(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113573900 B
(45)授权公告日 2023.09.15

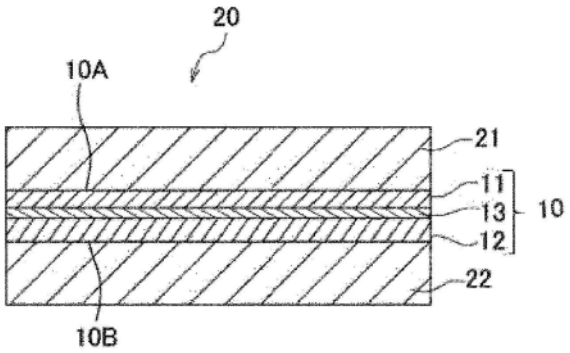
(21)申请号 202080021516.8
(22)申请日 2020.03.19
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113573900 A
(43)申请公布日 2021.10.29
(30)优先权数据
2019-053903 2019.03.20 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/012516 2020.03.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/189786 JA 2020.09.24
(73)专利权人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 太田祐辅 张锦良 中岛大辅
滨田孝则
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
B32B 27/18(2006.01)
C03C 27/12(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
B60J 1/00(2006.01)
B32B 7/023(2006.01)
(56)对比文件
JP 2018168061 A,2018.11.01
WO 2018008179 A1,2018.01.11
CN 103097320 A,2013.05.08
CN 101910084 A,2010.12.08
CN 1533367 A,2004.09.29
审查员 崔海星
权利要求书1页 说明书28页 附图3页

(54)发明名称

热塑性膜及夹层玻璃

(57)摘要

热塑性膜10是具备发光层11的热塑性膜，发光层11包含热塑性树脂、和通过激发光照射而发光的发光材料，使基于JIS R 3211(1998)的厚度2.5mm的2块透明玻璃介由上述热塑性膜进行粘接而获得的夹层玻璃的、基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化为4以下。根据本发明，提供即使在长期暴露于紫外线的情况下，发光强度也不易降低，包含发光材料的热塑性膜。



CN 113573900 B

1.一种热塑性膜,其具备发光层,

所述发光层包含热塑性树脂、和通过照射激发光而发光的发光材料,

夹层玻璃的、基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化为4以下,所述夹层玻璃是使基于JIS R 3211-1998的厚度2.5㎜的2块透明玻璃介由所述热塑性膜进行粘接而获得的。

2.根据权利要求1所述的热塑性膜,发光层中的发光材料的含量相对于热塑性树脂100质量份为0.01质量份以上且5质量份以下。

3.根据权利要求1所述的热塑性膜,其包含可见光吸收剂。

4.根据权利要求1所述的热塑性膜,其含有紫外线吸收剂。

5.根据权利要求3所述的热塑性膜,其还具备含有吸收剂的层,所述含有吸收剂的层是与所述发光层不同的层,并且含有所述可见光吸收剂。

6.根据权利要求5所述的热塑性膜,所述含有吸收剂的层中的可见光吸收剂的含量相对于树脂100质量份为0.0001质量份以上。

7.根据权利要求5所述的热塑性膜,紫外线吸收剂包含于发光层和含有吸收剂的层中的至少任一层中。

8.根据权利要求7所述的热塑性膜,包含所述紫外线吸收剂的层中的紫外线吸收剂的含量相对于树脂100质量份为0.01质量份以上且5质量份以下。

9.根据权利要求5～8中任一项所述的热塑性膜,在所述发光层与所述含有吸收剂的层之间还具备阻挡层。

10.根据权利要求1所述的热塑性膜,将夹层玻璃进行了测定的情况下的可见光透射率Tv为70％以上,所述夹层玻璃是使基于JIS R3211-1998的厚度2.5㎜的2块透明玻璃介由所述热塑性膜进行粘接而获得的。

11.根据权利要求1所述的热塑性膜,其为夹层玻璃用中间膜。

12.一种夹层玻璃,其具备由权利要求11所述的热塑性膜构成的夹层玻璃用中间膜、和2块玻璃板,所述夹层玻璃用中间膜配置在所述2块玻璃板之间。

13.一种夹层玻璃,其具备第1玻璃板、第2玻璃板、和配置在所述第1玻璃板与第2玻璃板之间的热塑性膜,

其包含通过照射激发光而发光的发光材料,并且

基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化为4以下。

14.根据权利要求13所述的夹层玻璃,在所述第2玻璃板的至少一个表面形成有包含可见光吸收剂的被膜。

15.一种图像显示系统,其具备权利要求13或14所述的夹层玻璃、和光源。

热塑性膜及夹层玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性膜、以及具备热塑性膜的夹层玻璃。

背景技术

[0002] 以往，广泛已知使包含树脂成分的热塑性膜介于2块玻璃板之间而进行了一体化的夹层玻璃。热塑性膜往往由在聚乙烯醇缩醛树脂中混配了增塑剂的增塑聚乙烯醇缩醛形成。夹层玻璃由于即使受到外部冲击而破损，玻璃的碎片飞散也少，安全，因此作为汽车等车辆、航空机、建筑物等的窗玻璃而广泛使用。

[0003] 在汽车等的前窗玻璃中，有时应用在与前窗玻璃相同的视场内，显示驾驶所需要的信息等的抬头显示器(HUD)。作为HUD，广泛已知通过使来自设置在仪表板等的投影仪的光在由夹层玻璃构成的前窗玻璃反射，从而使驾驶者可见的HUD。

[0004] 此外，在夹层玻璃中，已知如例如在专利文献1中公开地那样，在2块玻璃之间配置的热塑性膜具有含有粘合剂树脂、和发光材料的发光片(例如，参照专利文献1)。作为发光片所使用的发光材料，有时使用通过照射激发光而发光的荧光材料。具备这样的发光片的夹层玻璃如果使用于例如前窗玻璃，则通过向前窗玻璃照射激发光，可以使前窗玻璃发光，因此研究了应用于HUD等。

[0005] 已知发光材料一般通过太阳光所包含的紫外线而劣化。因此，在专利文献1中，公开了使紫外线吸收剂混配于发光片，或设置与发光片不同的树脂层，使紫外线吸收剂混配于该树脂层。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2014-24312号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 发光片中含有的紫外线吸收剂可以吸收太阳光所包含的紫外线而一定程度抑制发泡片中含有的发光材料的劣化。然而，在含有紫外线吸收剂的发光片中，也已知在长期暴露于太阳光等外光所包含的紫外线的情况下，发光强度逐渐降低，不易长期稳定地获得所希望的图像等。

[0011] 因此，本发明的课题是提供即使在长期暴露于紫外线的情况下，发光强度也不易降低的、包含发光材料的热塑性膜。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明人等进行了深入研究，结果获得了如下认识：上述发光强度降低的原因是因为紫外线照射前后的热塑性膜的黄色指数变化大。基于这样的认识，本发明人等发现通过使黄色指数的变化为一定以下，可获得发光强度不易降低的包含发光材料的热塑性膜，从而完成了以下的本发明。

[0014] 即,本发明为以下[1]～[16]。

[0015] [1]一种热塑性膜,其具备发光层,上述发光层包含热塑性树脂、和通过照射激发光而发光的发光材料,夹层玻璃的、基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化为4以下,所述夹层玻璃是使基于JIS R 3211(1998)的厚度2.5mm的2块透明玻璃介由上述热塑性膜进行粘接而获得的。

[0016] [2]根据上述[1]所述的热塑性膜,发光层中的发光材料的含量相对于热塑性树脂100质量份为0.01质量份以上且5质量份以下。

[0017] [3]根据上述[1]或[2]所述的热塑性膜,其包含可见光吸收剂。

[0018] [4]根据上述[1]～[3]中任一项所述的热塑性膜,其含有紫外线吸收剂。

[0019] [5]根据上述[3]或[4]所述的热塑性膜,其进一步具备含有吸收剂的层,上述含有吸收剂的层是与上述发光层不同的层,并且含有上述可见光吸收剂。

[0020] [6]根据上述[5]所述的热塑性膜,上述含有吸收剂的层中的可见光吸收剂的含量相对于树脂100质量份为0.0001质量份以上。

[0021] [7]根据上述[5]或[6]所述的热塑性膜,上述紫外线吸收剂包含于发光层和含有吸收剂的层中的至少任一层中。

[0022] [8]根据上述[7]所述的热塑性膜,包含上述紫外线吸收剂的层中的紫外线吸收剂的含量相对于树脂100质量份为0.01质量份以上且5质量份以下。

[0023] [9]根据上述[5]～[8]中任一项所述的热塑性膜,在上述发光层与上述含有吸收剂的层之间进一步具备阻挡层。

[0024] [10]根据上述[1]～[9]中任一项所述的热塑性膜,将夹层玻璃进行了测定的情况下的可见光透射率Tv为70%以上,所述夹层玻璃是使基于JIS R 3211(1998)的厚度2.5mm的2块透明玻璃介由上述热塑性膜进行粘接而获得的。

[0025] [11]一种热塑性膜,其具备发光层,上述发光层包含热塑性树脂、和通过照射激发光而发光的发光材料,其进一步含有在360nm以上且780nm以下的波长区域具有最大吸收波长峰的可见光吸收剂。

[0026] [12]根据上述[1]～[11]中任一项所述的热塑性膜,其为夹层玻璃用中间膜。

[0027] [13]一种夹层玻璃,其具备由上述[12]所述的热塑性膜构成的夹层玻璃用中间膜、和2块玻璃板,上述夹层玻璃用中间膜配置在上述2块玻璃板之间。

[0028] [14]一种夹层玻璃,其具备第1玻璃板、第2玻璃板、和配置在上述第1玻璃板与第2玻璃板之间的热塑性膜,其包含通过照射激发光而发光的发光材料,并且基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化为4以下。

[0029] [15]根据上述[14]所述的夹层玻璃,在上述第2玻璃板的至少一个表面形成有包含可见光吸收剂的被膜。

[0030] [16]一种图像显示系统,其具备上述[13]～[15]中任一项所述的夹层玻璃、和光源。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明,可以提供即使在长时间暴露于紫外线的情况下,发光强度也不易降低的热塑性膜和夹层玻璃。

附图说明

[0033] 图1为显示本发明的一实施方式涉及的热塑性膜、和具有该热塑性膜的夹层玻璃的截面图。

[0034] 图2为显示本发明的一实施方式涉及的热塑性膜、和具有该热塑性膜的夹层玻璃的截面图。

[0035] 图3为显示本发明的一实施方式涉及的热塑性膜、和具有该热塑性膜的夹层玻璃的截面图。

[0036] 图4为显示本发明的一实施方式涉及的夹层玻璃的截面图。

[0037] 图5为显示本发明的一实施方式涉及的夹层玻璃的截面图。

[0038] 图6为显示本发明的一实施方式涉及的夹层玻璃的截面图。

[0039] 图7为显示本发明的一实施方式涉及的夹层玻璃的截面图。

具体实施方式

[0040] [热塑性膜]

[0041] 以下,对本发明详细地说明。

[0042] 本发明的热塑性膜具备发光层,发光层包含热塑性树脂、和通过照射激发光而发光的发光材料。在本发明中,使用基于JIS R 3211(1998)的2块透明玻璃作为基准玻璃。使该2块基准玻璃介由本发明的热塑性膜进行粘接而获得的夹层玻璃的、基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化(以下,也简称为黄色指数的变化)为4以下。这里所谓耐光性试验,是指进行紫外线照射,具体而言,通过实施例所记载的方法实施。需要说明的是,在热塑性膜具有被指定为室外面的面的情况下,将该面朝向光源配置而进行耐光性试验。在没有被指定的室外面的情况下,将在对介由热塑性膜进行粘接而获得的夹层玻璃,从一面照射了发光材料能够吸收的激发光时,在一面侧观测到的亮度A、与在另一面侧观测到的亮度B之中的亮度小者作为室外面进行耐光性试验。在没有被指定的室外面,且亮度A和亮度B相同的情况下,在两个方向上进行耐光性试验。

[0043] 黄色指数的变化是指实施了2000小时上述耐光性试验后的夹层玻璃的黄色指数、与进行耐候性试验前的夹层玻璃的黄色指数之差(耐光试验后的夹层玻璃的黄色指数-耐光试验前的夹层玻璃的黄色指数)。

[0044] 在黄色指数的变化超过4的情况下,通过长时间的紫外线照射,热塑性膜的发光强度降低,不易长期稳定地获得所希望的图像等。

[0045] 从更加抑制由长时间的紫外线照射引起的发光强度的降低的观点考虑,黄色指数的变化优选为3以下,更优选为2以下,进一步优选为1以下。黄色指数的变化越小越好,因此下限为0。

[0046] 调整黄色指数的变化的方法没有特别限定,可举出例如,如后述那样,使热塑性膜含有可见光吸收剂的方法、在玻璃的表面形成包含可见光吸收剂的被膜的方法等。

[0047] 需要说明的是,黄色指数也被称为yellow index(YI),使用分光光度计,按照JIS K7105测定。

[0048] 此外,在本发明中,对如上述那样由热塑性膜和基准玻璃制作的夹层玻璃进行了测定的情况下的可见光透射率Tv优选为70%以上。如果可见光透射率Tv为70%以上,则可

以确保一定的透明性，例如，可以使用于汽车的前窗玻璃等。为了可以确保透明性而适合使用于前窗玻璃等窗玻璃，上述可见光透射率Tv更优选为75％以上，进一步优选为80％以上，进一步优选为85％以上。

[0049] 从热塑性膜的透明性的观点考虑，可见光透射率Tv越高越好，但实用上为99％以下，此外，从使黄色指数的变化低的观点考虑，为97％以下。

[0050] 此外，基准玻璃为厚度2.5mm、可见光透射率90.4％的透明玻璃。通过使用透射率高，并且长期黄色指数不易变化的玻璃作为基准玻璃，从而上述黄色指数的变化、可见光透射率Tv可以作为显示基于热塑性膜的黄色指数的变化和透射率的指标而使用。

[0051] [发光层]

[0052] 发光层如上所述包含热塑性树脂、和发光材料。热塑性膜通过具有发光层，从而成为通过照射激发光而发光的发光膜。

[0053] (发光材料)

[0054] 作为发光层所使用的发光材料，可以使用例如，镧系元素配位化合物、具有对苯二甲酸酯结构的发光材料、具有萘二甲酰亚胺骨架的发光材料、具有香豆素骨架的发光材料、具有喹啉骨架的发光材料等。发光材料可以单独使用1种，也可以并用2种以上。通过将发光波长不同的多个发光材料组合，从而不仅可以显示单色的图像，而且可以显示组合了各种颜色的图像。

[0055] 在上述之中，发光材料优选为镧系元素配位化合物、具有对苯二甲酸酯结构的发光材料，更优选为具有对苯二甲酸酯结构的发光材料。

[0056] 镧系元素配位化合物可举出具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物。镧系元素配位化合物之中，具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物通过照射光线而以高的发光强度发光。作为上述具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物，可举出具有包含卤原子的单齿配位体的镧系元素配位化合物、具有包含卤原子的二齿配位体的镧系元素配位化合物、具有包含卤原子的三齿配位体的镧系元素配位化合物、具有包含卤原子的四齿配位体的镧系元素配位化合物、具有包含卤原子的五齿配位体的镧系元素配位化合物、具有包含卤原子的六齿配位体的镧系元素配位化合物等具有包含卤原子的多齿配位体的镧系元素配位化合物。

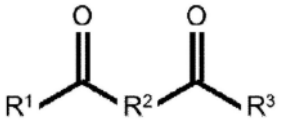
[0057] 其中，具有包含卤原子的二齿配位体的镧系元素配位化合物或具有包含卤原子的三齿配位体的镧系元素配位化合物能够通过照射300～410nm的波长的光而以高的发光强度发光可见光线。

[0058] 而且，上述具有包含卤原子的二齿配位体的镧系元素配位化合物或具有包含卤原子的三齿配位体的镧系元素配位化合物的耐热性也优异。热塑性膜在作为后述夹层玻璃使用时，往往照射太阳光的红外线因而在高温环境下使用，因此通过使用上述具有包含卤原子的二齿配位体的镧系元素配位化合物或具有包含卤原子的三齿配位体的镧系元素配位化合物，可以防止发光材料的劣化。

[0059] 在本说明书中所谓镧系元素，包含镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱或镥。从获得更加高的发光强度考虑，镧系元素优选为钕、铕或铽，更优选为铕或铽，进一步优选为铕。

[0060] 作为上述包含卤原子的二齿配位体，可举出例如，具有下述通式(1)所示的结构的

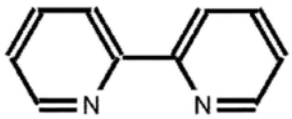
配位体、具有下述通式(2)所示的结构的配位体等。

[0061]  (1)

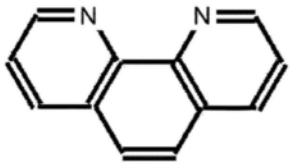
[0062] 在上述通式(1)中，R^1和R^3表示有机基，R^1和R^3中的至少一者为包含卤原子的有机基，R^2表示碳原子数1以上的直链状的有机基。上述R^1和R^3优选为烃基，更优选为碳原子数为1～10的烃基，进一步优选为碳原子数为1～5的烃基，特别优选为碳原子数为1～3的烃基。上述烃基的氢原子的一部分可以被除氢原子以外的原子和官能团取代。作为上述碳原子数为1～3的烃基，可举出氢原子未被取代的甲基、乙基、丙基、氢原子的一部分被卤原子取代了的甲基、乙基、丙基等。作为上述氢原子的一部分被卤原子取代了的甲基、乙基、丙基的卤原子，可以使用氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。作为上述碳原子数为1～3的烃基，从以高的发光强度发光考虑，优选为氢原子的一部分被卤原子取代了的甲基、乙基、丙基，更优选为三氟甲基。

[0063] 上述R^2优选为碳原子数1以上的亚烷基，更优选为碳原子数1～5的亚烷基，最优选为碳原子数1的亚甲基。上述碳原子数1以上的亚烷基的氢原子的一部分可以被除氢原子以外的原子和官能团取代。

[0064] 上述具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物只要具有至少1个包含卤原子的配位体即可，也可以具有不包含卤原子的配位体。作为上述不包含卤原子的配位体，可举出除了不包含卤原子以外与上述通式(1)相同的配位体、具有下述通式(2)～(8)所示的结构的配位体等。具有下述通式(2)～(8)所示的结构的配位体的一部分或全部氢原子可以被取代成-COOR、$-SO_3$、$-NO_2$、-OH、烷基、$-NH_2$等。

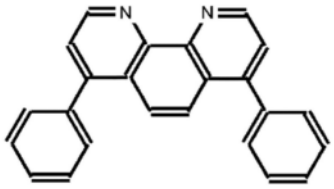
[0065]  (2)

[0066] 需要说明的是，在上述式(2)中，2个N可以在联吡啶骨架的任何位置。可举出例如，在联吡啶骨架的2、2’位、3、3’位、4、4’位、2、3’位、2、4’位、3、4’位具有2个N。其中，优选在2、2’位具有2个N。

[0067]  (3)

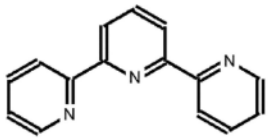
[0068] 需要说明的是，在上述式(3)中，2个N可以在联吡啶骨架的任何位置。

[0069] 其中，优选在1、10位具有2个N。

[0070]  (4)

[0071] 需要说明的是，在上述式(4)中，2个N可以在联吡啶骨架的任何位置。

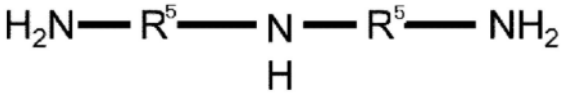
[0072] 其中，优选在1、10位具有2个N。

[0073]  (5)

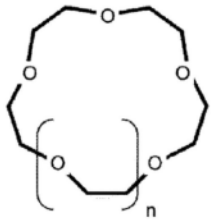
[0074] 需要说明的是，在上述式(5)中，3个N可以在三联吡啶骨架的任何位置。

[0075] $H_2N\text{-}R^4\text{-}NH_2$ (6)

[0076] 在上述式(6)中，中央的R^4表示碳原子数1以上的直链状的有机基。

[0077]  (7)

[0078] 在上述式(7)中，2个R^5表示碳原子数1以上的直链状的有机基。

[0079]  (8)

[0080] 在上述式(8)中，n表示1或2的整数。

[0081] 上述具有包含卤原子的二齿配位体的镧系元素配位化合物可举出例如，三(三氟乙酰丙酮)菲咯啉铕(Eu(TFA)$_3$phen)、三(三氟乙酰丙酮)二苯基菲咯啉铕(Eu(TFA)$_3$dpphen)、三(六氟乙酰丙酮)二苯基菲咯啉铕、三(六氟乙酰丙酮)双(三苯基膦)铕、三(三氟乙酰丙酮)2,2'-联吡啶铕、三(六氟乙酰丙酮)2,2'-联吡啶铕、三(5,5,6,6,7,7,7-七氟-2,4-戊二酮合)2,2'-联吡啶铕([Eu(FPD)$_3$]bpy)、三(三氟乙酰丙酮)3,4,7,8-四甲基-1,10菲咯啉铕([Eu(TFA)$_3$]tmphen)、三(5,5,6,6,7,7,7-七氟-2,4-戊二酮合)菲咯啉铕([Eu(FPD)$_3$]phen)、三联吡啶三氟乙酰丙酮铕、三联吡啶六氟乙酰丙酮铕等。

[0082] 上述具有包含卤原子的二齿配位体的镧系元素配位化合物除此以外还可举出例如，三(三氟乙酰丙酮)菲咯啉铽(Tb(TFA)$_3$phen)、三(三氟乙酰丙酮)二苯基菲咯啉铽(Tb(TFA)$_3$dpphen)、三(六氟乙酰丙酮)二苯基菲咯啉铽、三(六氟乙酰丙酮)双(三苯基膦)铽、三(三氟乙酰丙酮)2,2'-联吡啶铽、三(六氟乙酰丙酮)2,2'-联吡啶铽、三(5,5,6,6,7,7,7-七氟-2,4-戊二酮合)2,2'-联吡啶铽([Tb(FPD)$_3$]bpy)、三(三氟乙酰丙酮)3,4,7,8-四甲基-1,10菲咯啉铽([Tb(TFA)$_3$]tmphen)、三(5,5,6,6,7,7,7-七氟-2,4-戊二酮合)菲咯啉铽([Tb(FPD)$_3$]phen)、三联吡啶三氟乙酰丙酮铽、三联吡啶六氟乙酰丙酮铽等。

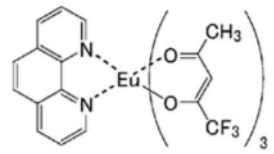
[0083] 作为上述具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物的卤原子，可以使用氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。其中，从使配位体的结构稳定化考虑，氟原子是适合的。

[0084] 上述具有包含卤原子的二齿配位体的镧系元素配位化合物或具有包含卤原子的三齿配位体的镧系元素配位化合物之中，特别是从初始发光性优异考虑，具有具有包含卤原子的乙酰丙酮骨架的二齿配位体的镧系元素配位化合物是适合的。

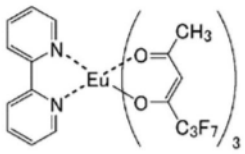
[0085] 上述具有具有包含卤原子的乙酰丙酮骨架的二齿配位体的镧系元素配位化合物可举出例如，Eu(TFA)$_3$phen、Eu(TFA)$_3$dpphen、Eu(HFA)$_3$phen、[Eu(FPD)$_3$]bpy、[Eu(TFA)$_3$]tmphen、[Eu(FPD)$_3$]phen等。示出这些具有具有包含卤原子的乙酰丙酮骨架的二齿配位体的镧系元素配位化合物的结构。

[0086]

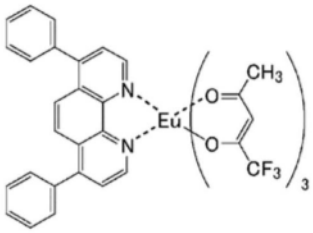
Eu(TFA)$_3$phen



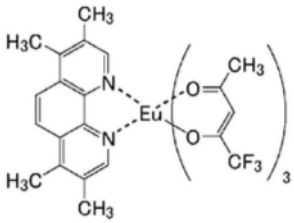
[Eu(FPD)$_3$]bpy



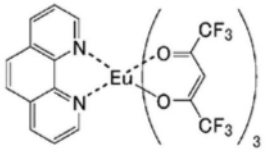
Eu(TFA)$_3$dpphen



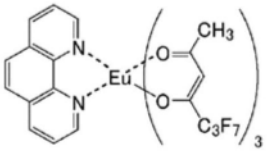
[Eu(TFA)$_3$]tmphen



Eu(HFA)$_3$phen



[Eu(FPD)$_3$]phen



[0087] 上述具有具有包含卤原子的乙酰丙酮骨架的二齿配位体的镧系元素配位化合物除此以外还可举出例如,Tb(TFA)$_3$phen、Tb(TFA)$_3$dpphen、Tb(HFA)$_3$phen、[Tb(FPD)$_3$]bpy、[Tb(TFA)$_3$]tmphen、[Tb(FPD)$_3$]phen等。

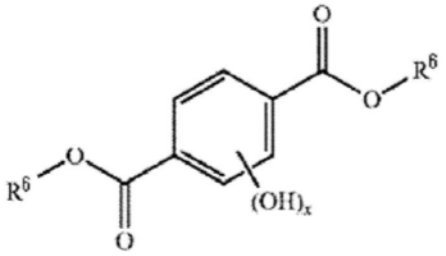
[0088] 上述具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物优选为粒子状。通过为粒子状,从而使上述具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物在发光层中微分散变得更容易。

[0089] 在上述具有包含卤原子的配位体的镧系元素配位化合物为粒子状的情况下,镧系元素配位化合物的平均粒径的优选的下限为0.01μm,优选的上限为10μm,更优选的下限为0.03μm,更优选的上限为1μm。

[0090] <平均粒径的测定方法>

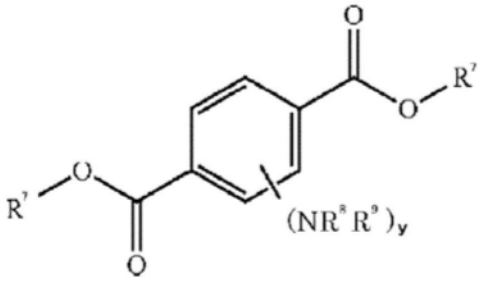
[0091] 使镧系元素配位化合物以约0.1质量%的浓度分散于甲醇(溶剂的折射率:1.3292,溶剂的粘度:0.59mPa·s)后,施加超声波使其均匀分散,使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(HORIBA社制)在液体温度25℃下测定。关于平均粒径,将累积体积为50%时的1次粒径(d50)设为平均粒径。

[0092] 上述具有对苯二甲酸酯结构的发光材料通过照射激发光而发光。上述具有对苯二甲酸酯结构的发光材料可举出例如,具有下述通式(9)所示的结构的化合物、具有下述通式(10)所示的结构的化合物。它们可以单独使用,也可以使用2种以上。



(9)

[0093]



(10)

[0094] 在上述通式(9)中，R^6表示有机基，x为1、2、3或4。

[0095] 从热塑性膜的可见光透射率Tv更加变高考虑，x优选为1或2，x更优选为2。此外，更优选在苯环的2位或5位具有羟基，进一步优选在苯环的2位和5位具有羟基。

[0096] 上述R^6的有机基优选为烃基，更优选为碳原子数为1～10的烃基，进一步优选为碳原子数为1～5的烃基，特别优选为碳原子数为1～3的烃基。如果上述烃基的碳原子数为10以下，则可以使上述具有对苯二甲酸酯结构的发光材料容易地分散于发光层。上述烃基优选为烷基。

[0097] 作为具有上述通式(9)所示的结构的化合物，可举出例如，2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯、2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯等。其中，具有上述通式(9)所示的结构的化合物优选为2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯。

[0098] 在上述通式(10)中，R^7表示有机基、R^8和R^9表示氢原子或有机基，y为1、2、3或4。

[0099] 上述R^7的有机基优选为烃基，更优选为碳原子数为1～10的烃基，进一步优选为碳原子数为1～5的烃基，特别优选为碳原子数为1～3的烃基。如果上述烃基的碳原子数为上述上限以下，则可以使上述具有对苯二甲酸酯结构的发光材料容易地分散在发光层中。上述烃基优选为烷基。

[0100] 在上述通式(10)中，R^8和R^9的有机基例如为碳原子数为1～10的烃基，作为有机基，优选为碳原子数为1～5的烃基，更优选为碳原子数为1～3的烃基，作为烃基，优选为烷基。此外，R^8和R^9都优选为氢原子。y优选为1或2，进一步优选为2。此外，更优选在苯环的2位或5位具有NR^8R^9，进一步优选在苯环的2位和5位具有NR^8R^9。

[0101] 作为具有上述通式(10)所示的结构的化合物，优选为2,5-二氨基对苯二甲酸二乙酯。

[0102] 上述具有萘二甲酰亚胺骨架的发光材料，具体而言，可举出例如，4-溴-1,8-萘二甲酰亚胺、4-氨基-1,8-萘二甲酰亚胺、4-甲氧基-N-甲基萘二甲酸酰亚胺、萘二甲酰亚胺、4-氨基萘二甲酰亚胺、N-甲基-4-氨基萘二甲酰亚胺、N-乙基-4-氨基萘二甲酰亚胺、N-丙基-4-氨基萘二甲酰亚胺、N-正丁基-4-氨基萘二甲酰亚胺、4-乙酰氨基萘二甲酰亚胺、N-甲基-4-乙酰氨基萘二甲酰亚胺、N-乙基-4-乙酰氨基萘二甲酰亚胺、N-丙基-4-乙酰氨基萘二

甲酰亚胺、N-正丁基-4-乙酰氨基萘二甲酰亚胺、N-甲基-4-甲氧基萘二甲酰亚胺、N-乙基-4-甲氧基萘二甲酰亚胺、N-丙基-4-甲氧基萘二甲酰亚胺、N-正丁基-4-甲氧基萘二甲酰亚胺、N-甲基-4-乙氧基萘二甲酰亚胺、N-乙基-4-乙氧基萘二甲酰亚胺、N-丙基-4-乙氧基萘二甲酰亚胺、N-正丁基-4-乙氧基萘二甲酰亚胺、Lumogen F Violet 570(商品名,BASF Japan社制)、Lumogen F Blue 650(商品名,BASF Japan社制)等。

[0103] 上述具有香豆素骨架的发光材料可举出例如,在香豆素环7位具有给电子性取代基的衍生物。更具体而言,可举出作为以在香豆素环7位具有氨基作为特征的衍生物的3-(2'-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素(香豆素6)、3-(2'-苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素(香豆素7)、3-(2'-N-甲基苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素(香豆素30)、2,3,5,6-1H,4H-四氢-8-三氟甲基喹嗪(9,9a,1-gh)香豆素(香豆素153)等香豆素系色素、碱性黄51等香豆素色素系染料、以及以在香豆素环7位具有羟基作为特征的7-羟基香豆素、3-氰基-7-羟基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素、7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、7-二甲基氨基环戊[c]-香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-8-甲基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹嗪-10-酮、7-氨基-4-三氟甲基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-氰基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹嗪-10-酮、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-羰-叔丁氧基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹嗪-10-酮、7-乙基氨基-6-甲基-4-三氟甲基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-羰乙氧基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹嗪-10-酮、7-二乙基氨基-3-(1-甲基苯并咪唑基)香豆素、7-二甲基氨基-4-三氟甲基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-羧基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹嗪-10-酮、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-9-乙酰[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹嗪-10-酮、3-(2-苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素、1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-8-三氟甲基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gH]喹嗪-10-酮、3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素、7-二乙基氨基香豆素、7-二乙基氨基-4-三氟甲基香豆素、2,3,6,7-四氢-9-(三氟甲基)-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-ij]喹嗪-11-酮、7-氨基-4-甲基香豆素、4,6-二甲基-7-乙基氨基香豆素等。

[0104] 上述具有喹啉骨架的发光材料具体而言可举出例如,2-(3-氧代二氢吲哚-1-亚基)甲基喹啉等。

[0105] 发光层中的发光材料的含量相对于热塑性树脂100质量份优选为5质量份以下,更优选为1质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下,更进一步优选为0.2质量份以下。通过使含量为这些上限值以下,从而易于使热塑性膜的黄色指数的变化减少,并且热塑性膜的透明性提高,易于使可见光透射率Tv高。

[0106] 发光层中的发光材料的含量相对于热塑性树脂100质量份优选为0.01质量份以上,更优选为0.03质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上。通过使发光材料的含量为这些下限值以上,从而通过照射激发光,可以使所希望的图像等以良好的可见性显示。

[0107] [热塑性树脂]

[0108] 本发明的发光层含有热塑性树脂。发光层通过含有热塑性树脂,从而易于发挥作为粘接层的功能,与玻璃板等其它层的粘接性变得良好。热塑性树脂成为发光层中的基体成分,上述发光材料被分散或溶解在热塑性树脂中。

[0109] 作为热塑性树脂,没有特别限定,可举出例如,聚乙烯醇缩醛树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、离子交联聚合物树脂、聚氨酯树脂、热塑性弹性体等。通过使用这些树脂,从

而易于确保与玻璃板的粘接性。

[0110] 在本发明的发光层中热塑性树脂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。它们之中，优选为选自聚乙烯醇缩醛树脂和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂中的至少1种，特别是，在与增塑剂并用的情况下，从对玻璃发挥优异的粘接性的方面考虑，更优选为聚乙烯醇缩醛树脂。

[0111] (聚乙烯醇缩醛树脂)

[0112] 聚乙烯醇缩醛树脂通过将聚乙烯醇用醛进行缩醛化而获得。此外，聚乙烯醇例如通过将聚乙酸乙烯酯等聚乙烯基酯皂化而获得。聚乙烯醇缩醛树脂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0113] 缩醛化所使用的醛没有特别限定，适合使用碳原子数为1～10的醛，更优选为碳原子数为2～6的醛，进一步优选为碳原子数为4的醛。

[0114] 上述碳原子数为1～10的醛没有特别限定，可举出例如，正丁醛、异丁醛、正戊醛、2-乙基丁醛、正己醛、正辛醛、正壬醛、正癸醛、甲醛、乙醛、苯甲醛等。其中，优选为正丁醛、正己醛、正戊醛，更优选为正丁醛。这些醛可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0115] 此外，作为聚乙烯醇，一般使用皂化度80～99.8摩尔％的聚乙烯醇。为了将聚乙烯醇缩醛树脂的平均聚合度调整为所希望的范围内，聚乙烯醇的平均聚合度优选为500以上，此外，优选为4000以下。聚乙烯醇的平均聚合度更优选为1000以上，此外，更优选为3600以下。聚乙烯醇的平均聚合度通过按照JIS K6726“ポリビニルアルコール試験方法(聚乙烯醇试验方法)”的方法而求出。

[0116] 聚乙烯醇缩醛树脂所包含的缩醛基的碳原子数没有特别限定，优选为1～10，更优选为2～6，进一步优选为4。作为缩醛基，具体而言，特别优选为缩丁醛基，因此，作为聚乙烯醇缩醛树脂，优选为聚乙烯醇缩丁醛树脂。

[0117] 聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛化度优选为40摩尔％以上，此外，优选为85摩尔％以下。此外，缩醛化度更优选为60摩尔％以上，此外，更优选为75摩尔％以下。需要说明的是，所谓缩醛化度，在缩醛基为缩丁醛基，聚乙烯醇缩醛树脂为聚乙烯醇缩丁醛树脂的情况下，是指缩丁醛化度。

[0118] 聚乙烯醇缩醛树脂的羟基量优选为15摩尔％以上，此外，优选为35摩尔％以下。通过使羟基量为15摩尔％以上，从而与玻璃板等的粘接性易于变得良好，使夹层玻璃的耐贯通性等易于良好。此外，通过使羟基量为35摩尔％以下，从而例如在使用于夹层玻璃时防止夹层玻璃变得过硬。聚乙烯醇缩醛树脂的羟基量更优选为20摩尔％以上，此外更优选为33摩尔％以下。

[0119] 聚乙烯醇缩醛树脂的乙酰化度(乙酰基量)优选为0.1摩尔％以上，此外，优选为20摩尔％以下。通过乙酰化度为上述下限值以上，从而与增塑剂等的相容性易于变得良好。此外，通过为上述上限值以下，从而发光层的耐湿性变高。从这些观点考虑乙酰化度更优选为0.3摩尔％以上，进一步优选为0.5摩尔％以上，此外，更优选为10摩尔％以下，进一步优选为5摩尔％以下。

[0120] 需要说明的是，羟基量、缩醛化度(缩丁醛化度)、和乙酰化度可以由通过按照JIS K6728“ポリビニルブチラール試験方法(聚乙烯醇缩丁醛试验方法)”的方法测定的结果算出。

[0121] 聚乙烯醇缩醛树脂的平均聚合度优选为500以上，此外，优选为4000以下。通过使平均聚合度为500以上，从而夹层玻璃的耐贯通性变得良好。此外，通过使平均聚合度为4000以下，从而夹层玻璃的成型易于进行。聚合度更优选为1000以上，此外更优选为3600以下。需要说明的是，聚乙烯醇缩醛树脂的平均聚合度与成为原料的聚乙烯醇的平均聚合度相同，可以通过聚乙烯醇的平均聚合度而求出。

[0122] (乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂)

[0123] 作为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂，可以为非交联型的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂，此外，也可以为高温交联型的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂。作为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂，也可以使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物、乙烯-乙酸乙烯酯的水解物等那样的乙烯-乙酸乙烯酯改性体树脂。

[0124] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂的按照JIS K 6730“エチレン・酢酸ビニル樹脂試験方法(乙烯/乙酸乙烯酯树脂试验方法)”或JIS K 6924-2:1997测定的乙酸乙烯酯含量优选为10质量％以上且50质量％以下，更优选为20质量以上且40质量％以下。通过使乙酸乙烯酯含量为这些下限值以上，从而对玻璃的粘接性变高，此外，在使用于夹层玻璃时夹层玻璃的耐贯通性易于变得良好。此外，通过使乙酸乙烯酯含量为这些上限值以下，从而发光层的断裂强度变高，夹层玻璃的耐冲击性变得良好。

[0125] (离子交联聚合物树脂)

[0126] 作为离子交联聚合物树脂，没有特别限定，可以使用各种离子交联聚合物树脂。具体而言，可举出乙烯系离子交联聚合物、苯乙烯系离子交联聚合物、全氟化碳系离子交联聚合物、遥爪离子交联聚合物、聚氨酯离子交联聚合物等。它们之中，从后述夹层玻璃的机械强度、耐久性、透明性等变得良好方面、对玻璃的粘接性优异方面考虑，优选为乙烯系离子交联聚合物。

[0127] 作为乙烯系离子交联聚合物，乙烯/不饱和羧酸共聚物的离子交联聚合物由于透明性和强韧性优异因此适合使用。乙烯/不饱和羧酸共聚物为至少具有来源于乙烯的结构单元和来源于不饱和羧酸的结构单元的共聚物，也可以具有来源于其它单体的结构单元。

[0128] 作为不饱和羧酸，可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等，优选为丙烯酸、甲基丙烯酸，特别优选为甲基丙烯酸。此外，作为其它单体，可举出丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1-丁烯等。

[0129] 作为乙烯/不饱和羧酸共聚物，如果将该共聚物所具有的全部结构单元设为100摩尔％，则优选具有来源于乙烯的结构单元75～99摩尔％，优选具有来源于不饱和羧酸的结构单元1～25摩尔％。

[0130] 乙烯/不饱和羧酸共聚物的离子交联聚合物为通过将乙烯/不饱和羧酸共聚物所具有的羧基的至少一部分用金属离子进行中和或交联而获得的离子交联聚合物树脂，该羧基的中和度通常为1～90％，优选为5～85％。

[0131] 作为离子交联聚合物树脂中的离子源，可举出锂、钠、钾、铷、铯等碱金属、镁、钙、锌等多价金属，优选为钠、锌。

[0132] 作为离子交联聚合物树脂的制造方法，没有特别限定，能够通过以往公知的制造方法制造。例如在使用乙烯/不饱和羧酸共聚物的离子交联聚合物作为离子交联聚合物树脂的情况下，例如，通过将乙烯与不饱和羧酸在高温、高压下进行自由基共聚，制造乙烯/不

饱和羧酸共聚物。进而，通过使该乙烯/不饱和羧酸共聚物、与包含上述离子源的金属化合物反应，可以制造乙烯/不饱和羧酸共聚物的离子交联聚合物。

[0133] (聚氨酯树脂)

[0134] 作为聚氨酯树脂，可举出通过使异氰酸酯化合物与二醇化合物反应而获得的聚氨酯、使异氰酸酯化合物、与二醇化合物、进一步多胺等增链剂反应而获得的聚氨酯等。此外，聚氨酯树脂可以含有硫原子。在该情况下，使上述二醇的一部分或全部为选自多硫醇和含硫多元醇中的物质为好。聚氨酯树脂可以使与有机玻璃的粘接性良好。因此，在玻璃板为有机玻璃的情况下适合使用。

[0135] (热塑性弹性体)

[0136] 作为热塑性弹性体，可举出苯乙烯系热塑性弹性体、脂肪族聚烯烃。作为苯乙烯系热塑性弹性体，没有特别限定，可以使用公知的物质。苯乙烯系热塑性弹性体一般具有成为硬链段的苯乙烯单体聚合物嵌段、与成为软链段的共轭二烯化合物聚合物嵌段或其氢化嵌段。作为苯乙烯系热塑性弹性体的具体例，可举出苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯/异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、以及其氢化体。

[0137] 上述脂肪族聚烯烃可以为饱和脂肪族聚烯烃，也可以为不饱和脂肪族聚烯烃。上述脂肪族聚烯烃可以为以链状烯烃作为单体的聚烯烃，也可以为以环状烯烃作为单体的聚烯烃。从有效地提高发光层的保存稳定性等观点考虑，上述脂肪族聚烯烃优选为饱和脂肪族聚烯烃。

[0138] 作为上述脂肪族聚烯烃的材料，可举出乙烯、丙烯、1-丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、反式-2-戊烯、顺式-2-戊烯、1-己烯、反式-2-己烯、顺式-2-己烯、反式-3-己烯、顺式-3-己烯、1-庚烯、反式-2-庚烯、顺式-2-庚烯、反式-3-庚烯、顺式-3-庚烯、1-辛烯、反式-2-辛烯、顺式-2-辛烯、反式-3-辛烯、顺式-3-辛烯、反式-4-辛烯、顺式-4-辛烯、1-壬烯、反式-2-壬烯、顺式-2-壬烯、反式-3-壬烯、顺式-3-壬烯、反式-4-壬烯、顺式-4-壬烯、1-癸烯、反式-2-癸烯、顺式-2-癸烯、反式-3-癸烯、顺式-3-癸烯、反式-4-癸烯、顺式-4-癸烯、反式-5-癸烯、顺式-5-癸烯、4-甲基-1-戊烯、和乙烯基环己烷等。

[0139] [增塑剂]

[0140] 本发明的发光层可以进一步含有增塑剂。发光层通过含有增塑剂从而变得柔软，其结果，可以使热塑性膜、夹层玻璃的柔软性提高，也使夹层玻璃的耐贯通性提高。进一步，也能够发挥对玻璃板的高的粘接性。在使用聚乙烯醇缩醛树脂作为热塑性树脂的情况下如果含有增塑剂则是特别有效的。

[0141] 作为增塑剂，可举出例如，一元有机酸酯和多元有机酸酯等有机酯增塑剂、以及有机磷酸增塑剂和有机亚磷酸增塑剂等磷酸增塑剂等。其中，优选为有机酯增塑剂。

[0142] 作为一元有机酸酯，可举出二醇与一元有机酸所成的酯。作为二醇，可举出各亚烷基单元为碳原子数2～4、优选为碳原子数2或3，亚烷基单元的重复数为2～10、优选为2～4的聚亚烷基二醇。此外，作为二醇，也可以为碳原子数2～4、优选为碳原子数2或3，重复单元为1的单亚烷基二醇。

[0143] 作为二醇，具体而言，可举出乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、四丙二醇、丁二醇等。

[0144] 作为一元有机酸，可举出碳原子数3～10的有机酸，具体而言，可举出丁酸、异丁酸、己酸、2-乙基丁酸、2-乙基戊酸、庚酸、正辛酸、2-乙基己酸、正壬酸和癸酸等。

[0145] 作为具体的一元有机酸，可举出三甘醇二-2-乙基丁酸酯、三甘醇二-2-乙基己酸酯、三甘醇二辛酸酯、三甘醇二-正辛酸酯、三甘醇二-正庚酸酯、四甘醇二-正庚酸酯、四甘醇二-2-乙基己酸酯、二甘醇二-2-乙基丁酸酯、二甘醇二-2-乙基己酸酯、双丙甘醇二-2-乙基丁酸酯、三甘醇二-2-乙基戊酸酯、四甘醇二-2-乙基丁酸酯、二甘醇二癸酸酯、三甘醇二-正庚酸酯、四甘醇二-正庚酸酯、三甘醇二-2-乙基丁酸酯、乙二醇二-2-乙基丁酸酯、1,2-丙二醇二-2-乙基丁酸酯、1,3-丙二醇二-2-乙基丁酸酯、1,4-丁二醇二-2-乙基丁酸酯、1,2-丁二醇二-2-乙基丁酸酯等。

[0146] 此外，作为多元有机酸酯，可举出例如，己二酸、癸二酸、壬二酸等碳原子数4～12的二元有机酸与碳原子数4～10的醇所成的酯化合物。碳原子数4～10的醇可以为直链，也可以具有支链结构，也可以具有环状结构。

[0147] 具体而言，可举出癸二酸二丁酯、壬二酸二辛酯、己二酸二己酯、己二酸二辛酯、己二酸己基环己酯、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬酯、二丁基卡必醇己二酸酯、混合型己二酸酯等。此外，可以为油改性癸二酸醇酸等。作为混合型己二酸酯，可举出由选自碳原子数4～9的烷基醇和碳原子数4～9的环状醇中的2种以上醇制作的己二酸酯。

[0148] 作为有机磷酸增塑剂，可举出磷酸三丁氧基乙酯、磷酸异癸基苯酯和磷酸三异丙酯等磷酸酯等。

[0149] 增塑剂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0150] 作为增塑剂，上述之中，优选为二醇与一元有机酸所成的酯，特别适合使用三甘醇-二-2-乙基己酸酯(3GO)。

[0151] 在发光层中增塑剂的含量没有特别限定，相对于热塑性树脂100质量份优选为20质量份以上，此外，优选为80质量份以下。如果使增塑剂的含量为20质量份以上，则夹层玻璃变得适度柔软，耐贯通性等变得良好。此外，如果使增塑剂的含量为80质量份以下，则防止增塑剂从发光层分离。增塑剂的含量更优选为30质量份以上，进一步优选为35质量份以上，此外，更优选为70质量份以下，进一步优选为63质量份以下。

[0152] 此外，在发光层中，热塑性树脂、或热塑性树脂和增塑剂成为主成分，热塑性树脂和增塑剂的合计量以发光层总量基准计通常为70质量%以上，优选为80质量%以上，进一步优选为90质量%以上且小于100质量%。

[0153] 发光层的厚度优选为0.05～1.5mm，更优选为0.1～1mm，进一步优选为0.2～0.8mm。通过使发光层的厚度为0.05mm以上，从而能够发挥充分的发光性能。此外，夹层玻璃的耐贯通性也变得良好。通过使发光层的厚度为1.5mm以下，从而防止发光层的透明性降低。

[0154] (可见光吸收剂)

[0155] 本发明的热塑性膜优选含有可见光吸收剂。可见光吸收剂在360nm以上且780nm以下的波长区域具有最大吸收波长峰。可见光吸收剂优选为优选至少吸收400～420nm的波长区域的光的化合物。通过使用吸收400～420nm的波长区域的光的化合物作为可见光吸收剂，从而易于减少热塑性膜的黄色指数的变化，即使通过长时间的紫外线照射，也可以将发光强度维持得高。推测这是因为，通过使用这样的波长区域的可见光吸收剂，从而易于吸收

成为黄色化的原因的波长的光。

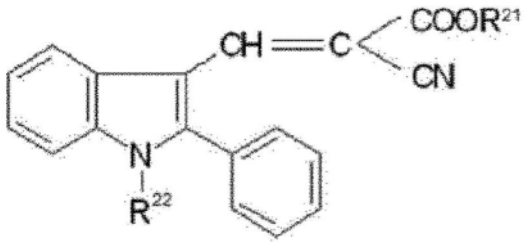
[0156] 此外，上述具有400～420nm的波长区域的光的化合物不需要最大吸收波长峰一定在400～420nm。然而，关于可见光吸收剂的最大吸收波长峰，为了可以一定量吸收400～420nm的波长区域的光，最大吸收波长峰在400～420nm的波长区域、或其附近为好。具体而言，可见光吸收剂的最大吸收波长峰为380nm以上且430nm以下，优选为390nm以上且430nm以下，更优选为400nm以上且425nm以下。

[0157] 需要说明的是，在本说明书中，可见光吸收剂和后述紫外线吸收剂的最大吸收波长峰可以通过以下方法测定。相对于氯仿100质量份，混合测定的化合物0.0002～0.002质量份，获得氯仿溶液。将所得的氯仿溶液向光程长度1.0cm的分光光度计用石英池加入。使用自动记录分光光度计(日立制作所社制“U4100”)，测定300～2500nm透射率，求出极大吸收波长峰。所谓极大吸收波长峰，是透射率显示极小值的波长，有时存在多个，在该情况下，所谓最大吸收波长峰，是指该极小值最小的波长。

[0158] 作为吸收400～420nm的波长区域的光的可见光吸收剂的具体例，可举出吲哚系化合物、苯并三唑系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物。它们之中，优选为吲哚系化合物。可见光吸收剂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0159] ＜吲哚系化合物＞

[0160] 吲哚系化合物为具有吲哚骨架，并能够至少吸收400～420nm的波长区域的光的化合物。作为吲哚系化合物，优选可举出以下通式(12)所示的化合物。

[0161] 

(12)

[0162] 在式(12)中，R^{21}表示碳原子数为1～3的烷基，R^{22}表示氢原子、碳原子数为1～10的烷基、或碳原子数为7～10的芳烷基。

[0163] R^{21}和R^{22}的烷基分别可以具有直链结构，也可以具有支链结构。作为上述式(12)中的R^{21}，可举出例如，甲基、乙基、异丙基、正丙基等，其中，R^{21}优选为甲基、乙基、异丙基，从耐光性的观点考虑，更优选为甲基或乙基。

[0164] 式(12)中的R^{22}优选为碳原子数为1～10的烷基，更优选为碳原子数为1～8的烷基。作为碳原子数为1～10的烷基，可举出例如，甲基、乙基、异丙基、正丙基、异丁基、正丁基、戊基、己基、2-乙基己基、正辛基等。此外，作为碳原子数为7～10的芳烷基，可举出例如，苄基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基等。

[0165] 吲哚系化合物没有特别限定，最大吸收波长峰例如为380～400nm，优选为385～395nm。

[0166] 作为可见光吸收剂而使用的苯并三唑系化合物可举出设置了与苯并三唑骨架的5、6位结合，与苯基环一起形成5元环或6元环的杂环基的苯并三唑系化合物。苯并三唑系化合物一般吸收紫外线区域的光，但通过进一步形成杂环基，从而吸收波长移动到长波长侧。因此，具有上述结构的苯并三唑系化合物能够吸收400～420nm的波长区域的光。此外，最大吸收波长峰也如上述那样也能够位于400～420nm的波长区域、或其附近。作为构成杂环基

的原子，可举出氮原子、氧原子、硫原子。此外，杂环与苯并三唑骨架结合而成的多环骨架也可以2个以上介由交联基而结合。

[0167] 如上述那样吸收波长移动到长波长侧的苯并三唑系化合物也记载在例如国际公开第2008/000646号等中。

[0168] 作为用作可见光吸收剂的氰基丙烯酸酯系化合物，可举出具有2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯的基本骨架，并结合了吸电子基作为苯环的取代基的氰基丙烯酸酯系化合物。作为吸电子基，可举出卤基、酯基等。此外，吸电子基也可以为与苯环一起形成5元环或6元环等的杂环基，与苯环一起形成多环。具有2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯骨架的化合物吸收紫外线，但通过如上述那样结合吸电子基，从而吸收波长区域能够移动到长波长侧而吸收400～420nm的波长区域的光。

[0169] 此外，作为可见光吸收剂而使用的二苯甲酮系化合物可举出具有二苯甲酮骨架，并结合了吸电子基作为苯环的取代基的二苯甲酮系化合物。作为吸电子基，可举出卤基、酯基等，此外，吸电子基也可以为与苯环一起形成5元环或6元环等的杂环基，与苯环一起形成多环。二苯甲酮系化合物可以为以二苯甲酮骨架的羰基(C＝O)为中心而对称的化合物。

[0170] 具有二苯甲酮骨架的化合物吸收紫外线，但通过如上述那样结合吸电子基，从而吸收波长区域能够移动到长波长侧而吸收400～420nm的波长区域的光。

[0171] 〔染料和颜料〕

[0172] 作为可见光吸收剂的优选的其它实施方式，可举出包含选自染料和颜料中的至少1种以上。通过使用这样的可见光吸收剂，可以使夹层玻璃的一面与另一面的亮度之差更大。此外，通过使用染料、颜料，可以确保遮光性，提高私密保护性等。

[0173] 作为染料，没有特别限定，可举出例如，蒽醌染料、喹啉染料、异喹啉染料、单偶氮染料、双偶氮染料、喹酞酮染料、苝染料、三苯基甲烷染料、次甲基染料等黄色染料、酞菁化合物、萘酞菁化合物、蒽酞菁化合物等。它们之中，从抑制发光强度的降低的观点考虑，优选为黄色染料、酞菁化合物，优选将黄色染料和酞菁化合物并用。作为上述黄色染料，优选为苝染料，作为上述酞菁化合物，优选为含有钒原子或铜原子的酞菁化合物，更优选为含有铜原子的酞菁化合物。

[0174] 作为颜料，可以使用钛黑、炭黑、苯胺黑等黑色颜料等，其中优选为炭黑。

[0175] 颜料优选与上述染料并用而使用，特别是，从抑制发光强度的降低的观点考虑，优选将酞菁化合物、苝染料、炭黑等黑色颜料并用，或将蒽醌染料与炭黑等黑色颜料并用。

[0176] [含有吸收剂的层]

[0177] 可见光吸收剂可以在发光层中被含有，但优选设置与发光层不同的层，在该不同的层(以下，也称为“含有吸收剂的层”)中被含有。含有吸收剂的层直接或介由其它层而被叠层于发光层，热塑性膜具有多层结构为好。

[0178] 在热塑性膜具备含有吸收剂的层，并且被使用于汽车的前窗玻璃等窗玻璃的情况下，发光层配置在室内侧(即，在汽车中为车内侧)，含有吸收剂的层配置在室外侧(即，在汽车中为车外侧)为好。如果含有吸收剂的层配置在室外侧，则在外光入射到热塑性膜时，外光经由含有吸收剂的层而入射到发光层。由此，易于使热塑性膜的黄色指数的变化减少。可以认为这是因为，在外光中的特定的波长的光入射到发光层前，被可见光吸收剂所吸收。

[0179] 此外，通过设置含有可见光吸收剂的含有吸收剂的层，从而在从室内侧的激发光

源对热塑性膜照射了激发光时，来自激发光源的激发光不被可见光吸收剂吸收而入射到发光层。因此，即使热塑性膜含有可见光吸收剂，也不会通过该可见光吸收剂而阻碍由激发光引起的发光层的发光。

[0180] 含有吸收剂的层优选除了可见光吸收剂以外还含有热塑性树脂。含有吸收剂的层通过含有热塑性树脂，从而易于与发光层、后述阻挡层粘接，热塑性膜的成型变得容易。此外，热塑性膜对玻璃板的粘接性也易于提高。在含有吸收剂的层中，可见光吸收剂、后述紫外线吸收剂被分散或溶解于热塑性树脂为好。

[0181] 作为含有吸收剂的层所使用的热塑性树脂，没有特别限定，可举出例如，聚乙烯醇缩醛树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、离子交联聚合物树脂、聚氨酯树脂、热塑性弹性体等。通过使用这些树脂，从而易于确保与玻璃板的粘接性。

[0182] 在本发明的含有吸收剂的层中热塑性树脂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。它们之中，优选为选自聚乙烯醇缩醛树脂和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂中的至少1种，特别是，在与增塑剂并用的情况下，从对玻璃发挥优异的粘接性的方面考虑，更优选为聚乙烯醇缩醛树脂。

[0183] 在含有吸收剂的层含有热塑性树脂的情况下，发光层中的热塑性树脂与含有吸收剂的层中的热塑性树脂可以使用相同种类的树脂，也可以使用不同种类的树脂，但优选使用相同种类的树脂。例如，如果发光层中的热塑性树脂为聚乙烯醇缩醛树脂，则优选含有吸收剂的层中的热塑性树脂也为聚乙烯醇缩醛树脂。此外，例如，如果发光层中的热塑性树脂为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂，则优选含有吸收剂的层中的热塑性树脂也为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂。

[0184] 需要说明的是，聚乙烯醇缩醛树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、离子交联聚合物树脂、聚氨酯树脂、和热塑性弹性体的详细内容如在发光层中说明的那样，因此其说明省略。

[0185] 在含有吸收剂的层含有热塑性树脂的情况下，可以进一步含有增塑剂。含有吸收剂的层通过含有增塑剂从而变得柔软，例如在使用于夹层玻璃的情况下使夹层玻璃柔软。进一步，也能够发挥对玻璃板的高的粘接性。在含有吸收剂的层使用聚乙烯醇缩醛树脂作为热塑性树脂的情况下，如果含有增塑剂则是特别有效的。

[0186] 作为增塑剂，可举出例如，一元有机酸酯和多元有机酸酯等有机酯增塑剂、以及有机磷酸增塑剂和有机亚磷酸增塑剂等磷酸增塑剂等。增塑剂的具体例如上所述。它们之中，优选为有机酯增塑剂，特别适合使用三甘醇-二-2-乙基己酸酯(3GO)。在含有吸收剂的层中，增塑剂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0187] 在含有吸收剂的层中，增塑剂的含量没有特别限定，但相对于热塑性树脂100质量份，优选的下限为30质量份，优选的上限为70质量份。如果使增塑剂的含量为30质量份以上，则夹层玻璃变得适度柔软，操作性等变得良好。此外，如果使增塑剂的含量为70质量份以下，则防止增塑剂从含有吸收剂的层分离。增塑剂的含量的更优选的下限为35质量份，更优选的上限为63质量份。

[0188] 此外，含有吸收剂的层为热塑性树脂、或热塑性树脂和增塑剂成为主成分的层为好，热塑性树脂和增塑剂的合计量以含有吸收剂的层总量基准计通常为70质量％以上，优选为80质量％以上，进一步优选为90质量％以上。

[0189] 含有吸收剂的层中的可见光吸收剂的含量相对于热塑性树脂100质量份优选为0.0001质量份以上，更优选为0.001质量份以上，进一步优选为0.002质量份以上。此外，优选为0.5质量份以下，更优选为0.3质量份以下，进一步优选为0.1质量份以下，更进一步优选为0.01质量份以下。通过使可见光吸收剂的含量为上述下限值以上，从而可以减少黄色指数的变化。此外，通过为上述上限值以下，可以防止通过可见光吸收剂而含有吸收剂的层产生色调，并且易于发挥与含量相称的效果。

[0190] 含有吸收剂的层为实质上不含有发光材料的层。通过含有吸收剂的层实质上不含有发光材料，可以减少热塑性膜的黄色指数的变化。

[0191] 需要说明的是，所谓实质上不含有发光材料，是指不特意在含有吸收剂的层中混配发光材料，含有吸收剂的层有时不可避免地含有发光材料。例如，在不设置后述阻挡层的情况下，发光材料从发光层移动到含有吸收剂的层。此外，也有时在制造过程中不可避免地混入。

[0192] 含有吸收剂的层即使不可避免地混入发光材料，含有吸收剂的层中的发光材料的含量也与发光层中的发光材料的含量相比充分少。具体而言，含有吸收剂的层中的发光材料相对于热塑性树脂100质量份的含量与发光层中的发光材料相对于热塑性树脂100质量份的含量相比充分少，例如，小于1/5为好，优选小于1/10为好。

[0193] (紫外线吸收剂)

[0194] 本发明的热塑性膜优选含有紫外线吸收剂。紫外线吸收剂优选被包含于发光层和含有吸收剂的层中的至少任一层，更优选至少被包含于含有吸收剂的层，进一步优选被包含于发光层和含有吸收剂的层两者。即，含有吸收剂的层优选除了上述可见光吸收剂以外还含有紫外线吸收剂。

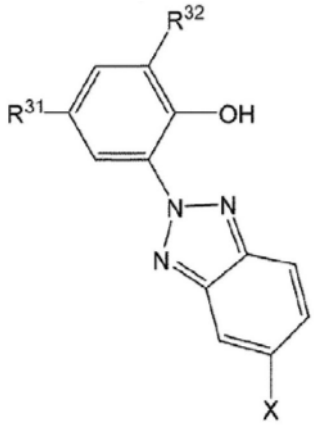
[0195] 含有吸收剂的层通过除了上述可见光吸收剂以外还含有紫外线吸收剂，从而可以使黄色指数的变化更有效地减少。因此，热塑性膜即使在长期的紫外线照射后，也可以更有效地抑制发光强度的降低。

[0196] 此外，通过发光层、含有吸收剂的层含有紫外线吸收剂，从而也可以防止发光层、含有吸收剂的层通过太阳光等而光劣化。进一步，在热塑性膜被使用于例如窗玻璃的情况下，可以防止介由窗玻璃而紫外线透射到室内侧(车内侧)。

[0197] 紫外线吸收剂为在300nm以上且小于360nm，优选在330nm以上且小于360nm，更优选在345nm以上且小于360nm的波长区域具有最大吸收波长峰的化合物。

[0198] 此外，作为紫外线吸收剂，可以使用例如，具有丙二酸酯骨架的化合物、具有草酰替苯胺骨架的化合物、具有苯并三唑骨架的化合物、具有二苯甲酮骨架的化合物、具有三嗪骨架的化合物、具有苯甲酸酯骨架的化合物、具有受阻胺骨架的化合物等。它们之中，优选为具有苯并三唑骨架的化合物(苯并三唑系化合物)。

[0199] 作为苯并三唑系化合物的优选的具体例，可举出以下通式(13)所示的化合物。以下式(13)所示的化合物优选被包含于发光层、含有吸收剂的层、或它们两者中，但更优选被包含于发光层和含有吸收剂的层两者中。

[0200] 

(13)

[0201] (在式(13)中,R^{31}表示氢原子、碳原子数1～8的烷基、或碳原子数4～20的烷氧基羰基烷基,R^{32}表示氢原子、或碳原子数1～8的烷基。X为氯原子或氢原子。)

[0202] 在式(13)中,R^{31}、R^{32}的烷基可以具有直链结构,也可以具有支链结构。烷氧基羰基烷基可以具有直链结构,也可以具有支链结构。作为R^{31}、R^{32},可举出例如,氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基。R^{31}除了这些以外还可举出甲氧基羰基丙基、辛基氧基羰基丙基等。其中,R^{31}优选为氢原子或烷基、特别是氢原子、甲基、叔丁基、戊基、辛基。R^{31}与R^{32}可以相同,也可以不同。

[0203] 此外,作为式(13)所示的化合物的具体例,可举出2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、3-[3-叔丁基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸辛酯、3-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基丙酸甲酯、2-(3,5-二-叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑等。

[0204] 在紫外线吸收剂被包含于发光层和含有吸收剂的层中的至少任一层的情况下,包含紫外线吸收剂的层中的紫外线吸收剂的含量相对于热塑性树脂100质量份优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上。而且,上述紫外线吸收剂的含量相对于热塑性树脂100质量份优选为5.0质量份以下,更优选为2.0质量份以下,进一步优选为1.5质量份以下,进一步优选为1.2质量份以下。通过为这些下限值以上,从而可以防止各个层的劣化。通过为这些上限值以下,可以防止通过紫外线吸收剂而层产生色调。

[0205] 此外,关于发光层和含有吸收剂的层各自中的紫外线吸收剂的含量,优选如下所述调整。

[0206] 发光层中的紫外线吸收剂的含量相对于热塑性树脂100质量份,例如为0.01质量以上,优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上。通过为这些含量以上,从而可以防止通过照射太阳光等而发光层劣化。

[0207] 发光层中的紫外线吸收剂的含量相对于热塑性树脂100质量份,例如为1.5质量份以下,优选为0.7质量份以下,更优选为0.35质量份以下。通过使紫外线吸收剂的含量为这些上限值以下,从而照射到发光层的激发光不太被紫外线吸收剂所吸收,因此发光层可以通过激发光而有效率地发光。

[0208] 含有吸收剂的层中的紫外线吸收剂的含量相对于热塑性树脂100质量份,例如为0.1质量以上,优选为多于0.2质量,更优选为0.4质量份以上,进一步优选为0.6质量份以上。通过使紫外线吸收剂的含量为这些下限值以上,从而易于防止紫外线入射到发光层,并且可以使黄色指数的变化低。进一步,含有吸收剂的层本身也不易通过太阳光等外光而劣

化。

[0209] 此外，含有吸收剂的层中的紫外线吸收剂的含量相对于热塑性树脂100质量份优选为2.0质量份以下，更优选为1.5质量份以下，进一步优选为1.2质量份以下。通过为这些上限值以下，可以防止通过紫外线吸收剂而含有吸收剂的层产生色调。此外，可以将紫外线吸收剂适当地分散或溶解于热塑性树脂，易于发挥与含量相称的效果。

[0210] 此外，在含有吸收剂的层、和发光层两者含有紫外线吸收剂的情况下，含有吸收剂的层中的紫外线吸收剂相对于热塑性树脂100质量份的含量优选多于发光层中的紫外线吸收剂相对于热塑性树脂100质量份的含量。通过这样调整，从而使由发光层产生的发光良好，同时易于使黄色指数的变化低。在该情况下，相对于热塑性树脂100质量份的含量之差(含有吸收剂的层中的含量-发光层中的含量)例如为0.1质量份以上，优选为0.3质量份以上，更优选为0.5质量份以上。

[0211] [其它的添加剂]

[0212] 热塑性膜根据需要可以混配除上述发光材料以外的色素。色素被包含于含有吸收剂的层、发光层、或它们两者中为好，但优选被包含于含有吸收剂的层中。含有吸收剂的层通过含有可见光吸收剂从而有时产生色调，但通过含有色素从而可以变更为所希望的颜色。作为色素，没有特别限定，可以为颜料、染料等中的任一者，此外，可以为蓝色色素、红色色素、黄色色素、绿色色素等的任何色素。

[0213] 此外，热塑性膜进一步根据需要可以含有红外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂、粘接力调节剂、荧光增白剂、结晶成核剂、分散剂等添加剂。发光层可以含有选自它们中的1种以上。含有吸收剂的层也同样地可以含有选自它们中的1种以上。

[0214] 红外线吸收剂只要具有屏蔽红外线的性能，就没有特别限定，例如，锡掺杂氧化铟粒子是适合的。含有吸收剂的层通过含有红外线吸收剂，可以发挥高的隔热性。

[0215] 抗氧化剂没有特别限定，可举出例如，2,2-双[[[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]氧基]甲基]丙烷-1,3-二醇1,3-双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,4’-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4’-二甲基-6,6’-二(叔丁基)[2,2’-亚甲基双(苯酚)]、2,6-二-叔丁基-对甲酚、4,4’-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)等。

[0216] 此外，作为结晶成核剂，没有特别限定，可举出例如，二亚苄基山梨糖醇、二亚苄基木糖醇、二亚苄基卫矛醇、二亚苄基甘露糖醇、杯芳烃。结晶成核剂在使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂作为热塑性树脂的情况下适合使用。

[0217] 作为粘接力调节剂，使用例如各种镁盐或钾盐等。

[0218] [阻挡层]

[0219] 热塑性膜可以在发光层、与含有吸收剂的层之间进一步具有阻挡层。阻挡层为用于防止发光材料扩散的层，具体而言，防止被混配于发光层的发光材料移动到含有吸收剂的层。因此，即使在长期使用后，发光材料也留在发光层，紫外线吸收剂和可见光吸收剂也留在含有吸收剂的层，因此使热塑性膜的黄色指数的变化减少，即使在长期暴露于紫外线的情况下，也可以将发光强度维持得高。

[0220] 阻挡层由树脂层构成为好。作为构成树脂层的树脂，可举出聚乙烯醇缩丁醛树脂等聚乙烯醇缩醛树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂、丙烯酸系树脂等。

[0221] 作为丙烯酸系树脂，优选为包含来源于含有羟基的(甲基)丙烯酸酯的结构单元的

丙烯酸系聚合物，具体而言，优选为聚甲基丙烯酸羟基丙酯(HPMA树脂)、聚甲基丙烯酸羟基乙酯(HEMA树脂)等。

[0222] 作为阻挡层所使用的树脂，优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸羟基丙酯、聚甲基丙烯酸羟基乙酯，其中优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。聚对苯二甲酸乙二醇酯可以为改性PET，优选为例如环己烷二亚甲基改性PET(PETG)等。

[0223] 阻挡层所使用的树脂可以为单独1种，也可以并用2种以上。

[0224] 阻挡层可以单独由上述树脂形成，但只要不损害其功能，就可以混配添加剂。作为添加剂，可举出抗氧化剂、光稳定剂、荧光增白剂、结晶成核剂等。它们的详细内容如上所述。

[0225] 此外，阻挡层优选实质上不含有增塑剂。阻挡层通过不含有增塑剂，从而可以防止发光材料等的扩散。特别是，如果发光层和含有吸收剂的层两者含有增塑剂，则发光材料等的扩散易于发生，因此优选发光层和含有吸收剂的层两者含有增塑剂，另一方面，阻挡层实质上不含有增塑剂。

[0226] 需要说明的是，所谓实质上不含有增塑剂，可以以只要不损害阻挡层的功能的量含有增塑剂，例如可以含有不特意地而不可避免地混入的增塑剂。阻挡层中的增塑剂的含量例如相对于热塑性树脂100质量份小于2质量份为好，优选小于1质量份，进一步优选小于0.5质量份，最优选为0质量份。

[0227] 阻挡层的厚度优选为15～300μm。通过为15μm以上，阻挡性变得良好，可以防止发光材料的扩散等。此外，通过为300μm以下，从而可以确保热塑性膜的柔软性。从阻挡性能的观点考虑，阻挡层的厚度更优选为30μm以上，进一步优选为50μm以上。此外，从热塑性膜的柔软性的观点考虑，更优选为200μm以下，进一步优选为150μm以下。

[0228] (层构成)

[0229] 接下来，参照附图对本发明的热塑性膜的层构成进行说明。如在上述中说明的那样，热塑性膜10可以由发光层11单独构成(参照图1)，但优选如图2、3所示那样，具备发光层11、和含有吸收剂的层12。

[0230] 如图2所示那样，热塑性膜10可以具备发光层11、和被叠层于发光层11的含有吸收剂的层12，由这2层构成，但也可以含有其它层，例如如图3所示那样，可以在发光层11与含有吸收剂的层12之间设置阻挡层13。

[0231] 热塑性膜10如后述那样被使用于窗玻璃、优选为前窗玻璃等汽车用窗玻璃，一面10A配置在室内侧(在汽车中为车内侧)，另一面10B配置在室外侧(在汽车中为车外侧)。对热塑性膜10照射来自激发光源的激发光而使发光层11发光，来自激发光源的激发光从室内侧，即热塑性膜10的一面10A入射。需要说明的是，发光层11的发光一般从一面10A侧(即，室内侧)观察。

[0232] 此外，如图2、3所示那样，在热塑性膜10具备发光层11、和含有吸收剂的层12的情况下，发光层11配置在一面10A侧(即，室内侧)，含有吸收剂的层12配置在另一面10B侧(即，室外侧)为好。通过这样的构成，如上所述，通过含有吸收剂的层12来吸收外光的一部分，可以使热塑性膜10的黄色指数的变化降低，其结果，长期发光强度不易降低。此外，来自激发光源的激发光由于不被含有吸收剂的层12吸收而入射到发光层11，因此即使设置含有吸收剂的层12，也可以防止发光层11的发光强度降低。

[0233] 需要说明的是，发光层11、和含有吸收剂的层12所含有的各成分(发光材料、可见光吸收剂、紫外线吸收剂等)通常在各层中被均匀地分散，但也可以偏置。

[0234] 例如，在热塑性膜10由包含发光材料的发光层11单独构成的情况下，发光材料的含有比例可以以发光层11的一面10A侧的区域多于另一面10B侧的区域的方式调整，例如也可以以含有比例逐渐变化的方式调整。另一方面，可见光吸收剂的含有比例只要以发光层11的另一面10B侧的区域多于一面10A侧的区域的方式调整即可，例如也可以以含有比例逐渐变化的方式调整。同样地，紫外线吸收剂的含有比例也只要以发光层11的另一面10B侧的区域多于一面10A侧的区域的方式调整即可，例如也可以以含有比例逐渐变化的方式调整。

[0235] 这样，如果使发光材料、可见光吸收剂等偏置，则与设置了发光层11和含有吸收剂的层12这2层的情况同样地，可以使黄色指数的变化降低。此外，从一面10A入射的激发光由于易于在被可见光吸收剂、紫外线吸收剂等吸收前照射到发光材料，因此可以防止发光层11的发光强度降低。

[0236] 本发明的另一方面的热塑性膜是具备发光层的热塑性膜，发光层包含热塑性树脂、和通过激发光照射而发光的发光材料，并且热塑性膜进一步含有在380nm以上且430nm以下的波长区域具有最大吸收波长峰的可见光吸收剂。

[0237] 具有这样的构成的热塑性膜可以减少黄色指数的变化，即使在长期暴露于紫外线的情况下，也可以防止发光强度的降低。

[0238] 此外，上述一方面的热塑性膜优选进一步含有在300nm以上且小于380nm的波长区域具有最大吸收波长峰的紫外线吸收剂。这样，通过含有吸收剂的层除了上述可见光吸收剂以外还含有紫外线吸收剂，从而可以更有效地减少黄色指数的变化。

[0239] 此外，热塑性膜通过含有紫外线吸收剂，从而可以防止通过太阳光等而光劣化，进一步，在被使用于例如窗玻璃的情况下，也可以防止介由窗玻璃而紫外线透射到室内侧(车内侧)。

[0240] 需要说明的是，本发明的一方面的热塑性膜的构成的详细内容如上所述，因此其说明省略。

[0241] 本发明的热塑性膜被叠层于玻璃板而使用为好，例如可以被叠层在1块玻璃板上而使用，但优选使用于夹层玻璃用中间膜。由热塑性膜构成的夹层玻璃用中间膜如后述那样配置在2块玻璃板之间，为了使2块玻璃板粘接而使用，由此可以制成具备玻璃用中间膜和2块玻璃板的夹层玻璃。

[0242] [夹层玻璃]

[0243] 本发明的夹层玻璃具备第1玻璃板、第2玻璃板、和配置在第1玻璃板与第2玻璃板之间的热塑性膜。关于夹层玻璃，通过热塑性膜而粘接第1玻璃板与第2玻璃板。即，热塑性膜作为夹层玻璃用中间膜而使用。

[0244] 本发明的夹层玻璃包含通过激发光的照射而发光的发光材料，并且基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化为4以下。本发明的夹层玻璃通过使黄色指数的变化小，从而即使在长时间暴露于紫外线的情况下，发光强度也不易降低。因此，可以长期稳定地获得所希望的图像等。需要说明的是，在夹层玻璃具有被指定为室外面的面的情况下，将该面朝向光源配置而进行耐光性试验。在没有被指定的室外面的情况下，将在对夹层玻璃，从一面照射了发光材料能够吸收的激发光时，在一面侧观测到

的亮度A、与在另一面侧观测到的亮度B之中的亮度小者作为室外面进行耐光性试验。在没有被指定的室外面，且亮度A和亮度B相同的情况下，在两个方向上进行耐光性试验。

[0245] 此外，本发明的夹层玻璃优选可见光透射率Tv成为70％以上。如果可见光透射率Tv成为70％以上，则可以确保一定的透明性，例如，能够使用于汽车的前窗玻璃等。夹层玻璃的可见光透射率Tv优选为75％以上，更优选为80％以上，进一步优选为85％以上。

[0246] 从透明性的观点考虑，夹层玻璃的可见光透射率Tv越高越好，但实用上为99％以下，此外，从使黄色指数的变化低的观点考虑，优选为97％以下。

[0247] 作为在夹层玻璃中使用的玻璃板，可以为无机玻璃、有机玻璃中的任一者，但优选为无机玻璃。作为无机玻璃，没有特别限定，可举出透明玻璃、浮法玻璃、抛光玻璃、压花玻璃、嵌丝玻璃、嵌线玻璃、绿色玻璃等。

[0248] 此外，作为有机玻璃，一般使用被称为树脂玻璃的有机玻璃，没有特别限定，可举出由聚碳酸酯、丙烯酸系树脂、丙烯酸系共聚物树脂、聚酯等树脂构成的有机玻璃。

[0249] 2块玻璃板彼此可以由同种材质构成，也可以由不同材质构成。例如，可以一者为无机玻璃，另一者为有机玻璃，但优选2块玻璃板两者都为无机玻璃、或都为有机玻璃。

[0250] 此外，各玻璃板的厚度没有特别限定，例如为0.1～15mm左右，优选为0.5～5mm。各玻璃板的厚度彼此可以相同，也可以不同，但优选相同。

[0251] 本发明的夹层玻璃只要使用上述本发明的热塑性膜作为配置在第1玻璃板与第2玻璃板之间的热塑性膜即可。即，只要使用在采用热塑性膜使用基准玻璃而制作夹层玻璃时，关于该夹层玻璃，基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化成为4以下的热塑性膜即可。此外，只要使用含有在380nm以上且430nm以下的波长区域具有最大吸收波长峰的可见光吸收剂的热塑性膜即可。

[0252] 如图1～3所示那样，在本发明的夹层玻璃20使用上述本发明的热塑性膜10的情况下，只要使第1玻璃板21和第2玻璃板22介由热塑性膜10进行粘接即可。

[0253] 需要说明的是，第1玻璃板21通过与热塑性膜10的一面10A粘接而配置在室内侧(在汽车中为车内侧)，第2玻璃板22通过与另一面10B粘接而配置在室外侧(在汽车中为车外侧)。

[0254] 本发明的夹层玻璃所使用的热塑性膜(即，夹层玻璃用中间膜)不限定于上述说明的本发明的热塑性膜，也可以具有其它构成。例如，热塑性膜也可以为具有包含上述热塑性树脂和发光材料的发光层，但在使用基准玻璃制作夹层玻璃时，基于JIS R3205 2005而实施了2000小时耐光性试验时的黄色指数的变化不为4以下，并且，不含有上述可见光吸收剂的膜。在那样的情况下，热塑性膜可以由发光层单层构成，但也可以适当进一步叠层其它层。需要说明的是，作为其它层，只要使用热塑性树脂层即可。

[0255] 热塑性树脂层是不含有上述发光材料和可见光吸收剂，但含有热塑性树脂的层，根据需要，也可以含有紫外线吸收剂、其它添加剂。热塑性树脂层只要除了不含有发光材料以外，具有如在发光层中说明的那样的构成即可，其具体的内容如上述说明的那样。需要说明的是，在以下说明中在简单描述为“热塑性树脂层”的情况下也同样。

[0256] 此外，本发明的夹层玻璃所使用的热塑性膜(夹层玻璃用中间膜)也可以不具有发光层，而具有含有吸收剂的层。在该情况下，热塑性膜可以由含有吸收剂的层单层构成，但也可以进一步叠层其它层。需要说明的是，作为其它层，只要使用热塑性树脂层即可。进一

步，本发明的夹层玻璃所使用的热塑性膜可以不含有发光层和含有吸收剂的层两者，在那样的情况下，热塑性膜由热塑性树脂层构成为好。

[0257] 这样，在夹层玻璃所使用的热塑性膜(夹层玻璃用中间膜)不具有上述本发明的热塑性膜的构成的情况下，夹层玻璃具有发光层和含有吸收剂的层中的至少任一者作为与热塑性膜不同的构件为好。通过设置发光层作为不同的构件，从而即使在热塑性膜不具有发光层的情况下，也可以使夹层玻璃发光。此外，在不能通过热塑性膜而使黄色指数的变化低的情况下，通过设置含有吸收剂的层作为不同的构件，从而也能够使黄色指数的变化低。

[0258] 作为不同的构件而设置的发光层、和含有吸收剂的层，例如为在第1玻璃板和第2玻璃板中的任一者的表面形成的被膜为好。

[0259] 由被膜构成的发光层例如为包含发光材料的被膜，该被膜根据需要可以包含由热固性树脂、热塑性树脂等构成的粘合剂成分。作为粘合剂成分，具体而言，可以使用聚乙烯醇缩丁醛等。在包含发光材料的被膜中，被膜总量基准中的发光材料的含量优选为0.1质量％以上，更优选为1质量％以上，而且优选为50质量％以下，更优选为40质量％以下。如果为这些下限值以上，则可以使夹层玻璃的发光强度提高，通过为这些上限值以下，从而可以包含一定量以上的粘合剂，玻璃与被膜的密合性变得良好。

[0260] 此外，包含发光材料的被膜的厚度优选为1μm以上，更优选为10μm以上，而且，优选为300μm以下，更优选为200μm以下。如果为这些下限值以上，则可以使夹层玻璃的发光强度提高，如果为这些上限值以下，则可以使夹层玻璃的可见光透射率高。

[0261] 这样的发光层可以通过将包含发光材料、和根据需要混配的粘合剂成分和溶剂的涂料涂布于玻璃板，根据需要进行干燥、固化等而形成。此外，在涂料中，可以根据需要含有紫外线吸收剂等添加剂。作为上述溶剂，可以使用例如，乙醇、甲苯等。

[0262] 由被膜构成的含有吸收剂的层例如为包含可见光吸收剂的被膜，该被膜根据需要可以包含紫外线吸收剂，也可以包含由热固性树脂、热塑性树脂等构成的粘合剂成分。作为粘合剂成分，可以使用与由上述被膜构成的发光层同样的粘合剂成分。在包含可见光吸收剂的被膜中，被膜总量基准中的可见光吸收剂的含量优选为0.0001质量％以上，更优选为0.005质量％以上，而且优选为30质量％以下，更优选为20质量％以下。如果为这些下限值以上，则可以使黄色指数的变化降低，可以防止由长期暴露于紫外线引起的发光强度的降低。通过为这些上限值以下，从而可以包含一定量以上的粘合剂，玻璃与被膜的密合性变得良好。

[0263] 此外，包含可见光吸收剂的被膜的厚度优选为1μm以上，更优选为10μm以上，而且，优选为300μm以下，更优选为200μm以下。如果为这些下限值以上，则可以使黄色指数的变化降低，如果为这些上限值以下，则可以使夹层玻璃的可见光透射率高。

[0264] 这样的发光层可以通过将包含可见光吸收剂、和根据需要混配的粘合剂成分和溶剂的涂料涂布于玻璃板，根据需要进行干燥、固化等而形成。此外，在涂料中，可以根据需要含有紫外线吸收剂等添加剂。作为上述溶剂，可以使用由上述被膜构成的发光层的形成所使用的溶剂。

[0265] 在发光层或含有吸收剂的层中的至少一者作为与热塑性膜(夹层玻璃用中间膜)不同的构件而设置的情况下，夹层玻璃只要作为其整体而含有发光层和含有吸收剂的层两者即可。例如，发光层和含有吸收剂的层的一者为在第1玻璃板和第2玻璃板中的任一者的

表面形成的被膜，并且另一者被包含于热塑性膜(夹层玻璃用中间膜)为好。而且，发光层与含有吸收剂的层相比配置在室内侧(在汽车中为车内侧)为好。

[0266] 如果更详细地说明，则例如，如图4、5所示那样，在热塑性膜30含有发光层11的情况下，含有吸收剂的层12为在第2玻璃板22的表面22A、22B之中的、任一表面形成的被膜为好。需要说明的是，在图4、5中，显示出热塑性膜30由发光层11单独构成的方案，但也可以设置除发光层11以外的层。那样的层例如为热塑性树脂层为好。

[0267] 此外，如图6、7所示那样，在热塑性膜30含有含有吸收剂的层12的情况下，发光层11为在第1玻璃板21的表面21A、21B之中的任一表面形成的被膜为好。需要说明的是，在图6、7中，显示出热塑性膜30由含有吸收剂的层12单独构成的方案，但也可以设置除含有吸收剂的层12以外的层。那样的层例如为上述热塑性树脂层为好。

[0268] 进一步，虽然未图示，但在热塑性膜30不含有发光层11和含有吸收剂的层12两者的情况下，只要发光层11在第1玻璃板21的表面21A、21B之中的任一表面形成，并且含有吸收剂的层12在第2玻璃板22的表面22A、22B之中的任一表面形成即可。

[0269] 需要说明的是，在以上夹层玻璃20中，第1玻璃板21配置在室内侧(在汽车中为车内侧)，第2玻璃板22配置在室外侧(在汽车中为车外侧)。

[0270] 本发明的夹层玻璃通过含有发光层和含有吸收剂的层两者，且含有吸收剂的层配置在室外侧，从而可以使黄色指数的变化小，即使在长期暴露于紫外线的情况下，发光强度也不易降低。此外，通过从室内侧照射激发光，从而发光层通过该激发光而以高的发光效率发光。

[0271] (夹层玻璃的用途)

[0272] 本发明的夹层玻璃例如作为窗玻璃而使用，更具体而言，使用于汽车、电车、船舶、航空机等各种交通工具、大厦、公寓、一户建、会馆、体育馆等各种建筑物等的窗玻璃为好。窗玻璃例如配置在各种建筑物的外面、各种交通工具的外面等，从室外朝向室内，介由窗玻璃而入射外光为好。

[0273] 夹层玻璃优选使用于交通工具窗玻璃、特别是汽车用窗玻璃。此外，夹层玻璃通过使激发光从室内侧(在汽车中为车内侧)照射到上述第1玻璃板，从而可以通过来自发光层的发光而显示各种图像。此外，由于黄色指数的变化小，因此即使在长期暴露于紫外线的情况下，发光强度也不易降低。

[0274] 汽车用窗玻璃可以为前窗玻璃、后窗玻璃、侧窗玻璃、车顶玻璃中的任一者，但优选使用于前窗玻璃。如果将具有发光层的夹层玻璃使用于前窗玻璃，则可以适合使用于HUD用途。

[0275] 本发明也提供具备上述夹层玻璃、和光源的图像显示系统。夹层玻璃如上述那样为窗玻璃为好，第1玻璃板配置在室内侧(在汽车中为车内侧)，第2玻璃板配置在室外侧(在汽车中为车外侧)。光源只要发出可以激发夹层玻璃所包含的发光材料的激发光，就没有特别限定，可以使用激光源、LED光源、氙灯等。光源配置在室内(在汽车中为车内)为好，由此来自光源的激发光被照射到第1玻璃板为好。如果从光源将激发光照射到夹层玻璃，则夹层玻璃中的发光材料发光而在夹层玻璃显示图像。

[0276] 本发明的图像显示系统如果将夹层玻璃作为汽车的前窗玻璃，则可以适合用作汽车的HUD。

[0277] (制造方法)

[0278] 发光层例如通过包含热塑性树脂、发光材料、根据需要添加的增塑剂、紫外线吸收剂、其它添加剂等构成发光层的材料的热塑性树脂组合物来形成为好。此外,含有吸收剂的层例如通过包含热塑性树脂、可见光吸收剂、根据需要添加的增塑剂、其它添加剂等构成含有吸收剂的层的材料的热塑性树脂组合物来形成为好。

[0279] 在本发明中,发光层、含有吸收剂的层只要将由构成各自的材料进行混炼而获得的热塑性树脂组合物进行挤出成型、压制成型等来制作即可。

[0280] 在本发明的热塑性膜例如由发光层单层构成的情况下,只要将如上述那样制作的发光层制成热塑性膜即可。此外,在本发明的热塑性膜具有2层以上多层结构的情况下,可以通过将构成热塑性膜的各层(例如,发光层、阻挡层、含有吸收剂的层等)叠层并进行热压接等来制造。

[0281] 此外,夹层玻璃也可以同样地制造,可以通过在2块玻璃板之间叠层构成热塑性膜的各层并进行热压接等来制造。此时,在玻璃板的表面形成构成发光层或含有吸收剂的层的被膜的情况下,只要在使热塑性膜与玻璃板粘接前,预先在玻璃板的表面形成被膜即可。

[0282] 实施例

[0283] 通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明不受这些例子任何限定。

[0284] [夹层玻璃的透射率]

[0285] 夹层玻璃的可见光透射率(Tv)按照JIS R 3211(1998)使用分光光度计(日立ハイテク社制“U-4100”)测定。

[0286] [耐光性试验]

[0287] 耐光性试验通过使用紫外线照射装置(スガ試験機社制,HLG-2S),通过按照JIS R3205 2005的方法,将紫外线(石英玻璃水银灯,750W)从第2玻璃板表面侧向所得的夹层玻璃照射2000小时而进行。

[0288] 黄色指数的变化分别测定耐光试验前的夹层玻璃的黄色指数、和耐光试验后的夹层玻璃的黄色指数,通过以下基准进行了评价。需要说明的是下述所示的实施例使用第2玻璃板表面作为室外侧。

[0289] 黄色指数的变化=耐光试验后的夹层玻璃的黄色指数-耐光试验前的夹层玻璃的黄色指数

[0290] ○・・黄色指数的变化为4以下

[0291] ×・・黄色指数的变化超过4

[0292] [黄色指数的测定]

[0293] 使用分光光度计(日立ハイテク社制“U-4100”),按照JIS K7105,测定了所得的夹层玻璃的由透射法得到的YI值(黄色指数、yellow index)。

[0294] [亮度的评价]

[0295] 在暗室下,将光量调整为90%的High Power氙光源(朝日分光社制,“REX-250”,照射波长405nm)配置在相对于所得的夹层玻璃的第1玻璃板表面垂直的方向上距离10cm的位置,对夹层玻璃的整体照射了光。从照射了光的夹层玻璃的面以45度的角度,通过配置在距夹层玻璃的面的最短距离成为35cm的位置,并且照射了光的侧的亮度计(トプコンテクノハウス社制,“SR-3AR”)测定了亮度(cd/m^2)。通过以下基准进行了评价。

[0296] 亮度的变化＝耐光性试验前的夹层玻璃的亮度-耐光性试验后的夹层玻璃的亮度

[0297] ○・・亮度的变化为30(cd/m^2)以下

[0298] ×・・亮度的变化超过30(cd/m^2)

[0299] 在实施例、比较例中使用了以下成分、原材料。

[0300] (树脂)

[0301] PVB:聚乙烯醇缩丁醛树脂,缩醛化度69摩尔%,羟基量30摩尔%,乙酰化度1摩尔%,聚合度1700

[0302] (增塑剂)

[0303] 3GO:三甘醇二-2-乙基己酸酯

[0304] (发光材料)

[0305] 对苯二甲酸酯:2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯

[0306] (紫外线吸收剂)

[0307] 苯并三唑:由式(13)表示,并且X由氯原子表示,R^{31}由甲基表示,R^{32}由叔丁基表示的化合物。商品名“Tinuvin 326”,チバスペシャリティ・ケミカルズ社制,最大吸收波长峰353nm

[0308] (可见光吸收剂)

[0309] 黑色颜料:颜料黑7(P.BLA.1)

[0310] 蒽醌染料:颜料蓝60(P.B60),6,15-二氢二萘并[2,3-a:2,3-h]吩嗪-5,9,14,18-四酮

[0311] 蒽醌染料:溶剂红(S.R.146),1-氨基-4-羟基-2-苯氧基-9,10-蒽醌

[0312] [实施例1]

[0313] (发光层的制作)

[0314] 按照表1所示的混配,将聚乙烯醇缩丁醛树脂、增塑剂、发光材料、和紫外线吸收剂混合,将所得的热塑性树脂组合物通过双螺杆异方向挤出机进行挤出成型,制作出厚度760μm的发光层。需要说明的是,发光层的最大激发波长为380nm。

[0315] (含有吸收剂的层的制作)

[0316] 按照表1所示的混配,将聚乙烯醇缩丁醛树脂、增塑剂、可见光吸收剂、和紫外线吸收剂混合,将所得的热塑性树脂组合物通过双螺杆异方向挤出机进行挤出成型,制作出厚度760μm的含有吸收剂的层。

[0317] (夹层玻璃的制作)

[0318] 将所得的发光层和含有吸收剂的层在23℃、相对湿度28%的恒温恒湿条件下保持4小时。然后,准备2张透明的透明玻璃板(纵50mm×横50mm×厚度2.5mm,可见光透射率90.4%),在一个透明玻璃板上依次重叠发光层、含有吸收剂的层、和另一个透明玻璃板而制成叠层体。将所得的叠层体转移到橡胶袋内,将橡胶袋与抽吸减压系统连接,在外部空气加热温度下加热的同时在-600mmHg(绝对压力160mmHg)的减压下保持10分钟,在以叠层体的温度(预压接温度)分别成为60℃的方式加热后,恢复到大气压而进行了临时压接。将被临时压接了的叠层体在高压釜内,在温度140℃、压力1.3MPa的条件下保持了10分钟后,降低温度直到50℃并恢复到大气压从而结束正式压接,获得了夹层玻璃。夹层玻璃由第1玻璃板/发光层/含有吸收剂的层/第2玻璃板的层构成所构成。

[0319] [实施例2]

[0320] 将含有吸收剂的层的混配如表1所示那样变更，除这点以外，与实施例1同样地实施而获得了夹层玻璃。

[0321] [比较例1]

[0322] 不使用含有吸收剂的层，除此以外，与实施例1同样地操作，获得了夹层玻璃。

[0323] [表1]

[0324] 表1

[0325]

			实施例1	实施例2	比较例1
第1玻璃板			2.5mm透明玻璃	2.5mm透明玻璃	2.5mm透明玻璃
发光层(车内侧)	树脂	种类	PVB	PVB	PVB
		质量份	100	100	100
	增塑剂	种类	3GO	3GO	3GO
		质量份	40	40	40
	发光材料	种类	对苯二甲酸酯	对苯二甲酸酯	对苯二甲酸酯
		质量份	0.56	0.56	0.09
	紫外线吸收剂	种类	苯并三唑	苯并三唑	苯并三唑
		质量份	0.2	0.2	0.02
含有吸收剂的层(车外侧)	树脂	种类	PVB	PVB	
		质量份	100	100	
	增塑剂	种类	3GO	3GO	
		质量份	40	40	
	可见光吸收剂	种类	P.BLA.1/S.R.146/P.B.60	P.BLA.1/S.R.146/P.B.60	
		质量份	0.0007/0.00039/0.00055	0.0009/0.0005/0.0007	
	紫外线吸收剂	种类	苯并三唑	苯并三唑	
		质量份	0.4	0.4	
第2玻璃板			2.5mm透明玻璃	2.5mm透明玻璃	2.5mm透明玻璃
夹层玻璃	可见光透射率	%	87.1	83.8	88.4
结果	黄色指数(YI)	试验前	8.6	6.47	7.4
		试验后	12	7.8	11.6
		黄色指数的变化	3.4	1.33	4.2
		判定	○	○	×
	亮度	试验前	220	220	220
		试验后	197	216	132
		差	23	4	88
		判定	○	○	×

[0326] 如以上实施例所示那样，可知在制作夹层玻璃时，通过使黄色指数的变化为4以下，从而亮度的变化小，发光强度不易降低。

[0327] 符号的说明

[0328] 10、30 热塑性膜

[0329] 11 发光层

[0330] 12 含有吸收剂的层

[0331] 13 阻挡层

[0332] 20 夹层玻璃

[0333] 21 第1玻璃板

[0334] 22 第2玻璃板。

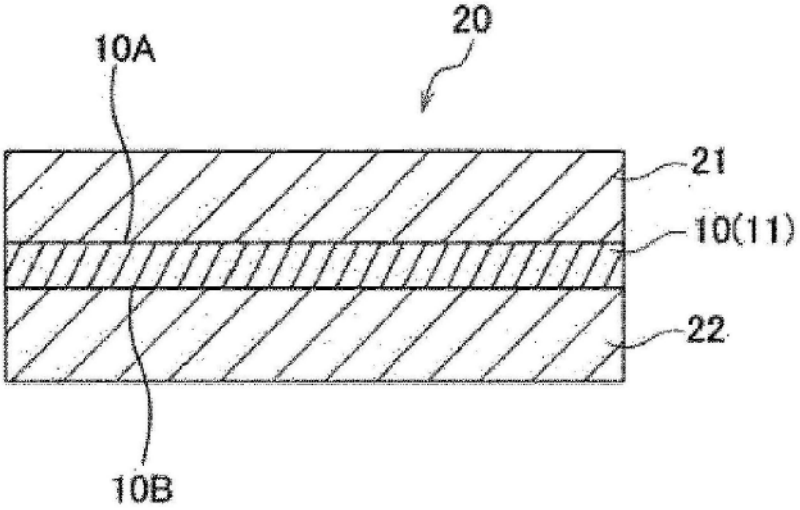


图1

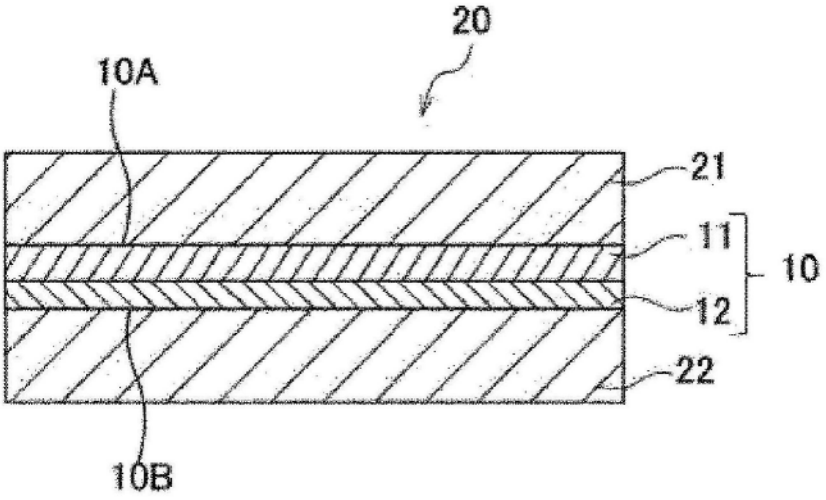


图2

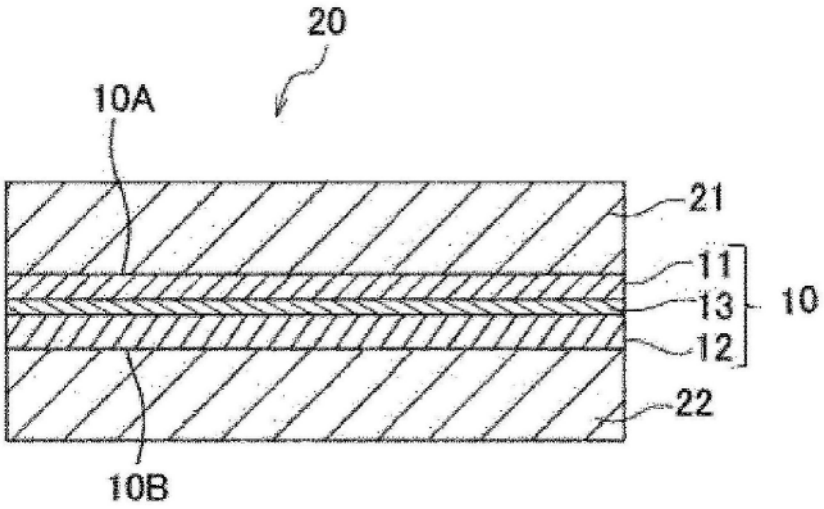

20
10A
21
11
13
12
10
22
10B

图3

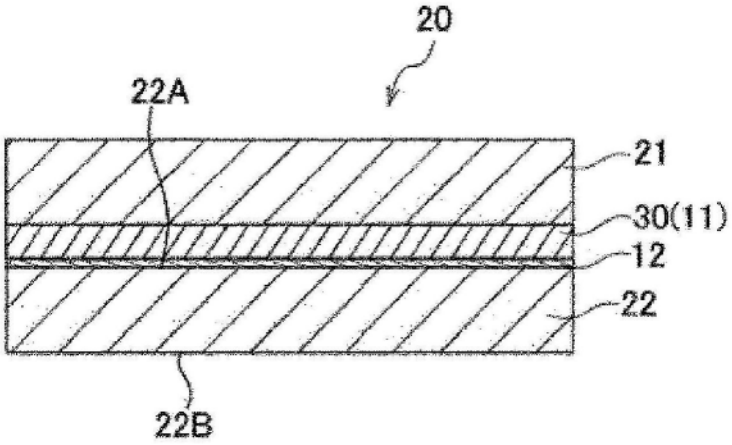

20
22A
21
30(11)
12
22
22B

图4

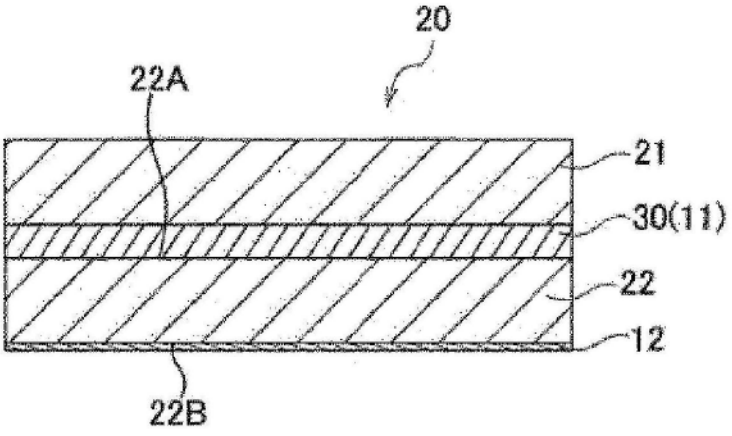

20
22A
21
30(11)
22
12
22B

图5

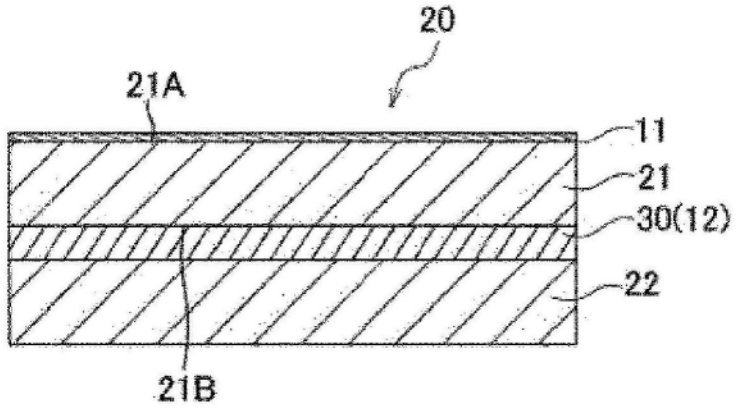


图6

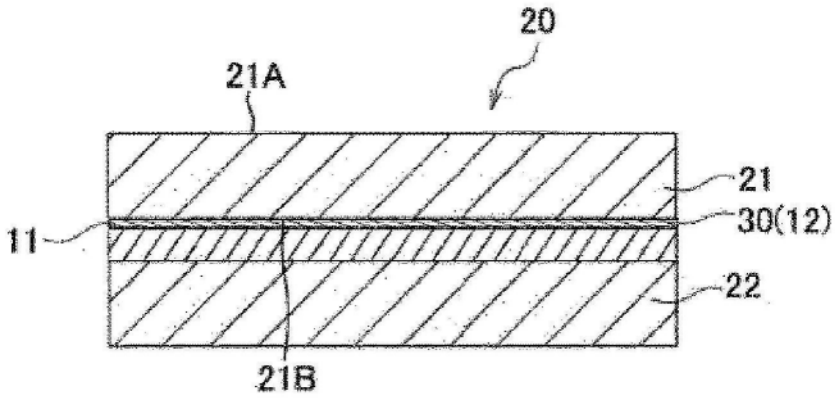


图7