に23 ±2 および相対湿度50%±1%に調節された部屋で1時間コンディショニングに供する。チップの圧縮せん断力を添付図に示したジグを用いて決定する。チップ16、18、20をジグ12の下半分の切り出し部上に置き、次に上半分の部分10をチップの上面に置く。クロスヘッドを毎分0.1インチ(毎分2.5mm)の速度で、装置の上部に接するまで下げる。クロスヘッドが下方に移動し続けるにつれ、チップの一片が他方に対して相対的に滑り始める。チップの圧縮せん断力は、接着の破壊を引き起こすのに必要なせん断応力である。この試験の精度は、1つの標準偏差が、典型的には、6つのチップの平均の結果の6%となるようなものである。このようにして接着力を試験して、圧縮せん断力が1400 p s i から4000 p s i (1000 N / c m<sup>2</sup> から2700 N / c m<sup>2</sup>) である中間層は、自動車のフロントガラスおよび自動車のサイドガラスおよびバックライトに使用するのに適すると見なされる。

#### 【0034】

##### 過酷試験

過酷試験用の積層体は、積層体サイズを150mm×300mmとした以外は、圧縮せん断力試験のものと同様の方法で調製される。積層後に、それぞれの積層体について、気泡、虫食い状または指状の層剥離のような目に見える欠陥を検査する。目に見える欠陥が積層体で見つかった場合、それを取り除き、その代りに別の積層体を過酷試験用に調製する。それぞれのPVB中間層から150mm×300mmの積層体を2個、過酷試験の目的で作成する。

#### 【0035】

目に見える何れの欠陥もない積層体を、水を満たした容器に入れる。緩く合った蓋で容器を覆い、容器を動かす間にはね散るのを避ける。蓋つきの容器全体を空気オートクレーブ内に置き、温度を140 に上げ、圧力を150 p s i g ( 10 . 2 バール) に上げる。これらの条件を4.5時間維持し、その後、理想気体の法則に従った温度の低下により圧力を低下させながら、オートクレーブ内の空気を75分間で冷却する。容器をオートクレーブから取り出し、蓋を外すと、水温がたった約60 であるにもかかわらず、水から空気が泡だっているのを見ることができる。

#### 【0036】

積層体を室温で一晩放置する。数時間であるが、しかし通常は一夜で、層剥離と一般に呼ばれる虫食い状欠陥および気泡が、いくつかの試験積層試料中に発生する。各々の試料において虫食い状層剥離が占める縁部の長さを記録する。虫食い状欠陥のある縁部の長さとは、その試料の欠陥のすべての長さの総和である。観測を記録した後、積層体を大気圧下で2時間80 のオーブンでバークして、残留空気および過酷なオートクレーブサイクルの間に吸収した可能性のある水分を溶液から追い出す。積層体を室温まで冷却後、欠陥を再度調べる。それぞれの積層体の虫食い状層剥離の長さを記録する。同じ試料における欠陥の長さの変化を、このバークステップの結果として可塑化ポリビニルブチラール中間層のバルクの表面エネルギーと関連させることができる。

#### 【0037】



### 曇り率試験

積層体を前述のように調製する。拡散光透過および全透過を、ASTM D - 1003に従って、ヘイズガードXL211曇り試験器(Hazegard XL211 Hazemeter)(BYKガードナー - USA)を用いて測定する。曇り率は、全光透過に対する拡散光透過の百分率である。曇り率が0.35%を越える積層体は、特にフロントガラスには不適と見なされる。

本発明には、以下に示す発明が包含される。

(1) 少なくとも1層のガラスと可塑化ポリビニルブチラルのシートとを含む積層体であって、前記ポリビニルブチラルは、前記ガラスの層と前記ポリビニルブチラルのシートとの間に予め選択された接着レベルを提供するための接着制御剤と、表面エネルギー改変剤とをその中に含有し、前記表面エネルギー改変剤は、前記ガラスの層と前記ポリビニルブチラルのシートと間の予め選択された接着レベルを実質的に変化させることなしに約52 dyne/cm未満の全表面エネルギーを有する前記ポリビニルブチラルのシートを提供するのに十分な量で存在することを特徴とする積層体。

(2) 前記表面エネルギー改変剤が、有機物で変性されたシリコンオイルであることを特徴とする(1)に記載の積層構造体。

(3) 前記表面エネルギー改変剤が、加水分解された、有機物で変性されたシランであることを特徴とする(1)に記載の積層構造体。

(4) 前記表面エネルギー改変剤が、フッ素含有界面活性剤であることを特徴とする(1)に記載の積層構造体。

(5) 改変剤が、中鎖から長鎖のカルボン酸の塩である。

(6) 前記全表面エネルギーが35から52 dyne/cmであることを特徴とする(1)に記載の積層構造体。

(7) 前記接着制御剤が、有機酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属または遷移金属の塩からなる群から選ばれることを特徴とする(1)に記載の積層構造体。

(8) ガラス/接着剤積層構造体に耐層剥離性を付与する方法であって、層剥離が接着剤中に分散された空気存在により起こり、前記積層体は少なくとも1層のガラスと可塑化ポリビニルブチラル接着剤のシートとから構成される方法において、前記ガラスと前記シートとの間に予め選択された接着レベルを提供する接着制御剤を含有する可塑化ポリビニルブチラルのバルク組成物を調製する工程と、前記組成物中に表面エネルギー改変剤を含有させる工程であって、表面エネルギー改変剤の量が35から52 dyne/cmの間の全表面エネルギーを有する可塑化ポリビニルブチラルの接着シートを提供するように選ばれる工程と、前記シートをガラスプレートに接着することにより積層構造体を形成する工程と、前記構造体を脱気する工程と、これに熱および圧力をかけることにより前記シートと前記ガラスプレートを封止する工程とを含むことを特徴とする方法。

(9) 前記表面エネルギー改変剤が、有機物で変性されたシリコンオイル、加水分解された、有機物で変性されたシラン、フッ素含有界面活性剤、中鎖から長鎖のカルボン酸の塩、またはそれらの組み合わせからなる群から選ばれることを特徴とする(8)記載の方法。

(10) 前記接着制御剤が、有機酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属または遷移金属の塩からなる群から選ばれることを特徴とする(8)記載の方法。

(11) 前記予め選択された接着レベルが1000から2700 N/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする(8)記載の方法。

(12) 前記予め選択された接着レベルが1000から2700 N/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする(1)に記載の積層体。

(13) ASTM D - 1003に従って測定された前記積層体の曇り率が0.35%以下であることを特徴とする(12)記載の積層体。

### 【0038】

#### (実施例)

以下の実施例は、本発明をさらに例示するものである。この実施例において、別段の指定

10

20

30

40

50

がない限り、部およびパーセントは重量基準である。

【0039】

比較例 C 1

E. I. du Pont de Nemours 社からブタサイト（登録商標）（Butacite）の商標で市販されているポリビニルブチラルシートであるテトラエチレングリコールジヘブタノエートを可塑性とする可塑性ポリビニルブチラルシート材を使って、上記の方法に従って積層体を調製した。この組成物には、接着制御剤としてギ酸カリウムの形態で、カリウムを 335 ppm 含んでいた。試料は、圧縮せん断力で 3096 psi ( $\text{N/cm}^2$ ) の接着レベルを有していた。PVB 中間層のバルクの 1 つの特性である全表面エネルギーは、 $53.2 \text{ dyne/cm}$  と測定された。2 つの積層体を上記のように過酷試験用に調製した。積層体の半分では、過酷なオートクレーブの過酷サイクル後に、虫食い状層剥離が発生した。欠陥は、実質的にベーク後に成長した。

10

【0040】

参考例 1

ポリビニルブチラル 100 重量部を、抗酸化剤（オクチルフェノール）および紫外線安定化剤（チヌビン P）を含有させた 38.5 部の可塑性剤、ならびに 0.1 部のポリオキシエチレン変性シリコンオイル（シルウェット（Silwet）（登録商標）L-7604、オーエスアイスペシャリティ社（OSi Specialities, Inc.）と共に押出し機内で混合した。変性シリコンオイル以外は、この組成物は比較例 1 と同様である。混合物をスリットダイを通過させ、これを上記の工程で、公称 0.76 mm のシート材にした。シート材中のカリウム濃度が 300 ppm となるようにギ酸カリウムを押出し機中で溶解物に添加した。このシート材の表面エネルギーは、 $50.8 \text{ dyne/cm}$  と測定された。この試料は、圧縮せん断力 3199 psi ( $2204 \text{ N/cm}^2$ ) の接着レベルを有していた。2 つの積層体を、上記の方法を用いて過酷試験用に調製した。それらを上記の過酷試験に供した。過酷試験のオートクレーブサイクルまたはベークサイクルの後、いずれの積層体においても虫食い状層剥離はなかった。

20

【0041】

参考例 2

ポリオキシエチレン変性シリコンオイルのレベルを 0.5 部とした以外は、本実施例のポリビニルブチラル中間層は、参考例 1 で用いたものと同様である。中間層の全バルク表面エネルギーは  $51.7 \text{ dyne/cm}$  であった。接着レベルは、圧縮せん断力で、 $2485 \text{ psi}$  ( $1712 \text{ N/cm}^2$ ) であった。過酷なオートクレーブサイクルまたはベークサイクル後に、虫食い状層剥離を発生した積層体はなかった。

30

【0042】

比較例 C 2

ポリオキシエチレン変性シリコンオイルのレベルを 0.8 部とし、ギ酸カリウムを接着制御剤として使用しなかった以外は、本実施例のポリビニルブチラル中間層は、参考例 1 で用いたものと同様である。接着レベルは、圧縮せん断力で、 $2249 \text{ psi}$  ( $1552 \text{ N/cm}^2$ ) であった。積層体の曇り率は 0.84 % であった。接着力は適切な範囲内であるが、この PVB 中間層からの積層体は、自動車の窓ガラスとして使用するには曇りすぎている。

40

【0043】

実施例 3

ポリオキシエチレン変性シリコンオイルを、0.03 部の加水分解された - グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン（シルケスト（Silquest）（登録商標）A-187、オーエスアイスペシャリティ社（OSi Specialities Inc.））に置き換えた以外は、本実施例のポリビニルブチラル中間層は、参考例 1 のものと同様である。中間層の全バルク表面エネルギーは  $47.5 \text{ dyne/cm}$  であった。圧縮せん断力レベルは、 $1874 \text{ psi}$  ( $1291 \text{ N/cm}^2$ ) であった。過酷試験において、オートクレーブサイクルまたはベークサイクル後に、虫食い状層剥離はなかった。

50

## 【 0 0 4 4 】

## 実施例 4

加水分解された - グリシドオキシプロピルトリメトキシシランのレベルを 0 . 0 0 6 部とした以外は、本実施例のポリビニルブチラル中間層は、実施例 3 のものと同様である。中間層の全バルク表面エネルギーは  $47.3 \text{ dyne/cm}$  であった。圧縮せん断力レベルは、 $3190 \text{ psi}$  ( $2198 \text{ N/cm}^2$ ) であった。過酷試験において、オートクレーブまたはベークサイクル後に、虫食い状層剥離はなかった。

## 【 0 0 4 5 】

## 比較例 C 3

ギ酸カリウムを接着制御添加剤として加えなかった以外は、本実施例のポリビニルブチラル中間層は、実施例 3 のものと同様である。 - グリシドオキシプロピルトリメトキシシランは、ポリマーが溶融に至る前に加水分解しなかった。圧縮せん断力レベルは、 $4169 \text{ psi}$  ( $2878 \text{ N/cm}^2$ ) であった。この P V B 中間層からの積層体は、その高接着性のため自動車の窓ガラスとして使用するには適していない。

10

## 【 0 0 4 6 】

## 比較例 C 4

0 . 0 7 部のアミノピロピルトリエトキシシラン (シルケスト (Silquest) (登録商標) A - 1 1 0 0 , オーエスアイスペシャリティ社 (OSi Specialities Inc.)) を添加した以外は、本実施例のポリビニルブチラル中間層は、実施例 3 のものと同様である。圧縮せん断力レベルは、 $4994 \text{ psi}$  ( $3448 \text{ N/cm}^2$ ) であった。この P V B 中間層からの積層体は、その接着性が高すぎるため自動車の窓ガラスとして使用するには適していない。

20

## 【 0 0 4 7 】

## 参考例 5

ポリオキシエチレン変性シリコンオイル (シルウェット (Silwet) (登録商標) L - 7 6 0 4 ) のレベルを 0 . 0 2 5 部とし、さらに、0 . 0 2 5 部の加水分解された - グリシドオキシプロピルトリメトキシシランを添加した以外は、本実施例の中間層は、参考例 1 のものと同様である。中間層の全バルク表面エネルギーは  $47.5 \text{ dyne/cm}$  であった。接着レベルは、 $2857 \text{ psi}$  ( $1969 \text{ N/cm}^2$ ) であった。過酷試験において、オートクレーブまたはベークサイクル後に、虫食い状層剥離はなかった。

30

## 【 0 0 4 8 】

## 比較例 C 5

0 . 2 7 部のポリオキシエチレン変性シリコンオイルも添加し、かつギ酸カリウムを接着制御添加剤として使用しなかった以外は、本実施例のポリビニルブチラル中間層は、実施例 3 のものと同様である。 - グリシドオキシプロピルトリメトキシシランは、ポリマーが溶融に至る前に加水分解しなかった。明らかな架橋およびゲル形成が、溶融スクリーンにおいて詰まりの問題を起こし、操作圧力が連続的に増大するのが観察され、持続的な押出が不可能になった。圧縮せん断力レベルは、 $1997 \text{ psi}$  ( $1379 \text{ N/cm}^2$ ) であった。曇りレベルは、0 . 4 7 % であった。この P V B 中間層からの積層体は、高い曇り率のため自動車の窓ガラスとしての使用には適してしない。

40

## 【 0 0 4 9 】

## 比較例 C 6 ~ C 8

これらの比較例は、 - グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン (シルケスト (Silquest) (登録商標) A - 1 8 7 ) の加水分解反応の速度およびその積層接着力に対する効果を例示するものである。実施例 C 6 では、含水率を 0 . 5 % に調整されたブタサイト (Butacite) (登録商標) P V B シート材を、洗浄し脱ミネラル水中ですすいでおいた公称 2 . 5 mm のフロートガラス 2 枚に積層した。積層体の圧縮せん断力は、 $2193 \text{ psi}$  ( $1514 \text{ N/cm}^2$ ) であった。比較例 C 7 では、n - ヘキサン 1 2 0 m l に - グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン 0 . 6 g を溶かした溶液で、積層するガラス板の表面上をふき取った。このガラスを、C 6 のブタサイト (Butacite) (登録商標) に積層

50

する前に、室温でフード中で乾燥した。積層体の圧縮せん断力は、 $2750 \text{ psi}$  ( $1898 \text{ N/cm}^2$ ) であり、実施例 C 6 より 25 % 増大している。実施例 C 8 では、20 ml の脱ミネラル水と 100 ml のイソプロピルアルコールに - グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン 0.6 g を溶かした溶液で、積層するガラス表面をふき取った。このシラン溶液は、使用のほんの数分前に調製し、室温で保存した。ガラスを、この溶液の塗布の後、フード中で乾燥した。得られた積層体の圧縮せん断力は、 $1435 \text{ psi}$  ( $991 \text{ N/cm}^2$ ) であり、実施例 C 6 の非処理試料より接着力が 35 % 低下している。比較例 C 6 ~ C 8 は、加水分解されていない A - 187 を使用すると、ブタサイト (Butacite) (登録商標) / ガラス積層体の接着力が増大することを示している。これに対して、ブタサイト (Butacite) (登録商標) / ガラス界面で、加水分解された A - 187 は、おそらく、ガラスとブタサイト (Butacite) (登録商標) 上の活性接着部位をブロックすることにより、接着性を増大させず、それを減少させる。加水分解された - グリシドオキシプロピルトリメトキシシランを使用した実施例での耐層剥離性の改善は、接着性の増大ではなく、むしろ PVB の表面エネルギーを低下させる能力によるものであった。

#### 【0050】

##### 比較例 9

この組成物に接着制御剤として、400 ppm のカリウムがギ酸カリウムとして含まれている以外は、本比較例のポリビニルブチラル中間層は、比較例 1 のものと同様である。この試料は、圧縮せん断力で、 $2967 \text{ psi}$  ( $2047 \text{ N/cm}^2$ ) の接着レベルを有していた。その全表面エネルギーは  $53.2 \text{ dyne/cm}$  と測定された。2 つの積層体を上記のように調製した。過酷試験のベークサイクル後に、試料の半数に層剥離が発生した。

#### 【0051】

##### 実施例 6

重量で 100 部のポリビニルブチラルを、抗酸化剤 (オクチルフェノール) および紫外線安定化剤 (チヌピン P) を含有させた 38.5 部の (比較例 C 1 の) 可塑剤、ならびに 0.1 部のフルオロ界面活性剤ゾニル (Zonyl) (登録商標) FSP と、押出し機で混合した。フルオロ界面活性剤ゾニル (Zonyl) (登録商標) FSP 以外は、この組成物は、比較例 C 9 のものと同様である。混合物をスリットダイを通過させ、公称 0.76 mm のシート材にした。シート材中のカリウム濃度が可塑化シートの重量に対して 400 ppm になるようにギ酸カリウムを、押出し機中の溶融物に添加した。接着レベルは、圧縮せん断力で  $2777 \text{ psi}$  ( $1916 \text{ N/cm}^2$ ) であった。その中間層の全バルク表面エネルギーは、 $51.3 \text{ dyne/cm}$  であった。2 つの積層体を、上記の方法を用いて過酷試験用に調製した。それらを上記の過酷試験に供した。オートクレーブまたはベークサイクル後に、いずれの積層体においても虫食い状層剥離は観察されなかった。

#### 【0052】

##### 比較例 C 10

試料が、圧縮せん断力で  $2259 \text{ psi}$  ( $1559 \text{ N/cm}^2$ ) の接着レベルを有する以外は、比較例 C 9 を繰り返した。PVB 中間層のバルクの特性である全表面エネルギーは、 $53.2 \text{ dyne/cm}$  と測定された。上記のように 2 つの積層体を調製した。試料の半数において、過酷なオートクレーブサイクル後およびベークサイクル後に成長した虫食い状層剥離が発生した。

#### 【0053】

##### 実施例 7

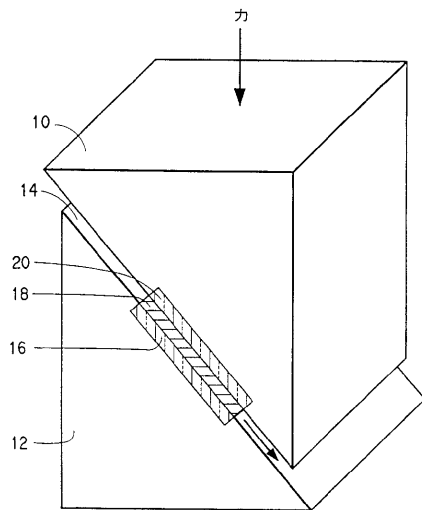
100 重量部のポリビニルブチラルを、抗酸化剤 (オクチルフェノール) および紫外線安定化剤 (チヌピン P) を含有させた 38.5 部の (比較例 C 1 の) 可塑剤、ならびに 0.06 部のフルオロ界面活性剤ゾニル (Zonyl) (登録商標) FSP と、押出し機で混合した。フルオロ界面活性剤ゾニル (Zonyl) (登録商標) FSP 以外は、この組成物は、比較例 C 10 のものと同様である。混合物をスリットダイを通過させ、公称 0.76 mm のシート材にした。シート材中のカリウム濃度が可塑剤シートの重量に対して 4

00ppmになるようにギ酸カリウムを、押出し機中の熔融物に添加した。圧縮せん断力レベルは、2608psi(1800N/cm<sup>2</sup>)であった。この中間層の全バルク表面エネルギーは、50.4dyne/cmであった。2つの積層体を、上記の方法を用いて調製した。それらを上記の過酷試験に供した。オートクレーブまたはベークサイクル後に、虫食い状層剥離はなかった。これは、明らかに表面エネルギーを変更する添加剤が如何に層剥離の形成を防止するかを示している。

【図面の簡単な説明】

本発明を説明する際に添付の図面を参照する。

【図1】 積層体の圧縮せん断強さの決定に用いるジグを示す概略図である。



【図1】

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 29/14 (2006.01) C 0 8 L 29/14

(72)発明者 ブレットソス イオアニス ブイ .  
アメリカ合衆国 2 6 1 0 5 ウェストバージニア州 ビエナ 5 1 ストリート 1 1 0 8  
(72)発明者 ターンプル ジョン ダブリュー .  
アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン ハイド ラン ドライブ 6 1 0  
(72)発明者 ウォン バート シー .  
アメリカ合衆国 4 5 7 5 0 オハイオ州 マリエッタ ボール ドライブ 4 0 5

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開平 0 4 - 0 8 3 7 4 3 ( J P , A )  
特公平 0 3 - 0 4 3 2 1 9 ( J P , B 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B32B1/00-43/00