

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-332007

(P2007-332007A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
CO3C 27/12 (2006.01) CO3C 27/12 F 4G061

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-168614 (P2006-168614)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成18年6月19日(2006.6.19)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	津田 孝 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式 会社ブリヂストン横浜工場内
		(72) 発明者	島田 真紀子 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式 会社ブリヂストン横浜工場内
		Fターム(参考)	4G061 AA10 BA01 BA02 CA02 CB05 CB16 CD02 CD18 DA23

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用中間膜形成用組成物、合わせガラス用中間膜、および合わせガラス

(57) 【要約】

【課題】湿気ないし水の透過による外観特性や透明度の低下が抑制された合わせガラス用中間膜を提供する。

【解決手段】本発明は、エチレン酢酸ビニル共重合体と、アルキレンオキシ基を有する化合物と、を含む合わせガラス用中間膜形成用組成物により上記課題を解決する。これにより、湿気ないし水の透過による曇点（白点）の発生が高く抑制された合わせガラス用中間膜を形成することができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

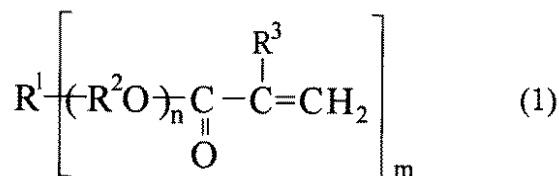
【請求項 1】

エチレン酢酸ビニル共重合体と、アルキレンオキシ基を有する化合物と、を含む合わせガラス用中間膜形成用組成物。

【請求項 2】

前記アルキレンオキシ基を有する化合物が、下記式(1)：

【化 1】



10

[但し、 R^2 は、置換または非置換のアルキレン基であり、 R^3 は、水素原子またはメチル基を表し、 n は、2～30の整数であり、 m は、1～3の整数であり、 m が1である場合、 R^1 は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を表し、 m が2である場合、 R^1 は、2価の脂肪族炭化水素基を表し、 m が3である場合、 R^1 は、3価の脂肪族炭化水素基を表す]で示される化合物を含む請求項1に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

20

【請求項 3】

前記式(1)において、前記 R^2 が、エチレン基、または、 $-CH_2CH(CH_3)-$ である請求項2に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

【請求項 4】

前記式(1)において、前記 n が、2～20の整数である請求項2または3のいずれか1項に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

【請求項 5】

前記式(1)において、前記 m が1であり、前記 R^1 が炭素原子数1～10のアルコキシル基または炭素原子数6～20のアリールオキシ基である請求項2～4のいずれか1項に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

30

【請求項 6】

前記アルキレンオキシ基を有する化合物が、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート($n=4\sim 15$)である請求項1～5のいずれか1項に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

【請求項 7】

前記アルキレンオキシ基を有する化合物の含有量が、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、0.01～5質量部である請求項1～6のいずれか1項に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

【請求項 8】

さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレートを含む請求項1～7のいずれか1項に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

40

【請求項 9】

前記2-ヒドロキシエチルアクリレートの含有量が、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、0.01～5質量部である請求項8に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

【請求項 10】

前記エチレン酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニルの含有量が、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、20～35質量部であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物。

【請求項 11】

50

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス用中間膜形成用組成物を用いてシート状に形成されてなることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 12】

二枚の透明基板の間に、請求項 11 に記載の合わせガラス用中間膜が挟持され、架橋一体化されてなることを特徴とする合わせガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン酢酸ビニル共重合体を主成分とする中間膜を用いた合わせガラスの形成に好適に利用される合わせガラス用中間膜形成用組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来から、ガラス板の間に中間膜として透明接着剤層を挟持させた構造を有する合わせガラスが知られている。合わせガラスでは、中間膜の存在により、耐貫通性等が向上している。したがって、例えば自動車の合わせガラスは、盗難や侵入等を目的として破壊されても窓の開放を自由にすることができないため、防犯用ガラスとしても有用である。また外部からの衝撃に対し、破損したガラスの破片は中間膜に貼着したままとなるので、その飛散を防止している。

【0003】

このような合わせガラスは、航空機、自動車のフロントガラスやサイドガラス、建築物の窓ガラスの他、OA 関連機器、事務機器、および、電気・電子機器等として用いられている。したがって、合わせガラスは、耐貫通性や割れたガラスの飛散防止などの安全性を確保するとともに、高度な透明度、外観特性を有することが必要とされている。

20

【0004】

しかしながら、従来の合わせガラスでは、使用条件によっては、外観特性や透明度の低下を招く問題があった。すなわち、高温時の湿気ないし水の透過により、経時的に中間膜において曇点（白点）を生じ、外観特性を損ね、結果として透明度の低下を招く問題があった。

【0005】

従来の合わせガラスでは、中間膜として、ポリビニルブチラール系樹脂（以下、「PVB」とも言う）が使用されている。しかしながら、熱可塑性樹脂である PVB は、上述した水分の影響を受けやすく高湿度雰囲気下で長時間放置すると、透明基板と中間膜とが剥離したり、中間膜が周辺部から次第に白色化する等の問題がある。このように、PVB は耐水性が低いため、例えば、特許文献 1 に記載されているように、PVB の代わりに耐水性に優れたエチレン酢酸ビニル共重合体（以下、「EVA」とも言う）を用いた中間膜をガラス板の間に介在させた合わせガラスが提案されている。

30

【0006】

このような従来の EVA を用いた中間膜は、EVA および架橋剤などを含む組成物を、例えば、押出成形等により加熱圧延することにより成膜することで作製される。さらに、エチレン酢酸ビニル共重合体のゲル分率を向上させ、耐久性を向上させるために、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の架橋助剤を前記組成物に添加して作製された中間膜などもある（特許文献 2）。

40

【0007】

【特許文献 1】特開昭 57 - 196747 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 001952 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の合わせガラスでは、EVA を用いてなる中間膜であっても、依然として曇点（白点）を生じる場合があり、高温高湿環境下などのいかなる使用条件によっても高い透明度

50

および外観特性を維持することが可能な合わせガラス用中間膜が必要とされている。

【0009】

そこで、本発明は、湿気ないし水の透過による外観特性や透明度の低下が抑制された合わせガラス用中間膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記実情に鑑み種々の検討を行った結果、EVAの他に、さらにアルキレンオキシ基を含有する化合物を用いて合わせガラス用中間膜を形成することにより、上記課題を解決できることを見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、エチレン酢酸ビニル共重合体と、アルキレンオキシ基を有する化合物と、を含む合わせガラス用中間膜形成用組成物により上記課題を解決する。

【0012】

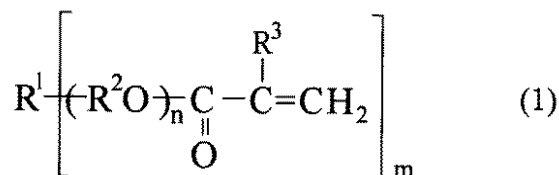
本発明の合わせガラス用中間膜の好ましい態様を以下に列記する。

【0013】

(1) 前記アルキレンオキシ基を有する化合物が、下記式(1)：

【0014】

【化1】



【0015】

[但し、 R^2 は、置換または非置換のアルキレン基であり、 R^3 は、水素原子またはメチル基を表し、 n は、2～30の整数であり、 m は、1～3の整数であり、 m が1である場合、 R^1 は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリーールオキシ基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を表し、 m が2である場合、 R^1 は、2価の脂肪族炭化水素基を表し、 m が3である場合、 R^1 は、3価の脂肪族炭化水素基を表す]で示される化合物を含む。

【0016】

(2) 前記アルキレンオキシ基を有する化合物が、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、特にメトキシノナエチレングリコールアクリレートを含む。

【0017】

(3) 前記アルキレンオキシ基を有する化合物の含有量が、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、0.01～5質量部である。これにより、外観特性や透明度の低下だけでなく、ブリード現象およびブロッキング現象も抑制された合わせガラス用中間膜を形成することができる。

【0018】

(4) 合わせガラス用中間膜形成用組成物が、2-ヒドロキシエチルアクリレートを含み、これにより、優れた透明度および接着力を長期間に亘って維持することができる合わせガラス用中間膜を形成することができる。

【0019】

(5) 前記2-ヒドロキシエチルアクリレートの含有量が、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、0.01～5質量部である。

【発明の効果】

【0020】

本発明の合わせガラス用中間膜形成用組成物によれば、湿気ないし水の透過による曇点

10

20

30

40

50

(白点)の発生が高く抑制された合わせガラス用中間膜を形成することができる。これにより、高湿度条件下や風雨に曝される屋外の極めて厳しい自然環境下であっても、長い期間に亘って優れた外観および透明度を維持することができる合わせガラスを提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の合わせガラス用中間膜形成用組成物は、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)の他に、アルキレンオキシ基を有する化合物を含むことを特徴とする。アルキレンオキシ基を有する化合物によれば、合わせガラス用中間膜において、湿気ないし水の透過による曇点(白点)の発生を高く抑制することが可能なことを見出した。このような効果が得られるメカニズムは明らかではないが、アルキレンオキシ基が中間膜内に透過してきた水分を捕捉することができ、EVAの主鎖に影響を与えないことが考えられる。

10

【0022】

さらに、本発明の組成物を用いて形成された合わせガラス用中間膜は、EVAによる高い透明度、透明基板との優れた接着力、および耐貫通性など中間膜に要求される特性を損なうことなく、曇点(白点)の発生を抑制することができる。

【0023】

したがって、本発明による組成物によれば、高湿度条件下や風雨に曝される屋外の極めて厳しい自然環境下などであっても、合わせガラス用中間膜が有する各種特性を損なうことなく、曇点(白点)の発生を抑制することができ、長期間に亘り、高い透明度および外観特性を維持することが可能な合わせガラス用中間膜を形成することが可能となる。

20

【0024】

以下、本発明の合わせガラス用中間膜形成用組成物について、より詳細に説明する。

【0025】

(アルキレンオキシ基を有する化合物)

本発明の組成物は、少なくとも一個のアルキレンオキシ基を有する化合物を含む。このようなアルキレンオキシ基を有する化合物としては、従来公知のものであればよく、特に制限されない。

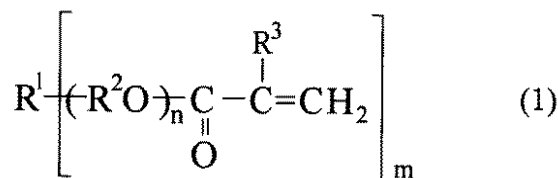
【0026】

アルキレンオキシ基を有する化合物として、好ましくは、下記式(1)：

30

【0027】

【化2】



【0028】

[但し、 R^2 は、置換または非置換のアルキレン基であり、 R^3 は、水素原子またはメチル基を表し、 n は、2~30の整数であり、 m は、1~3の整数であり、 m が1である場合、 R^1 は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリーールオキシ基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を表し、 m が2である場合、 R^1 は、2価の脂肪族炭化水素基を表し、 m が3である場合、 R^1 は、3価の脂肪族炭化水素基を表す]で示される化合物が挙げられる。

40

【0029】

前記式(1)の R^2 としては、置換または非置換のアルキレン基が用いられる。 R^2 として、好ましくは、置換または非置換の、炭素原子数1~40、さらに炭素原子数1~30、特に炭素原子数1~15のアルキレン基が用いられる。具体的には、メチレン基、エチ

50

レン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基などが好ましく挙げられる。

【0030】

また、置換されたアルキレン基において、置換基としては、炭素原子数1～10のアルキル基が好ましく挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基などが好ましく挙げられる。

【0031】

前記R²としては、エチレン基、または、-CH₂CH(CH₃)-が特に好ましく挙げられる。これらの基であれば、EVAの主鎖に影響を与えることがなく、透明基板との接着力、透明度、および耐貫通性などに優れる合わせガラス用中間膜を形成することができる。

【0032】

前記式(1)において、nは、エチレンオキサイドの平均付加モル数を示し、2～30の整数である。nは、好ましくは2～20、より好ましくは4～15の整数である。これにより、形成した中間膜を巻き取った際に膜同士が密着して剥がれないブロッキング現象を抑制し、透明度の高い合わせガラス用中間膜を形成することができる。

【0033】

前記式(1)において、mは、1～3の整数である。mが1である場合、R¹は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を表す。

【0034】

前記R¹におけるアルコキシル基としては、炭素原子数1～10のアルコキシル基が好ましく挙げられる。具体的には、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、およびイソオクチロキシ基などが好ましく挙げられ、なかでも、エトキシ基、フェノキシ基が特に好ましく挙げられる。これらのアルコキシル基は、ヒドロキシル基を有していてもよい。

【0035】

前記R¹におけるアリーロキシ基としては、炭素原子数6～20のアリーロキシ基が好ましく挙げられる。具体的には、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ナフトキシ基などが好ましく挙げられ、なかでも、フェノキシ基が特に好ましく挙げられる。これらのアリーロキシ基は、ヒドロキシル基を有していてもよい。

【0036】

前記R¹としては、透明度および接着性に優れる粘着剤層を形成できることから、炭素原子数1～10のアルコキシル基、または、炭素原子数6～20のアリーロキシ基、なかでもエトキシ基、メトキシ基、フェノキシ基が特に好ましく挙げられる。

【0037】

また、前記式(1)において、mが2である場合、R¹は、2価の脂肪族炭化水素基を表す。前記2価の脂肪族炭化水素基として具体的には、炭素原子数1～14、特に1～8の直鎖または分岐のアルキレン基が好ましく挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、プロピレン基(1,2-プロパンジイル基)、イソプロピリデン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基などが好ましく挙げられる。

【0038】

前記2価の脂肪族炭化水素基は、1～4個の置換基によって置換されていてもよい。置換基としては、炭素原子数1～6のアルキル基、ヒドロキシル基が好ましく挙げられる。

【0039】

前記式(1)において、mが3である場合、R¹は、3価の脂肪族炭化水素基を表す。

10

20

30

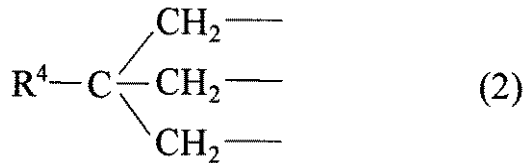
40

50

前記 3 価の脂肪族炭化水素基として好ましくは、下記式 (2)

【 0 0 4 0 】

【 化 3 】



10

【 0 0 4 1 】

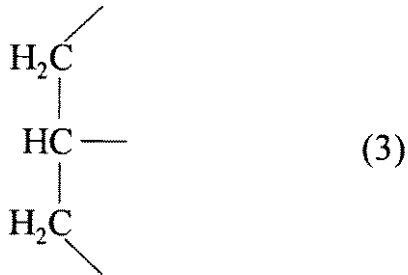
[但し、 R^4 は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素原子数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基を示す] で示される基が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

また、前記 3 価の脂肪族炭化水素基として好ましくは、下記式 (3)

【 0 0 4 3 】

【 化 4 】



20

で示される基も挙げられる。

【 0 0 4 4 】

前記式 (1) において、 m が 1 であり、 R^1 が炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基または炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基であるのが好ましい。これにより、EVA の主鎖に影響を与えることがなく、透明基板との接着力、透明度、および耐貫通性などに優れる合わせガラス用中間膜を形成することができる。

30

【 0 0 4 5 】

上述した式 (1) で示されるアルキレンオキシ基を有する化合物として具体的には、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、プロポキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシブチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、が挙げられる。これらの化合物は、一種

40

【 0 0 4 6 】

なかでも、透明度、および、透明基板との接着力などに優れる合わせガラス用中間膜を形成することができることから、本発明による組成物は、アルキレンオキシ基を有する化合物として、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート (エチレンオキサイドの平均付加モル数 $n = 4 \sim 15$) が好ましく、メトキシノナエチレングリコールアクリレートが特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明の組成物において、上述したアルキレンオキシ基を有する化合物の含有量は、前記エチレン酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して、0.01 ~ 5 質量部、好ましくは

50

0.1 ~ 0.6 質量部、特に好ましくは0.2 ~ 0.5 質量部とするのがよい。前記含有量を、5 質量部以下とすることにより、形成した中間膜表面にアルキレンオキシ基を有する化合物が経時的に滲み出て中間膜の外観を損なうブリード現象、および、ブロッキング現象の発生を抑制することができ、0.01 質量部以上とすることにより、前記化合物による上述した効果を十分に発揮することができる。

【0048】

本発明の合わせガラス用中間膜形成用組成物は、上記したアルキレンオキシ基を有する化合物の他に、さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレートを含んでいるのがより好ましい。これにより、透明度、および、透明基板との接着力を長期間に亘って維持することができる合わせガラス用中間膜を形成することができる。

10

【0049】

本発明の組成物において、前記2 - ヒドロキシエチルアクリレートの含有量は、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100 質量部に対して、0.01 ~ 5 質量部、好ましくは0.1 ~ 0.6 質量部、特に好ましくは0.2 ~ 0.5 質量部とするのがよい。これにより、長期間に亘って透明度および接着力に優れる合わせガラス用中間膜を形成することができる。

【0050】

(エチレン酢酸ビニル共重合体)

次に、本発明の組成物は、アルキレンオキシ基を有する化合物の他に、従来公知のエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)を含む。さらに、ポリビニルアセタール系樹脂(例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール(PVB樹脂)、変性PVB)、塩化ビニル樹脂を副次的に使用することもできる。その場合、特にPVBが好ましい。

20

【0051】

本発明の組成物において、前記エチレン酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル含有率を、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100 質量部に対して、20 ~ 35 質量部、特に24 ~ 28 質量部とするのが好ましい。酢酸ビニルの含有量が、20 質量部未満であると、高温で架橋硬化させる場合に得られる合わせガラス用中間膜の透明度が充分でない恐れがあり、35 質量部を超えると、酢酸等が発生しやすくなり、中間膜の劣化を促進させる恐れがある。

【0052】

(架橋剤)

さらに、本発明の組成物は、エチレン酢酸ビニル共重合体およびアルキレンオキシ基を有する化合物の他に、架橋剤を含むのが好ましい。

30

【0053】

前記組成物に用いられる架橋剤としては、有機過酸化物又は光重合開始剤を用いることが好ましい。なかでも、接着力、透明度、耐湿性、耐貫通性の温度依存性が改善された中間膜が得られることから、有機過酸化物を用いるのが好ましい。

【0054】

前記有機過酸化物としては、100 以上の温度で分解してラジカルを発生するものであれば、どのようなものでも使用することができる。有機過酸化物は、一般に、成膜温度、組成物の調整条件、硬化温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して選択される。特に、半減期10時間の分解温度が70 以上のものが好ましい。

40

【0055】

前記有機過酸化物としては、樹脂の加工温度・貯蔵安定性の観点から例えば、ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤、tert - ヘキシルパーオキシピバレート、tert - ブチルパーオキシピバレート、3,5,5 - トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジ - n - オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1,1,3,3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、スクシニックアシドパーオキサイド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ(2 - エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ - 2 - エチ

50

ルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、m-トルオイル+ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサネート、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサネート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサネート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサネート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサネート、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレイックアシド、tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジ-メチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0056】

前記ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤としては、70以上の温度で分解してラジカルを発生するものであればいずれも使用可能であるが、半減期10時間の分解温度が50以上のものが好ましく、調製条件、成膜温度、硬化(貼り合わせ)温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して適宜選択できる。使用可能なベンゾイルパーオキサイド系硬化剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ビスパーオキシベンゾエート、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤は1種でも2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0057】

前記組成物において、前記有機過酸化物の含有量は、エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、好ましくは0.1~2質量部、より好ましくは0.2~1.5質量部であることが好ましい。前記有機過酸化物の含有量は、少ないと得られる中間膜の透明度が低下する恐れがあり、多くなると共重合体との相溶性が悪くなる恐れがある。

【0058】

また、架橋剤として用いられる光重合開始剤は、公知のどのようなものでも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1などのアセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレ-トなどが使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種単独または2種以上の混合で使用することができる。

【0059】

前記組成物において、前記光重合開始剤の含有量は、エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して0.5~5.0質量部であることが好ましい。

【0060】

(架橋助剤)

さらに、本発明の組成物は、必要に応じて、架橋助剤を含んでいてもよい。前記架橋助剤は、エチレン酢酸ビニル共重合体のゲル分率を向上させ、耐久性を向上するために組成物に添加することができる。この目的に供される架橋助剤（官能基としてラジカル重合性基を有する化合物）としては、公知のものとしてトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の3官能の架橋助剤の他、（メタ）アクリルエステル（例、NKエステル等）の単官能又は2官能の架橋助剤等も挙げることができる。なかでも、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが好ましく、特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの架橋助剤は、エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、一般に10質量部以下、好ましくは0.1～5質量部で使用される。

10

【0061】

(その他)

前記組成物は、膜の種々の物性（機械的強度、接着性、透明度等の光学的特性、耐熱性、耐光性、架橋速度等）の改良あるいは調整、特に機械的強度の改良のため、必要に応じて、受酸剤、可塑剤、接着向上剤などの各種添加剤をさらに含んでいてもよい。

【0062】

前記受酸剤としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物又は複合金属水酸化物が用いられ、発生する酢酸の量、及び用途に応じ適宜選択することができる。前記受酸剤として、具体的には、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硼酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、酸化亜鉛、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、メタホウ酸カルシウム、メタホウ酸バリウムなどの周期律表第2族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、珪酸塩、硼酸塩、亜リン酸塩、メタホウ酸塩など；酸化錫、塩基性炭酸錫、ステアリン酸錫、塩基性亜リン酸錫、塩基性亜硫酸錫、四酸化三鉛、酸化ケイ素、ステアリン酸ケイ素などの周期律表第14族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩など；酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化鉄；ハイドロタルサイト類等の複合金属水酸化物；水酸化アルミニウムゲル化合物；などが挙げられる。これらは一種単独で用いられてもよく、二種以上

20

30

【0063】

前記組成物において、受酸剤の含有量は、前記エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して、好ましくは0.01～0.15質量部とするのがよい。

【0064】

前記可塑剤としては、特に限定されるものではないが、一般に多塩基酸のエステル、多価アルコールのエステルが使用される。その例としては、ジオクチルフタレート、ジヘキシルアジペート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート、ブチルセバケート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチレングリコールジペラルゴネートを挙げることができる。可塑剤は一種用いてもよく、二種以上組み合わせて使用してもよい。可塑剤の含有量は、EVA100質量部に対して5質量部以下の範囲が好ましい。

40

【0065】

前記接着向上剤は、シランカップリング剤を用いることができる。前記シランカップリング剤の例として、 -クロロプロピルメトキシシラン 、 ビニルエトキシシラン 、 $\text{ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン}$ 、 $\text{-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 ビニルトリアセトキシシラン 、 $\text{-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン}$ 、 ビニルトリクロロシラン 、 $\text{-メルカプトプロピルトリメトキシシラン}$ 、 -アミノプロピルトリエトキシシラン 、 N-(アミノエチル)- ア

50

ミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。これらシランカップリング剤は、単独で使用しても、又は2種以上組み合わせて使用しても良い。また前記接着向上剤の含有量は、EVA100質量部に対して5質量部以下であることが好ましい。

【0066】

さらに、前記組成物は、紫外線吸収剤、光安定剤および老化防止剤を含んでいてもよい。

【0067】

前記紫外線吸収剤としては、特に制限されないが、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく挙げられる。なお、上記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の配合量は、エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましい。

【0068】

前記光安定剤としてはヒンダードアミン系と呼ばれる光安定剤を用いることが好ましく、例えば、LA-52、LA-57、LA-62、LA-63 LA-63p、LA-67、LA-68（いずれも株式会社ADEKA製）、Tinuvin744、Tinuvin770、Tinuvin765、Tinuvin144、Tinuvin622LD、CHIMASSORB944LD（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）、UV-3034（B.F.グッドリッチ社製）等を挙げることができる。なお、上記光安定剤は、単独で使用しても、2種以上組み合わせて用いてもよく、その配合量は、エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましい。

【0069】

前記老化防止剤としては、例えばN,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド〕等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤、ラクトン系熱安定剤、ビタミンE系熱安定剤、イオウ系熱安定剤等が挙げられる。

【0070】

（合わせガラス用中間膜）

本発明の組成物によれば、上述した通り、湿気ないし水の透過による曇点（白点）の発生が高く抑制された合わせガラス用中間膜を形成することができる。前記組成物は、公知の方法を用いて、シート状に形成することにより合わせガラス用中間膜として用いることができる。

【0071】

例えば、前記組成物を、通常の押出成形、又はカレンダー成形（カレンダーリング）等により成形してシート状物を得る方法により製造することができる。また、前記組成物を溶剤に溶解させ、この溶液を適当な塗布機（コーター）で適当な支持体上に塗布、乾燥して塗膜を形成することによりシート状物を得ることもできる。

【0072】

このようにして得られたシート状物に含まれるエチレン酢酸ビニル共重合体を、用いた架橋剤の種類に応じて、架橋硬化させるのが好ましい。前記架橋硬化は、特に制限されないが、後記する通り、前記合わせガラス用中間膜を二枚の透明基板の間に挟持した後に行われるのが好ましい。これにより、透明基板と合わせガラスとを一体化することができる。

【0073】

前記中間膜の厚みは、薄すぎると得られる合わせガラスの耐貫通強度が低下し、厚すぎると透明度が低下するため、0.2~1.6mmの範囲が好ましく、特に0.3~1.3mmの範囲が好ましい。

【0074】

10

20

30

40

50

(合わせガラス)

前記合わせガラス用中間膜は、二枚の透明基板の間に挟持されて合わせガラスとして用いられる。なお、本発明において、合わせガラスにおける「ガラス」とは透明基板全般を意味するものであり、したがって「合わせガラス」とは透明基板に中間膜を挟持してなるものを意味する。

【0075】

本発明による合わせガラスは、耐貫通性に優れる中間膜を用いることにより安全性および防犯性に優れることから、以下のような用途に使用することができる。すなわち、自動車の嵌め込みガラス、サイドガラス及びリヤガラス、鉄道車両、例えば普通車両、急行車両、特急車両及び寝台車両等の乗客出入り用開閉ドアの扉ガラス、窓ガラス及び室内ドアガラス、ビル等の建物における窓ガラス及び室内ドアガラス等、室内展示用ショーケース及びショーウィンド等である。好ましくは自動車のサイド又はリヤガラス、鉄道車両の窓ガラス、特に自動車のドアガラスに有用である。

10

【0076】

(透明基板)

合わせガラスに用いられる透明基板としては、特に限定されないが、例えば珪酸塩ガラス、無機ガラス板、無着色透明ガラス板などのガラス板の他、プラスチックフィルムを用いてもよい。前記プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリエチレンアфтаレート(PEN)フィルム、ポリエチレンブチレートフィルムを挙げることができ、PETフィルムが好ましい。

20

【0077】

本発明の合わせガラスの層構成としては、例えば、透明基板 - 中間膜 - 透明基板、透明基板 - 中間膜 - ポリカーボネート - 中間膜 - 透明基板とすることができる。中間膜の両側に配置されるそれぞれの透明基板は、同一の透明基板を用いてもよく、異なる透明基板を組み合わせて用いてもよい。

【0078】

例えば、前記二枚の透明基板の一方がガラス板で、他方がプラスチックフィルムである合わせガラスの場合、耐衝撃性、耐貫通性、透明度等において適度な性能を有するように設計することができる。このため、例えば各種車体、ビル等に装備される窓ガラス等のガラス、又はショーケース、ショーウィンド等のガラスに好適に使用することができる。

30

【0079】

一方がプラスチックフィルムの合わせガラスは、例えば自動車のサイドガラス及び嵌め込みガラスとして用いた場合、フロントガラス程の厚さは必要としないため、プラスチックフィルムの厚さは、0.02 ~ 2 mmの範囲が一般的であり、0.02 ~ 1.2 mmの範囲が好ましい。中間膜及びプラスチックフィルムの厚さは、当該ガラスを使用する場所等に応じて変えることができる。

【0080】

また、ガラス板の厚さは、フィルム強化ガラスの場合、それを設置する場所等により異なる。例えば、自動車のサイドガラス及び嵌め込みガラスに使用する場合、フロントガラスのように厚くする必要はなく、0.1 ~ 10 mmが一般的であり、0.3 ~ 5 mmが好ましい。ガラス板は、化学的に、或いは熱的に強化させたものであってもよい。

40

【0081】

また、前記二枚の透明基板が共にガラス板である合わせガラスの場合は、耐衝撃性および耐貫通性に特に優れることから、合わせガラスを含む種々な用途に使用することができる。このような合わせガラスは、自動車のフロントガラス等に好適に用いられる。

【0082】

両方がガラス板である合わせガラスの場合は、ガラス板の厚さは、0.5 ~ 10 mmが一般的であり、1 ~ 8 mmが好ましい。

【0083】

本発明による合わせガラスは、前記中間膜が二枚の透明基板の間に挟持され、架橋一体

50

化されてなるのが好ましい。このような合わせガラスは、上述した中間膜を用いて、例えば、その中間膜の両面に透明基板を貼り付け、このサンドイッチ構造の積層体を脱気したのち、加熱下に押圧することにより、中間膜に含まれるEVAを架橋硬化させることにより得られる。

【0084】

前記架橋は、一般に100～150、特に130付近で、10分～1時間、特に10～30分、加熱処理することにより行われる。前記架橋は、例えば80～120の温度で予備圧着した後に行われてもよい。前記加熱処理は、例えば130で10～30分間（雰囲気温度）が特に好ましい。架橋後の積層体は一般に室温で行われるが、特に、冷却は速いほど好ましい。

【0085】

（ハードコート層）

本発明による合わせガラスにおいて、透明基板の少なくとも一方にプラスチックフィルムを用いた場合、前記プラスチックフィルムの表面にはハードコート層が形成されてもよい。

【0086】

前記ハードコート層の厚さは、一般に1～50 μm 、好ましくは3～20 μm の範囲である。

【0087】

前記ハードコート層は、紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂などの合成樹脂を含む層が好ましく使用される。前記合成樹脂としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、オキセタン系樹脂、メラミン系樹脂などが挙げられるが、表面硬度、耐久性、硬化性などの観点から、アクリル系樹脂が好ましく挙げられる。

【0088】

前記アクリル系樹脂としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル等のメタアクリル酸アルキルエステル類のホモポリマーが使用できる。

【0089】

前記ハードコート層を形成するには、前記合成樹脂または前記合成樹脂のモノマーもしくはオリゴマーの他、必要に応じて反応開始剤、溶剤、および添加剤を含むハードコート層形成用組成物を塗布して乾燥させた後に、好ましくは加熱または紫外線の照射により硬化させる方法が好ましく用いられる。

【0090】

前記合成樹脂のモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等を挙げることが出来る。

【0091】

反応開始剤としては、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体などの光重合開始剤を挙げることが出来る。

【0092】

本発明による合わせガラスにおいて、ハードコート層を形成する順序は、上述した透明基板および中間膜を用いて合わせガラスを作製した後に、前記合わせガラスにハードコート層を形成してもよい他、透明基板および中間膜を積層して得られた積層体にハードコート層形成用組成物を塗布、加熱または紫外線照射後、加熱下押圧することにより、中間膜

10

20

30

40

50

の架橋硬化とともにハードコート層を形成してもよい。

【0093】

また、ハードコート層は、上記した合成樹脂を主成分とするものであるが、上記オリゴマー又はモノマーの変性したもの、あるいは他の機能性樹脂、添加剤をさらに使用すること等により、種々の機能に優れたハードコート層を得ることができる。例えば、耐擦傷性がさらに向上した高耐擦傷性ハードコート層、防曇性が付与された防曇性ハードコート層、導電性を有する導電性ハードコート層、帯電防止性が付与された帯電防止性ハードコート層、光沢がより向上した高光沢ハードコート層、耐溶剤性が特に優れた耐溶剤性ハードコート層及び湿気を殆ど透過しない低透湿性ハードコート層を挙げることができる。そして用途により、これらの層を少なくとも二層組み合わせ、ハードコート層を構成することが、好ましい。勿論、1層で使用しても良い。

10

【0094】

合わせガラスの透明基板に用いられるガラス板の表面には、金属及び/又は金属酸化物からなる透明の導電層を設けても良い。また、合わせガラスの側面には、バリヤ層を形成しても良い。バリヤ層の層厚は、一般に0.1~20 μ m、1~10 μ mが好ましい。

【実施例】

【0095】

以下、本発明を実施例により説明する。本発明は、以下の実施例により制限されるものではない。

【0096】

20

(実施例1)

1. 合わせガラス用中間膜形成用組成物の調製

EVA(EVA100質量部に対して酢酸ビニルの含有量が25質量部)100質量部、架橋剤2.5質量部、架橋助剤2質量部、シランカップリング剤0.5質量部、および紫外線吸収剤0.3質量部、さらにアルキレンオキシ基含有化合物1質量部を、ロールミルに供給し、80 で、混練して組成物を調製した。

【0097】

なお、架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、およびアルキレンオキシ基含有化合物としては、以下のものを用いた。

【0098】

30

架橋剤：t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(日本油脂株式会社製 パープチル(登録商標)E)

架橋助剤：トリアリルイソシアヌレート

シランカップリング剤：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング株式会社製 SZ6030)

紫外線吸収剤：2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン(BASFジャパン株式会社製 ユビナル3049)、

アルキレンオキシ基含有化合物：メトキシノナエチレングリコールアクリレート

【0099】

2. 合わせガラス用中間膜の作製

40

上記で作製した合わせガラス用中間膜形成用組成物を、90 で、カレンダー成形し、放冷後、合わせガラス用中間膜(厚さ0.4mm)を作製した。

【0100】

3. 合わせガラスの作製

洗浄乾燥した2枚のガラス板(厚さ3mm)の間に、前記合わせガラス用中間膜を挟み、これをゴム袋に入れて真空脱気し、100 の温度で予備圧着した。更に、これをオートクレーブに入れ、圧力13 \times 10⁵Pa、温度140 の条件で30分間加圧加熱処理して、合わせガラスを得た。

【0101】

(実施例2~8、および、比較例1)

50

アルキレンオキシ基含有化合物の種類および添加量を表 1 に示すものとした以外は、実施例 1 と同様にして、合わせガラス用中間膜形成用組成物を調製し、これを用いて合わせガラスを作製した。

【 0 1 0 2 】

また、実施例 6 および 7 では、さらに、2 - ヒドロキシエチルアクリレートを表 1 に示す添加量で添加した。

【 0 1 0 3 】

(耐久性評価)

上記で作製した合わせガラスを、温度 1 2 1 、湿度 1 0 0 % R H の環境下に、2 0 0 時間、放置した。そして、放置前と放置後の合わせガラスについて、J I S K 7 1 0 5 (1 9 8 1 年) の手法に従って、合わせガラスのヘイズ値 (%) を測定した。この際、全自動直読ヘイズコンピューター H G M - 2 D P (スガ試験機株式会社製) を用いた。結果をまとめて表 1 に示す。

10

【 0 1 0 4 】

【表 1】

	アルキレンオキシ基含有化合物	添加量 [質量部]	ヘイズ値 [%]	
			放置前	放置後
実施例 1	メトキシノナエチレングリコールアクリレート	1	0.50	19.96
実施例 2	エトキシジエチレングリコールアクリレート	1	0.53	30.03
実施例 3	グリセリンジメタクリレート	1	0.48	31.45
実施例 4	トリプロピレングリコールジアクリレート	1	0.55	34.09
実施例 5	2-ヒドロキシエチルアクリレート	1	0.44	26.52
実施例 6	メトキシノナエチレングリコールアクリレート	1	0.35	12.75
	(2-ヒドロキシエチルアクリレート)	0.5)		
実施例 7	メトキシノナエチレングリコールアクリレート	1	0.36	5.65
	(2-ヒドロキシエチルアクリレート)	1)		
実施例 8	メトキシノナエチレングリコールアクリレート	5.1	0.35	10.2
比較例 1	無し	0	0.56	46.43

10

20

30