

(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2009-161602

(P2009-161602A)

(43) 公開日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 29/14 (2006.01)	C O 8 L 29/14	4 G O 6 1
C O 8 L 31/04 (2006.01)	C O 8 L 31/04	4 J O O 2
C O 3 C 27/12 (2006.01)	C O 3 C 27/12	D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-339976 (P2007-339976)	(71) 出願人	000003296
(22) 出願日	平成19年12月28日 (2007.12.28)		電気化学工業株式会社
			東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
			日本橋三井タワー
		(74) 代理人	100112874
			弁理士 渡邊 薫
		(72) 発明者	斎藤 智夫
			新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電
			気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	辻 強志
			新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電
			気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	香坂 昌信
			新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電
			気化学工業株式会社青海工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ポリ酢酸ビニルを含有するポリビニルアセタール組成物、該ポリビニルアセタール組成物からなるポリビニルアセタールシート及び前記ポリビニルアセタール組成物からなる合わせガラス

(57) 【要約】

【課題】

シート状にした際に光学歪み等が生じず、かつ低温での耐貫通性に優れたポリビニルアセタール組成物及び該ポリビニルアセタール組成物を成形してなるポリビニルアセタールシートを提供すること。

【解決手段】

ポリビニルアセタールと、側鎖にカルボキシル基を有する変性ポリ酢酸ビニルと、を少なくとも含み、前記変性ポリ酢酸ビニルは、前記ポリビニルアセタール100質量部に対し、0.1～50質量部含まれるポリビニルアセタール組成物とすること。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリビニルアセタールと、側鎖にカルボキシ基を有する変性ポリ酢酸ビニルと、を少なくとも含み、

前記変性ポリ酢酸ビニルは、前記ポリビニルアセタール 100 質量部に対し、0.1 ~ 50 質量部含まれるポリビニルアセタール組成物。

【請求項 2】

前記変性ポリ酢酸ビニルは、酢酸ビニル単位 100 質量部に対し、0.1 ~ 10 質量部のカルボキシ基を含有することを特徴とする請求項 1 記載のポリビニルアセタール組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のポリビニルアセタール組成物をシート状に成形して得られるポリビニルアセタールシート。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のポリビニルアセタール組成物をシート状に成形して得られる合わせガラス用中間膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、ポリビニルアセタール組成物に関する。より詳しくは、ポリビニルアセタールと変性ポリ酢酸ビニルとを含むポリビニルアセタール組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールにアルデヒドを添加してアセタール化反応させることによって得られる樹脂である。ポリビニルアセタールは、合わせガラスの中間膜や塗料、接着剤等の原料として広く使用されている。

【0003】

その中で、例えばポリビニルアセタールを中間膜として用いた合わせガラスは、石等の飛来物が衝突してガラスが破損した場合でも、ガラスの間に介在させた中間膜が衝撃を吸収し、飛来物の貫通を防止できる。また、中間膜によって貼り合わされたガラスは、破損後も中間膜に貼着したままであるため、飛散することがない。このため、合わせガラスを輸送機関や建造物の窓等に用いることによって、人体に著しい傷害が加わることを防止できる。

30

【0004】

しかし、ポリビニルアセタールからなる合わせガラス用中間膜は、0 以下程度の低温でその弾力性が低下することにより衝撃を吸収する性能が低下し、これによって合わせガラスの耐貫通性が低下するといった問題点があった。

【0005】

合わせガラスの耐貫通性を改良する手段として、第一に、その構造や可塑剤部数の異なるポリビニルブチラールシートを複数枚積層する技術が開示されている（特許文献 1、特許文献 2）。また、第二に、ポリビニルブチラールのブチラール化度と可塑剤配合量を変えて得られた貯蔵弾性率の異なるポリビニルブチラールシートを複数枚積層させて耐貫通性を向上させる技術が開示されている（特許文献 3）。

40

【0006】

しかし、これらの技術では、積層させたポリビニルアセタールシート同士の界面の影響による光学歪みが発生し、合わせガラスを透かして見た像が歪んでしまうという問題があった。また、特に前記第二の技術では、低温での耐貫通性が不十分であるという問題があった。

【特許文献 1】特開平 3 - 124440 号公報

50

【特許文献2】特開平3-124441号公報

【特許文献3】特開2004-123423号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明は、シート状にした際に光学歪み等が生じず、かつ低温での耐貫通性に優れたポリビニルアセタール組成物及び該ポリビニルアセタール組成物を成形してなるポリビニルアセタールシートを提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、まず、ポリビニルアセタールと、側鎖にカルボキシル基を有する変性ポリ酢酸ビニルと、を少なくとも含み、前記変性ポリ酢酸ビニルは、前記ポリビニルアセタール100質量部に対し、0.1～50質量部含まれるポリビニルアセタール組成物を提供する。前記範囲の量の変性ポリ酢酸ビニルを含むことにより、シート状にした際の光学歪みを抑制し、かつ低温での耐貫通性を向上させることができる。

前記変性ポリ酢酸ビニルの組成は特に限定されないが、酢酸ビニル単位100質量部に対し、0.1～10質量部のカルボキシル基を含有するものとするのが好適である。前記変性ポリ酢酸ビニルの組成を前記範囲とすることにより、低温でのシートの弾性力が維持される。このため、得られたシートを合わせガラスの中間膜として用いると、氷点下の環境下であっても耐貫通性に優れた合わせガラスを得ることができる。

また、本発明は、前記ポリビニルアセタール組成物を成形してなるポリビニルアセタールシートを提供する。前記ポリビニルアセタール組成物を用いることにより、光学歪みを抑制し、かつ低温での耐貫通性に優れたシートとすることができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明のポリビニルアセタール組成物によれば、シート状にした際に、光学歪み等が生じず、かつ低温での耐貫通性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための好適な形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲を狭く解釈されることはない。

【0011】

まず、本発明に係るポリビニルアセタール組成物の好適な実施形態について、以下に説明する。

【0012】

本発明に係るポリビニルアセタール組成物は、ポリビニルアセタールと、側鎖にカルボキシル基を有するポリ酢酸ビニルと、を少なくとも含み、前記変性ポリ酢酸ビニルは、前記ポリビニルアセタール100質量部に対し、0.1～50質量部含まれることを特徴とする。

【0013】

前記変性ポリ酢酸ビニルを前記の量含むことによって、シート状にして合わせガラスとした際に、ガラスとの光線屈折率の差を小さくすることにより光学歪みを抑制し、かつ低温（-15程度）から高温（60程度）まで衝撃吸収特性が良いものとすることができる。また、ポリビニルアセタール自体の組成を限定する必要がないため、きわめて簡便に光学歪みの抑制及び耐貫通性の向上が可能であるとともに、要求される物性に応じて、ポリビニルアセタールの組成を自由に変更することができる。

【0014】

前記変性ポリ酢酸ビニルの添加量は、ポリビニルアセタール100質量部に対して、0.1～50質量部であれば特に限定されないが、好適には0.5～20質量部、更に好適

10

20

30

40

50

には 1 ~ 8 質量部とするのが望ましい。前記変性ポリ酢酸ビニルの添加量を前記範囲とすることにより、合わせガラスとした際の耐貫通性を一層向上させることができる。前記変性ポリ酢酸ビニルの添加量が 0 . 1 質量部に満たない場合は、シート状にした際に、十分な耐貫通性が得られない。一方、前記変性ポリ酢酸ビニルが 50 質量部を超えた場合は、シート状にした際に弾性率が低下し、特に 50 以上の環境下での耐貫通性が悪化してしまうため好ましくない。

【0015】

前記変性ポリ酢酸ビニル中のカルボキシル基の含有量は、特に限定されないが、好適には酢酸ビニル単位 100 質量部に対して 0 . 1 ~ 10 質量部とするのが望ましい。変性ポリ酢酸ビニル中のカルボキシル基の含有量を上記の範囲とすることにより、得られるポリビニルアセタールシートは優れた耐貫通性を有しながら、合わせガラス用中間膜として合わせガラスに用いた際にも光学歪みが生じないため望ましい。前記変性ポリ酢酸ビニル中のカルボキシル基の含有量の範囲は好適には 0 . 2 ~ 6 部、更に好適には 0 . 5 ~ 3 部である。前記変性ポリ酢酸ビニル中のカルボキシル基の含有量を前記範囲とすることにより、合わせガラスとしたときの耐貫通性を一層向上させることができる。

10

【0016】

前記変性ポリ酢酸ビニルは、側鎖にカルボキシル基を有するものであれば特に限定されないが、具体例として、例えば、酢酸ビニルとクロトン酸の共重合体、酢酸ビニルとイタコン酸の共重合体等が挙げられる。前記変性ポリ酢酸ビニルの重合度は特に限定されないが、好適には重合度は 300 ~ 6000 のものが望ましい。前記変性ポリ酢酸ビニルの重合度を前記範囲とすることにより、ポリビニルアセタール組成物をシート状に成形する際の溶融粘度を適正な範囲に調整することができる。このため、成形中のポリビニルアセタール組成物に、不必要な剪断力や過剰な熱履歴がかからず、低温での弾性力が維持されたシートを得ることができる。得られたシートは、透明性が高いものであり、このシートを合わせガラスの中間膜として用いると、低温から高温の広範囲で耐貫通性に優れ、さらに透明性が高い合わせガラスを得ることができる。

20

【0017】

ポリビニルアセタールは、酸性触媒の存在下において、ポリビニルアルコールとアルデヒドをアセタール化反応させて得られるものである。

【0018】

ポリビニルアセタールの合成に用いられるポリビニルアルコールは、特に限定されないが、平均重合度 300 ~ 3000、好適には 500 ~ 2500、更に好適には 1000 ~ 2000 であるのが望ましい。また、けん化度は 80 モル%以上、好適には 90 モル%以上であるのが望ましい。前記ポリビニルアルコールは、アセタール化反応を水媒法で行う場合には、3 ~ 15 重量%の水溶液として使用するのが取り扱い上の観点から好適である。

30

【0019】

ポリビニルアルコールの重合度及びけん化度を前記範囲とすることにより、得られるポリビニルアセタールの重合度と組成を調整でき、ポリビニルアセタール組成物をシート状に成形する際の溶融粘度を適正な範囲に調整することができる。このため、成形中のポリビニルアセタール組成物に、不必要な剪断力や過剰な熱履歴がかからず、低温での弾性力が維持されたシートを得ることができる。得られたシートは、透明性が高いものであり、このシートを合わせガラスの中間膜として用いると、低温から高温の広範囲で耐貫通性に優れ、さらに透明性が高い合わせガラスを得ることができる。

40

【0020】

アセタール化反応に用いるアルデヒドは、特に限定されず、得られるポリビニルアセタールの性能に合わせて、各種のアルデヒドから選択することができる。具体的には、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2 - エチルヘキシルアルデヒド、ソクロヘキシルアルデヒド、フ

50

ルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2 - メチルベンズアルデヒド、3 - メチルベンズアルデヒド、4 - メチルベンズアルデヒド、p - ヒドロキシベンズアルデヒド、m - ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β - フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。好適にはブチルアルデヒドやアセトアルデヒドを用いるのが望ましい。

【0021】

アルデヒドの添加量は、特に限定されず、目的とするポリビニルアセタールのアセタール化度にあわせて適宜設定することができる。

【0022】

酸触媒は、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類、酢酸、p - トルエンスルホン酸等の有機酸を用いることができる。前記酸触媒の添加量は、特に限定されないが、一般に反応液のpHが0.3 ~ 2.0となるように適量添加すればよい。

【0023】

本発明で用いられるポリビニルアセタールの組成は特に限定されないが、好適にはビニルアルコール単位8 ~ 25質量%と、脂肪酸ビニルエステル単位0.1 ~ 15質量%とを含むものとするのが望ましい。ポリビニルアセタールの組成を前記範囲とすることによって、ポリビニルアセタール組成物から得られるシートは、衝撃吸収に十分な強度や弾性率、ガラスとの接着性、透明性等に優れたものとなる。

【0024】

また、前記ポリビニルアセタールの平均重合度は、好適には150 ~ 3500とするのが望ましい。ポリビニルアセタールの平均重合度を前記範囲とすることによって、ポリビニルアセタール組成物をシート状に成形する際に、その熔融粘度を適正な範囲に調整することができる。また、得られたシートは、衝撃吸収に十分な強度や弾性率、ガラスとの接着性を有するものになる。

【0025】

本発明に係るポリビニルアセタール組成物は、前記ポリビニルアセタールと、前記変性ポリ酢酸ビニルと、を少なくとも含むものであればよく、必要に応じて、各種添加剤を1種類もしくは2種類以上添加することができる。

【0026】

次に、本発明に係るポリビニルアセタールシートの好適な実施形態について、以下に説明する。

【0027】

前記ポリビニルアセタールシートは、本発明に係るポリビニルアセタール組成物に可塑剤を混合し、混練、熔融してシート状に成形することで得られる。

【0028】

可塑剤は、特に限定するものではなく、プラスチック用可塑剤として通常使用されるものを用いることができる。好適には分子内にエーテル結合を有するエステル系可塑剤を用いるのが望ましい。

エステル系可塑剤の具体例として、例えば、エチレングリコール - ジ - 2 - エチルブチレート、1,3 - プロピレングリコール - 2 - エチルブチレート、1,4 - プロピレングリコール - 2 - エチルブチレート、1,2 - プロピレングリコール - 2 - エチルブチレート、ジエチレングリコール - 2 - エチルブチレート、ジエチレングリコール - 2 - エチルヘキソエート、トリエチレングリコール - 2 - エチルブチレート、トリエチレングリコール - 2 - エチルヘキソエート、テトラエチレングリコール - 2 - エチルブチレート等が挙げられる。

【0029】

ポリビニルアセタール組成物に対する可塑剤の添加量は、特に限定するものではなく、ポリビニルアセタールの平均重合度、アセタール化度及び残存アセチル基量等によって適宜調整することができる。好適にはポリビニルアセタール100質量部に対し可塑剤10 ~ 50質量部程度とするのが望ましい。可塑剤を前記範囲の量添加することによって、溶

10

20

30

40

50

融成型性を維持しつつ、耐貫通性に優れたポリビニルアセタールシートを得ることができる。可塑剤は単独で、あるいは２種類以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 3 0 】

ポリビニルアセタール組成物に可塑剤を混合して混練、溶融する際、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、接着力調整剤、カップリング剤、界面活性剤、熱安定剤、赤外線吸収剤、蛍光剤、着色剤、脱水剤、消泡剤、帯電防止剤、難燃剤等の各種添加剤を１種類もしくは２種類以上添加してもよい。

【 0 0 3 1 】

紫外線吸収剤は、プラスチック用として通常使用されるものを用いることができ、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤等を用いることができる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例として、例えば、２ - (５ - メチル - ２ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、２ - [２ - ヒドロキシ - ３ , ５ - ビス (α , α ' ジメチルベンジル) フェニル] - ２ H - ベンゾトリアゾール、２ - (３ , ５ - ジ - t - ブチル - ２ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、２ - (３ - t - ブチル - ５ - メチル - ２ - ヒドロキシフェニル) - ５ - クロロベンゾトリアゾール、２ - (３ , ５ - ジ - t - ブチル - ５ - メチル - ２ - ヒドロキシフェニル) - ５ - クロロベンゾトリアゾール、２ - (３ , ５ - ジ - t - アミル - ２ - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、２ - (２ ' - ヒドロキシ - ５ ' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

ヒンダードアミン系紫外線吸収剤の具体例として、例えば、２ , ２ , ６ , ６ - テトラメチル - ４ - ピペリジルベンゾエート、ビス (２ , ２ , ６ , ６ - テトラメチル - ４ - ピペリジル) セバケート、ビス (１ , ２ , ２ , ６ , ６ - ペンタメチル - ４ - ピペリジル) - ２ - (３ , ５ - ジ - t - ブチル - ４ - ヒドロキシベンジル) - ２ - n - ブチルマロネート、４ - (３ - (３ , ５ - ジ - t - ブチル - ４ - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) - １ - (２ - (３ - (３ , ５ - ジ - t - ブチル - ４ - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル) - ２ , ２ , ６ , ６ - テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

ベンゾエート系紫外線吸収剤の具体例として、例えば、２ , ４ - ジ - t - ブチルフェニル - ３ , ５ - ジ - t - ブチル - ４ - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル - ３ , ５ - ジ - t - ブチル - ４ - ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

紫外線吸収剤の添加量は、特に限定されないが、ポリビニルアセタール組成物に対する重量基準で １ ０ ～ １ ０ ０ ０ ０ ０ p p m 、好適には １ ０ ０ ～ １ ０ ０ ０ ０ p p m の範囲とするのが望ましい。紫外線吸収剤を前記範囲の量添加することによって、製造コストを抑えつつ、得られたシートの耐光性を向上させることができる。紫外線吸収剤は単独で、あるいは２種類以上組み合わせる用いることができる。

【 0 0 3 3 】

酸化防止剤は、特に限定するものではなく、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等を用いることができる。好適にはフェノール系酸化防止剤、さらに好適にはアルキル置換フェノール系酸化防止剤とするのが望ましい。

【 0 0 3 4 】

フェノール系酸化防止剤として、アルキル置換フェノール系化合物、アクリレート系化合物、トリアジン基含有フェノール系化合物等を用いることができる。

アルキル置換フェノール系化合物の具体例として、例えば、２ , ６ - ジ - t - ブチル - ４ - メチルフェノール、２ , ６ - ジ - t - ブチル - ４ - エチルフェノール、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、２ , ２ ' - メチレン - ビス (４ - メチル - ６ - t - ブチルフェノール) 、 ４ , ４ ' - ブチリデン - ビス (４ - メチル - ６ - t - ブチルフェノール) 、 ４ , ４ ' - ブチリデン - ビス (６ - t - ブチル - m - クレゾール) 、 ４ , ４ ' - チオビス (３ - メチル - ６ - t - ブチルフェノール) 、 ビス (３ - シクロヘキシル - ２ - ヒドロキシ - ５ - メチルフェニル) メタン、

3, 9 - ビス (2 - (3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ) - 1, 1 - ジメチルエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス (メチレン - 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) メタン、トリエチレングリコールビス (3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート) 等が挙げられる。

アクリレート系化合物の具体例として、例えば、2 - t - ブチル - 6 - (3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2, 4 - ジ - t - アミル - 6 - (1 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) エチル) フェニルアクリレート等が挙げられる。

トリアジン基含有フェノール系化合物の具体例として、6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、6 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 5 - t - ブチルアニリノ) - 2, 4 - ビス - オクチルチオ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルチオ - 4, 6 - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - オキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

リン系酸化防止剤として、モノホスファイト系化合物、ジホスファイト系化合物を用いることができる。好適にはモノホスファイト系化合物を用いるのが望ましい。

モノホスファイト系化合物の具体例として、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2 - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト、トリス (シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) オクチルホスファイト、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - デシロキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン等が挙げられる。

ジホスファイト系化合物の具体例として、例えば、4, 4' - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル - ジ - トリデシルホスファイト)、4, 4' - イソプロピリデン - ビス (フェニル - ジ - アルキル (C 1 2 ~ C 1 5) ホスファイト)、4, 4' - イソプロピリデン - ビス (ジフェニルモノアルキル (C 1 2 ~ C 1 5) ホスファイト)、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジ - トリデシルホスファイト - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンホスファイト等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

イオウ系酸化防止剤の具体例として、例えば、ジラウリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス - (β - ラウリル - チオプロピオネート)、3, 9 - ビス (2 - ドデシルチオエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

酸化防止剤の添加量は、特に限定されないが、ポリビニルアセタール組成物 100 重量部に対して 0.001 ~ 5 重量部、好適には 0.01 ~ 1 重量部とするのが望ましい。前記範囲の量の酸化防止剤を添加することによって、溶融成形時の熱劣化や外気との接触による酸化劣化を防止することができる。酸化防止剤は単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

接着力調整剤は、特に限定されないが、例えば、有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、変性シリコンオイル等が挙げられる。有機酸の具体例として、例えば、オクチル酸、ヘキシル酸、酪酸、酢酸、蟻酸等のカルボン酸等が挙げられる。また、無機酸の具体例として、例えば、塩酸、硝酸等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

前記有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び前記無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の具体例として、例えば、各種有機酸及び無機酸のカリウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等が挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

前記有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び前記無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は、特に限定されないが、好適には炭素数 2 ~ 16 の有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とするのが望ましい。さらに好適には、炭素数 2 ~ 16 のカルボン酸のカリウム塩やマグネシウム塩とするのが望ましい。

【 0 0 4 1 】

炭素数 2 ~ 16 のカルボン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の具体例として、例えば、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、プロピオン酸マグネシウム、2 - エチルブタン酸カリウム、2 - エチルブタン酸マグネシウム、2 - エチルヘキシル酸カリウム、2 - エチルヘキシル酸マグネシウム等が挙げられる。

20

【 0 0 4 2 】

前記有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び前記無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の添加量は、特に限定されないが、ポリビニルアセタール組成物 100 重量部に対し、0.0001 ~ 1 重量部、好適には 0.001 ~ 0.5 重量部、更に好適には 0.01 ~ 0.2 重量部とするのが望ましい。前記有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び前記無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を前記範囲の量添加することによって、合わせガラスの透明性を損なうことなく、ポリビニルアセタールシートの接着性を調整することができる。前記有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び前記無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は、単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

30

【 0 0 4 3 】

前記変性シリコンオイルとしては、一般にポリシロキサンに変性すべき化合物を反応させて得られるものであれば、特に限定されない。具体例として、例えば、エポキシ変性シリコンオイル、エーテル変性シリコンオイル、エステル変性シリコンオイル、アミン変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

前記変性シリコンオイルの分子量は、特に限定されないが、分子量が 800 ~ 5000、好適には 1500 ~ 4000 とするのが望ましい。変性シリコンオイルの分子量を前記範囲とすることによって、本発明に係るポリビニルアセタール組成物との相溶性を維持してポリビニルアセタール中に均一に分散させることができる。

40

【 0 0 4 5 】

前記変性シリコンオイルの添加量は、特に限定されないが、ポリビニルアセタール組成物 100 質量部に対し、0.01 ~ 0.2 質量部、好適には 0.03 ~ 0.1 質量部とするのが望ましい。前記変性シリコンオイルを前記範囲の量添加することによって、本発明に係るポリビニルアセタール組成物との良好な相溶性を維持しつつ、ポリビニルアセタールシートの接着力を調整することができる。前記変性シリコンオイルは、単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明に係るポリビニルアセタール組成物は、シート状に成形してポリビニルアセタールシートとすることができる。

50

【 0 0 4 7 】

本発明に係るポリビニルアセタールシートは、特に限定されないが、J I S K 7 1 6 1 に準拠し引張り速度 5 0 0 m m / m i n で測定を行った際の破断強度が、2 5 M P a 以上とするのが好適である。ポリビニルアセタールシートの破断強度を上記範囲とすることにより、合わせガラス用中間膜として用いた際に、十分な強度が得られるため望ましい。

更に好ましいポリビニルアセタールシートの破断強度の範囲は 3 0 ~ 5 0 M P a である。この範囲とすることにより適切な強度と靱性となるため、合わせガラスとしたときには衝撃による応力が狭い範囲に集中することなく、ガラス面全体に分散する。合わせガラスの耐貫通性は更に高いものとなる。

10

【 0 0 4 8 】

本発明に係るポリビニルアセタールシートを製造する方法は、特に限定するものではなく、公知の成形方法によって製造することができる。具体的には、例えば、押出し成形やプレス成形、ブロー成形、射出成形等によりポリビニルアセタール組成物をシート状に成形することができる。特に、押出機にポリビニルアセタール組成物、可塑剤、その他の添加剤を供給し、混練、溶融しＴダイより出し、引取機で引取ってシート状に成形する方法が好適である。

【 0 0 4 9 】

ポリビニルアセタールシートの厚さは、特に限定されないが、好適には 0 . 2 ~ 1 . 5 m m とするのが望ましい。また、強度向上、遮音性、遮熱性、遮光性、装飾等の目的に合わせて同一組成のポリビニルアセタールシートを複数枚積層させたり、他組成のポリビニルアセタールシートを積層させたりすることもできる。ポリビニルアセタールシートを積層させる場合には、最外層側に本発明に係るポリビニルアセタールシートを積層させることで、例えば、ロール状に巻いた状態で保管した際に、表裏同士が接着して一体化すること（以下、「自着」と称する）抑制することができる。

20

【 0 0 5 0 】

ポリビニルアセタールシートの表面にエンボス加工をすることによって、自着をさらに抑制することができる。また、合わせガラス用中間膜として用いる場合に、エンボス模様の凹凸を通り道にして空気を追い出し、ガラスと中間膜との間の気泡残留を防止することができる。エンボスの深さや形状は特に限定されない。

30

【 0 0 5 1 】

また、本発明に係るポリビニルアセタール組成物は、シート状に成形して、合わせガラス用中間膜として好適に用いられる。

【 実施例 】

【 0 0 5 2 】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

各特性は以下に示した方法で評価した。

【 0 0 5 4 】

< ポリビニルアセタールシートの破断強度測定 >

ポリビニルアセタールシートの破断強度を J I S K 7 1 6 1 に準拠し引張り速度 5 0 0 m m / m i n で測定を行った。

【 0 0 5 5 】

< ポリビニルアルコールのけん化度の測定法 >

J I S K 6 7 2 6 記載の方法に準拠して測定した。

【 0 0 5 6 】

< ポリビニルアルコールの平均重合度の測定法 >

J I S K 6 7 2 6 記載の方法に準拠して測定した。

【 0 0 5 7 】

40

50

< ポリビニルアセタールの平均重合度の測定法 >

J I S K 6 7 2 8 (旧規格)記載の方法に準拠して測定した。

【 0 0 5 8 】

< ポリビニルアセタールのビニルアルコール単位の測定法 >

J I S K 6 7 2 8 (旧規格)記載の方法に準拠して測定した。

【 0 0 5 9 】

< ポリビニルアセタールの脂肪酸ビニルエステル単位の測定法 >

J I S K 6 7 2 8 (旧規格)記載の方法に準拠して測定した。

【 0 0 6 0 】

< ポリ酢酸ビニルの平均重合度の測定法 >

J I S K 6 7 2 8 (旧規格)記載の方法に準拠して測定した。

【 0 0 6 1 】

< ポリ酢酸ビニルのカルボキシル基含有量の測定法 >

ポリ酢酸ビニル中のカルボキシル基の含有量は、メタノール：水 = 4 : 1 (容量比) に調整した溶媒にポリ酢酸ビニルを加え、1 w t % のポリ酢酸ビニル溶液を調製した。これを、指示薬としてフェノールフタレインを用い、0 . 1 m o l / L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定することによって算出した。

【 0 0 6 2 】

< 合わせガラスの作製 >

ポリビニルアセタールシートを厚さ 3 m m のフロートガラス 2 枚の間に挟み、ロール法で予備圧着した。次いで、1 4 0 のオートクレーブで 1 2 k g / c m ² の圧力で 3 0 分間圧着し、透明な合わせガラスを得た。

【 0 0 6 3 】

< 合わせガラスの耐貫通性の評価 >

合わせガラスの耐貫通性能は、J I S R 3 2 1 2 に準拠し、保存温度を変えた 3 種類の合わせガラスについて評価した。質量 2 2 6 0 ± 2 0 g 、直径約 8 2 m m の鋼球を、それぞれ - 1 0 、 2 5 、 5 5 で 4 時間以上保管した約 3 0 0 × 3 0 0 m m の合わせガラスサンプル上に高さを変えてサンプルの中心部に落下させた。試験は、鋼球の落下高さを高くしていきながら繰り返し行い、同一高さの試験で試験回数の 5 0 % に相当する回数貫通が妨げられた最大高さを求め、耐貫通性能とした。

【 0 0 6 4 】

< 合わせガラスの光学歪み評価 >

合わせガラスを透かした像の光学歪みの有無を評価した。

【 0 0 6 5 】

< 実施例 1 >

(ポリビニルアセタールの合成)

けん化度 9 8 m o l % 、平均重合度 1 7 0 0 のポリビニルアルコール 1 0 0 g を蒸留水に溶解し、濃度 1 0 質量 % のポリビニルアルコール水溶液を得た。この水溶液を 4 0 に保ってアンカー型攪拌翼で攪拌しながら、3 5 質量 % 塩酸を 3 2 g 添加後、ブチルアルデヒド 6 0 g を滴下した。水溶液中にポリビニルアセタールが析出した後、更に 3 5 質量 % 塩酸を 6 4 g 添加しながら 5 0 まで昇温して 4 時間攪拌して反応を完了させ、ポリビニルアセタールの分散液を得た。得られた分散液を冷却し、3 0 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液により分散液の p H を 7 . 5 まで中和し、ろ過後、対ポリマー 2 0 倍量の蒸留水で水洗、乾燥してポリビニルアセタールを得た。

【 0 0 6 6 】

(ポリビニルアセタール組成物の調製)

得られたポリビニルアセタール 1 0 0 質量部に対して、カルボキシル基の含有量が酢酸ビニル単位 1 0 0 質量部に対して 4 質量部である酢酸ビニル・クロトン酸共重合体 (重合度 2 0 0 0) を 6 質量部混合し、ポリビニルアセタール組成物を得た。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

(ポリビニルアセタールシートの作製)

表 1 に示す作製条件により、厚み 0.76 mm のポリビニルアセタールシートを得た。
可塑剤にはトリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエートを用い、ポリビニルアセタール組成物 100 質量部に対して可塑剤 40 質量部とした。

【0068】

【表 1】

装置条件	シート作成装置	二軸押出機
	スクリー径 (mm)	40
	Tダイ幅 (mm)	1100
	引取機ロール幅 (mm)	1200
シート作製条件	ポリビニルアセタール組成物供給速度 (kg/h)	50
	可塑剤供給速度 (kg/h)	20
	押出機スクリー回転数 (Ns) (rpm)	150
	バレル設定温度 (°C)	200
	Tダイ設定温度 (°C)	200
	Tダイリップクリアランス (mm)	0.95
	引取機引取速度 (m/min)	1.2

10

20

【0069】

< 実施例 2、3 >

変性ポリ酢酸ビニルの添加量を 0.1 質量部 (実施例 2)、50 質量部 (実施例 3) とした点以外は、実施例 1 と同様の条件でポリビニルアセタールシートを作製した。

【0070】

< 実施例 4 ~ 7 >

変性ポリ酢酸ビニルの重合度を 200 (実施例 4)、300 (実施例 5)、6000 (実施例 6)、7000 (実施例 7) とした点以外は、実施例 1 と同様の条件でポリビニルアセタールシートを作製した。

【0071】

< 実施例 8 ~ 14 >

変性ポリ酢酸ビニルのカルボキシル基含有量を 0.01 質量部 (実施例 8)、0.1 質量部 (実施例 9)、0.2 質量部 (実施例 10)、0.5 質量部 (実施例 11)、3 質量部 (実施例 12)、10 質量部 (実施例 13)、12 質量部 (実施例 14) とした点以外は、実施例 1 と同様の条件でポリビニルアセタールシートを作製した。

【0072】

< 実施例 15 ~ 20 >

ポリビニルアセタールの平均重合度を 100 (実施例 15)、300 (実施例 16)、500 (実施例 17)、2500 (実施例 18)、3500 (実施例 19)、4000 (実施例 20) とした点以外は、実施例 1 と同様の条件でポリビニルアセタールシートを作製した。

【0073】

< 比較例 1、2 >

ポリ酢酸ビニルの添加量を 0.01 質量部 (比較例 1)、52 質量部 (比較例 2) とした点以外は、実施例 1 と同様の条件でポリビニルアセタールシートを作製した。

【0074】

30

40

50

各実施例及び比較例の合わせガラスの耐貫通性の評価結果及び光学歪みの評価結果を表2乃至5に示す。

【0075】

【表2】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリビニルアルコール	けん化度 (mol%)	98	98	98	98	98	98	98
	平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール配合量	100	100	100	100	100	100	100
	アルデヒド	60	60	60	60	60	60	60
ポリビニルアセタール	ポリビニルアセタールの平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	ビニルアルコール単位 (質量%)	18	18	18	18	18	18	18
ポリ酢酸ビニル	脂肪酸ビニルエステル単位 (質量%)	3	3	3	3	3	3	3
	ポリ酢酸ビニル重合度	2000	2000	2000	200	300	6000	7000
ポリ酢酸ビニル	カルボキシ基含有量	4	4	4	4	4	4	4
	ポリ酢酸ビニル添加量	6	0.1	50	6	6	6	6
評価結果	シートの破断強度 (MPa)	45	25	27	30	35	38	37
	合わせガラスの耐貫通性	-10℃	5.4	6.4	4.0	5.5	6.0	4.0
		25℃	6	6.5	5.0	6.0	6.0	5.0
		55℃	6.8	6.8	5.5	4.0	6.0	5.0
合わせガラスの光学歪み評価		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0076】

10

20

30

40

【表 3】

評価結果	けん化度 (mol%)		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
	平均重合度	ポリビニルアルコール配合量	98	98	98	98	98	98	98
ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコールの平均重合度	ポリビニルアルコール単位 (質量%)	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	ポリビニルアルコール単位の平均重合度	ポリビニルアルコール単位の平均重合度	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700
	脂肪酸ビニルエーテル単位 (質量%)	脂肪酸ビニルエーテル単位 (質量%)	18	18	18	18	18	18	18
ポリ酢酸ビニル	ポリ酢酸ビニル重合度	ポリ酢酸ビニル重合度	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	カルボキシ基含有量	カルボキシ基含有量	0.01	0.1	0.2	0.5	3	10	12
	ポリ酢酸ビニル添加量	ポリ酢酸ビニル添加量	6	6	6	6	6	6	6
	シートの破断強度 (MPa)	シートの破断強度 (MPa)	22	34	36	38	40	33	21
	合わせガラスの耐貫通性	合わせガラスの耐貫通性	-10℃	6.2	6.5	6.5	7.3	6.6	6.7
			25℃	6.8	6.3	6.5	8.0	8.0	6.9
			55℃	6.8	6.3	6.5	7.0	7.4	6.9
	合わせガラスの光学歪み評価	合わせガラスの光学歪み評価	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【表 4】

		実施例 1 5						
		けん化度 (mol%)	平均重合度	ポリビニルアルコール配合量	アルデヒド	ポリビニルアセタールの平均重合度	ビニルアルコール単位 (質量%)	脂肪酸ビニルエステル単位 (質量%)
ポリビニルアルコール	けん化度 (mol%)	98	100	100	60	100	18	3
	平均重合度	100	300	500	100	2500	18	3
	ポリビニルアルコール配合量	100	100	100	100	100	100	100
	アルデヒド	60	60	60	60	60	60	60
ポリビニルアセタール	けん化度 (mol%)	98	100	100	60	100	18	3
	平均重合度	100	300	500	100	2500	18	3
	ポリビニルアセタールの平均重合度	100	300	500	100	2500	18	3
	ビニルアルコール単位 (質量%)	18	18	18	18	18	18	18
ポリ酢酸ビニル	けん化度 (mol%)	98	100	100	60	100	18	3
	平均重合度	100	300	500	100	2500	18	3
	ポリ酢酸ビニル重合度	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	カルボキシ基含有量	4	4	4	4	4	4	4
評価結果	ポリ酢酸ビニル添加量	6	6	6	6	6	6	6
	シートの破断強度 (MPa)	22	35	40	45	44	44	44
	合わせガラスの耐貫通性	-10℃	4.0	5.5	6.5	6.0	6.0	4.0
	合わせガラスの耐貫通性	25℃	4.5	6.0	6.5	6.5	6.0	6.0
評価結果	合わせガラスの耐貫通性	55℃	4.0	5.3	6.0	6.5	5.5	6.0
	合わせガラスの光学歪み評価	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【表 5】

		比較例 1	比較例 2
ポリビニルアルコール	けん化度 (mol%)	98	98
	平均重合度	1700	1700
	ポリビニルアルコール配合量	100	100
	アルデヒド	60	60
ポリビニルアセタール	ポリビニルアセタールの平均重合度	1700	1700
	ビニルアルコール単位 (質量%)	18	18
	脂肪酸ビニルエステル単位 (質量%)	3	3
ポリ酢酸ビニル	ポリ酢酸ビニル重合度	2000	2000
	カルボキシシル基含有量	4	4
	ポリ酢酸ビニル添加量	0.01	52
評価結果	シートの破断強度 (MPa)	40	17
	合わせガラスの耐貫通性 -10°C	2.7	2.4
	25°C	6.8	3
	55°C	6.8	2.2
	合わせガラスの光学歪み評価	なし	なし

10

【 0 0 7 9 】

< 考察 >

20

実施例 1 乃至 20 は、シートの接着性及び各温度における合わせガラスの耐貫通性共に良好であり、本発明の目標を達成することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 崇男

新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社青海工場内

Fターム(参考) 4G061 AA04 BA01 BA02 CB18 CD02 CD03 CD18 DA38

4J002 BE061 BF022 GF00

(54)【発明の名称】変性ポリ酢酸ビニルを含有するポリビニルアセタール組成物、該ポリビニルアセタール組成物からなるポリビニルアセタールシート及び前記ポリビニルアセタール組成物からなる合わせガラス用中間膜