

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4636904号
(P4636904)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

C03C 27/12 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

F 1

C03C 27/12
B32B 27/30D
102

請求項の数 17 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2005-66007 (P2005-66007)
 (22) 出願日 平成17年3月9日 (2005.3.9)
 (65) 公開番号 特開2006-248826 (P2006-248826A)
 (43) 公開日 平成18年9月21日 (2006.9.21)
 審査請求日 平成19年10月15日 (2007.10.15)

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (72) 発明者 松堂 真樹
 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学
 工業株式会社内

審査官 藤代 佳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性樹脂シート及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

測定周波数 10 Hz で測定した損失正接の最大値が 20 ~ 40 の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から ± 5 の温度範囲内にある損失正接が 0.3 以上であるポリビニルアセタール樹脂膜 (A) からなる第1, 第2の外層の間に、損失正接の最大値が -10 ~ 20 の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から ± 5 の温度範囲内にある損失正接が 0.3 以上であるポリビニルアセタール樹脂膜 (B) からなる内側の第3の層と、損失正接の最大値が 40 ~ 100 の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から ± 5 の温度範囲内にある損失正接が 0.3 以上であるポリビニルアセタール樹脂膜 (C) からなる内側の第4の層とを含む多層樹脂シートから構成されており、

前記ポリビニルアセタール樹脂膜 (C) を構成するポリビニルアセタール樹脂が、炭素数 4 ~ 6 のアルデヒドからなる群から選択された少なくとも 1 種のアルデヒドと、炭素数 1 ~ 3 のアルデヒドからなる群から選択された少なくとも 1 種のアルデヒドによるポリビニルアルコールの共アセタール化で得られた共アセタール化物、又は、炭素数 1 ~ 3 のアルデヒドからなる群から選択されたアルデヒドによるポリビニルアルコールのアセタール化物であることを特徴とする、熱可塑性樹脂シート。

【請求項2】

ポリビニルアセタール樹脂膜 (A) の損失正接が 0.3 以上である温度範囲と、ポリビニルアセタール樹脂膜 (B) の損失正接が 0.3 以上である温度範囲とが重複している領域が存在し、かつ、ポリビニルアセタール樹脂膜 (A) の損失正接が 0.3 以上である温

10

20

度範囲と、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)の損失正接が0.3以上である温度範囲とが重複している領域が存在することを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項3】

前記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)が可塑剤を含有しており、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)に含有されている可塑剤の量を、それぞれ、可塑剤量(A)、可塑剤量(B)及び可塑剤量(C)としたとき、可塑剤量(B)/可塑剤量(A)が1.0～3.0の範囲であり、可塑剤量(C)/可塑剤量(A)が1.0未満であることを特徴とする、請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項4】

J I S K 7128に準じて測定したポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の引き裂き強度を、それぞれ、引き裂き強度(A)～引き裂き強度(C)としたとき、引き裂き強度(B)/引き裂き強度(A)が0.9以下であり、かつ引き裂き強度(C)/引き裂き強度(A)が1.1以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項5】

23及び引っ張り歪み速度1250%/分で測定したポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の引っ張り弾性率を、それぞれ、引っ張り弾性率(A)～(C)としたとき、引っ張り弾性率(B)/引っ張り弾性率(A)が0.9以下であり、かつ、引っ張り弾性率(C)/引っ張り弾性率(A)が1.1以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項6】

23及び引っ張り歪み速度1250%/分で測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の破断エネルギーを、それぞれ、破断エネルギー(A)～(C)としたときに、破断エネルギー(B)/破断エネルギー(A)が0.9以下であり、かつ、破断エネルギー(C)/破断エネルギー(A)が1.1以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項7】

23及び引っ張り歪み速度1250%/分で測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の最大点応力を、それぞれ、最大点応力(A)～(C)としたときに、最大点応力(B)/最大点応力(A)が0.9以下であり、かつ、最大点応力(C)/最大点応力(A)が1.0以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項8】

23及び10Hzにおいて測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の剪断貯蔵弾性率を、それぞれ、剪断貯蔵弾性率G'(A)～G'(C)としたときに、G'(B)/G'(A)が0.9以下であり、かつ、G'(C)/G'(A)が1.1以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項9】

同一の透明板に対して接着された場合において、一方の側の表面を構成する前記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)と前記透明板との接着力Pと、他方の側の表面を構成する前記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)と前記透明板との接着力Qとが異なることを特徴とする、請求項1～8項に記載の熱可塑性樹脂シート。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板で挟着された樹脂層の少なくとも1つの層を構成している積層体。

【請求項11】

前記熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板としてのガラス板と透明樹脂板との間に挟着されていることを特徴とする請求項10に記載の積層体。

【請求項12】

前記熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板としての一対のガラス板に挟着されているこ

10

20

30

40

50

とを特徴とする請求項 10 に記載の積層体。

【請求項 13】

前記熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板としての厚みの異なるガラス板に挟着されていることを特徴とする請求項 10 に記載の積層体。

【請求項 14】

前記透明樹脂板が、ポリカーボネート、アクリル樹脂、アクリル共重合体樹脂及びポリエステルからなる群から選択された 1 種により構成されていることを特徴とする請求項 11 に記載の積層体。

【請求項 15】

車両または建築物の開口部に配置される積層体であって、前記第 3 の層が第 4 の層よりも内部側に配置されるように構成されている、請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 16】

車両または建築物の開口部に配置される積層体であって、前記一対の透明板の外側表面からそれぞれ第 3 の層または第 4 の層の表面に達するまでの距離を比較したときに、第 3 の層は内部側の透明板の外表面からの距離が短い側に配置され、第 4 の層は外部側の透明板の外表面からの距離が短い側に配置されることを特徴とする、請求項 15 に記載の積層体。

【請求項 17】

建築物または車両の開口部を閉成するのに用いられる透明板積層体であって、同一の透明板に対して接着された場合において、一方の側の表面を構成する前記ポリビニルアセタール樹脂膜 (A) と前記透明板との接着力 P と、他方の側の表面を構成する前記ポリビニルアセタール樹脂膜 (A) と前記透明板との接着力 Q とのうち接着力がより高い側の表面が、前記建築物内側方面または前記車両内側方面に位置するように配置されることを特徴とする請求項 10 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、たとえば自動車の合わせガラスに用いられる中間膜として好適に使用され得る熱可塑性樹脂シート及び該熱可塑性樹脂シートを一対のガラス板で挟持してなる積層体に関し、より詳細には、広い温度範囲にわたり十分な遮音性能を発現し、かつ耐衝撃性に優れた合わせガラスを与えることを可能とする熱可塑性樹脂シート及び該熱可塑性樹脂シートを用いて構成された積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、車両の窓ガラスや建築物の窓ガラス等において、破損時に破片が飛散しないため、合わせガラスが広く用いられている。合わせガラスは、一般に、一対のガラス板間に合成樹脂膜を挟持した構造を有する。

【0003】

合わせガラスでは、破損時の破片の飛散防止性が良好であるだけでなく、遮音性に優れ、かつ盗難等に備えるために耐貫通性能などの耐衝撃性に優れていることが求められる。

【0004】

一般に、遮音性能は、周波数の変化に応じた透過損失量として示され、その透過損失量は J I S A - 4 7 0 8 において図 1 に実線で示すように、500 Hz 以上において遮音等級に応じてそれぞれ一定値で規定されている。

【0005】

ところが、ガラス板の遮音性は、図 1 中に破線で示すように、2000 Hz を中心とする周波数領域で、コインシデンス効果により著しく低下するという問題があった。コインシデンス効果とは、ガラス板に音波が入射したときに、ガラス板の剛性と慣性とによってガラス面上を横波が伝搬し、横波と入射された音波とが共鳴し、共鳴により音が透過する

10

20

30

40

50

現象をいう。

【0006】

従来コインシデンス効果によって生じる透過損失 (Transmission Loss)、すなわち、TL値の低下を防止するために、合わせガラスにおけるガラスの質量を増大させる方法、ガラスを複層化する方法、ガラス面積を細分化する方法などが試みられている。しかしながら、これらの方法では、TL値の低下を十分に防止することはできないのみならず、合わせガラス自体の重量が大きくなり自動車などの車両の重量を大きくしてしまうので、自動車などの車両の燃費を悪化させるだけでなく、コストが高くつくという問題もあった。

【0007】

他方、下記の特許文献1には、上記の問題を解決するために、高分子物質を主成分とし、ガラス転移温度が15以下である層と、可塑化ポリビニルアセタ-ル膜とが一対のガラス板間に積層された合わせガラスが開示されている。しかしながら、特許文献1に開示されている合わせガラスでは、JIS A-4706に規定されている遮音等級において、T_s-35等級を超える遮音性能は得られなかった。のみならず、良好な遮音性能を発揮する温度領域が狭いという問題もあった。すなわち、遮音性能が温度依存性を有し、20程度の常温付近において十分な遮音性能を得ることが困難であった。

【0008】

他方、下記の特許文献2には、2種類の樹脂膜(A)及び(B)からなる積層膜であって、樹脂膜(A)はポリビニルアルコ-ルを炭素数6~10のアルデヒドでアセタ-ル化して得られたポリビニルアセタ-ル樹脂と可塑剤とからなり、樹脂膜(B)はポリビニルアルコ-ルを炭素数1~4のアルデヒドでアセタ-ル化して得られたポリビニルアセタ-ル樹脂と可塑剤とからなる遮音性合わせガラス中間膜が開示されている。特許文献2に記載の中間膜を用いて合わせガラスを構成した場合、遮音性能が改善され、かつ温度変化による遮音性能の変動も低減される。しかしながら、炭素数6~10のアルデヒドでアセタ-ル化したポリビニルアセタ-ル樹脂と可塑剤とからなる樹脂膜(A)を用いているため、柔軟であり、耐衝撃性能が低くなるという問題があった。耐衝撃性能が低くなると、車上荒らしによりハンマ-などによって容易に打ち破られるおそれがあった。耐衝撃性を確保するために合わせガラスのガラス厚みを厚くしたりポリビニルアセタール樹脂の厚みを厚くするといった方法なども用いられるが、いずれの方法においても合わせガラスの重量が大きくなり、自動車などの車両の燃費を悪化させる。

【0009】

さらに、例えば車で走行中に、前方や上方から物体が飛散、落下などしてきて、車外側より窓ガラスに衝撃が付与されて、窓ガラスが破壊されることがある。また、衝突事故などにより、窓ガラスが破壊されることもある。このような場合に、車両内部に面する側のガラスとポリビニルアセタール樹脂シートとの接着力が低く、ガラスが多く飛散する場合には車両内部に乗車している乗員が、衝撃により飛散したガラス片により重大な傷害を被る可能性があった。

【0010】

このように従来より用いられている技術では、合わせガラスに用いられるガラスの厚みを厚くすることなく遮音性能と耐衝撃性能を両立させることは不可能であった。また、車両外部よりの衝撃付与時の車両内部の乗員の安全性という観点においては考慮されていなかった。

【特許文献1】特開平2-229742号公報

【特許文献2】特開平4-254444号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、上述した従来技術の欠点を解消し、低温から高温までの広い温度範囲にわたり優れた遮音性能を発揮し、かつ耐衝撃性に優れた薄型合わせガラスを提供するこ

10

20

30

40

50

とを可能とする熱可塑性樹脂シート並びに該熱可塑性樹脂シートを用いた積層体を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、例えば車両の窓部に用いられたときに、衝撃が付与されて破壊されてもガラス片などを飛散し難くする熱可塑性樹脂シート並びに熱可塑性樹脂シートを用いた積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートは、測定周波数10Hzで測定した損失正接の最大値が20～40の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から±5の温度範囲内にある損失正接が0.3以上であるポリビニルアセタール樹脂膜(A)からなる第1,第2の外層の間に、損失正接の最大値が-10～20の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から±5の温度範囲内にある損失正接が0.3以上であるポリビニルアセタール樹脂膜(B)からなる内側の第3の層と、損失正接の最大値が40～100の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から±5の温度範囲内にある損失正接が0.3以上であるポリビニルアセタール樹脂膜(C)からなる内側の第4の層とを含む多層樹脂シートから構成されていることを特徴とする。

【0013】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートのある特定の局面では、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)の損失正接が0.3以上である温度範囲と、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)の損失正接が0.3以上である温度範囲とが重複している領域が存在し、かつ、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)の損失正接が0.3以上である温度範囲と、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)の損失正接が0.3以上である温度範囲とが重複している領域が存在する。

【0014】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートの他の特定の局面では、前記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)が可塑剤を含有しており、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)に含有されている可塑剤の量を可塑剤量(A)、可塑剤量(B)及び可塑剤量(C)としたとき、可塑剤量(B)/可塑剤量(A)が1.0～3.0の範囲であり、可塑剤量(C)/可塑剤量(A)が1.0未満とされている。

【0015】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートの他の特定の局面では、JIS K 7128に準じて測定したポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の引き裂き強度を、それぞれ、引き裂き強度(A)～引き裂き強度(C)としたとき、引き裂き強度(B)/引き裂き強度(A)が0.9以下であり、かつ引き裂き強度(C)/引き裂き強度(A)が1.1以上とされている。

【0016】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートのさらに他の特定の局面では、23及び引っ張り歪み速度1250%/分で測定したポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の引っ張り弾性率を、それぞれ、引っ張り弾性率(A)～(C)としたとき、引っ張り弾性率(B)/引っ張り弾性率(A)が0.9以下であり、かつ、引っ張り弾性率(C)/引っ張り弾性率(A)が1.1以上とされている。

【0017】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートのさらに別の特定の局面では、23及び引っ張り歪み速度1250%/分で測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の破断エネルギーを、それぞれ、破断エネルギー(A)～(C)としたときに、破断エネルギー(B)/破断エネルギー(A)が0.9以下であり、かつ、破断エネルギー(C)/破断エネルギー(A)が1.1以上とされている。

【0018】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートのさらに別の特定の局面では、23及び引っ張り歪み速度1250%/分で測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の最大点

10

20

30

40

50

応力を、それぞれ、最大点応力(A) ~ (C)としたときに、最大点応力(B) / 最大点応力(A)が 0 . 9 以下であり、かつ、最大点応力(C) / 最大点応力(A)が 1 . 0 以上である。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートのさらに他の特定の局面では、 23 及び 10 Hz において測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A) ~ (C)の剪断貯蔵弾性率を、それぞれ、剪断貯蔵弾性率 $G' (A) \sim G' (C)$ としたときに、 $G' (B) / G' (A)$ が 0 . 9 以下であり、かつ、 $G' (C) / G' (A)$ が 1 . 1 以上とされている。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る積層体は、本発明に従って構成された熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板により挟着された樹脂層の少なくとも 1 つの層を構成している。 10

【 0 0 2 1 】

本発明に係る積層体の他の特定の局面では、上記熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板としてのガラス板と透明樹脂板との間に挟着されている。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る積層体のさらに他の特定の局面では、上記熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板としての一対のガラス板に挟着されている。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る積層体のさらに別の特定の局面では、上記熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板としての厚みの異なるガラス板に挟着されている。 20

【 0 0 2 4 】

本発明に係る積層体のさらに別の特定の局面では、少なくとも 1 枚のガラスが有色透明ガラスである。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る積層体のさらに別の特定の局面では、上記熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板の間に接着され透明積層体を構成する時に、透明板と熱可塑性樹脂シートとの間の接着力が異なる。

【 0 0 2 6 】

本発明に係る積層体のさらに他の特定の局面では、上記透明樹脂板は、ポリカーボネート、アクリル樹脂、アクリル共重合体樹脂及びポリエステルからなる群から選択された一種により構成されている。また、本発明に係る積層体の他の特定の局面では、上記透明樹脂板が、透明エラストマ-で被覆されている。 30

【 0 0 2 7 】

本発明に係る積層体のさらに別の特定の局面では、車両の開口部に配置される積層体であって、前記第 3 の層が第 4 の層よりも車内側に配置されるように構成されている。

【 0 0 2 8 】

より特定的には、車両の開口部に配置される積層体であって、前記一対のガラス板の外側表面からそれぞれ第 3 の層また第 4 の層の表面に達するまでの距離を比較したときに、第 3 の層は車内側のガラス板の外表面からの距離が短い側に配置され、第 4 の層は車外側のガラス板の外表面からの距離が短い側に配置されるように構成されている。さらに、建築物または車両の開口部を閉成するための透明積層板として用いられたときに、好ましくは、前記接着力 P と前記接着力 Q との接着力が高い側の面が、前記建築物内側方面または前記車両内側方面に位置するように配置されるように構成されている。 40

【 0 0 2 9 】

以下、本発明の詳細を説明する。

【発明の効果】

【 0 0 3 0 】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートでは、測定周波数 10 Hz で測定した損失正接の最大値が 20 ~ 40 の温度範囲内にあり、かつ該最大値を示す温度から ± 5 の温度範囲内にある損失正接が 0 . 3 以上であるポリビニルアセタール樹脂膜(A)により第 1 , 第 2 50

の外層が構成されており、第1，第2の外層間に、上記損失正接の最大値が-10～20の温度範囲にあり、かつ該最大値を示す温度から±5の温度範囲内にある損失正接が0.3以上であるポリビニルアセタ-ル樹脂膜（B）からなる内側の第3の層と、上記損失正接の最大値が40～100の温度範囲内にあり、かつ該最大値を示す温度範囲から±5の温度範囲内にある損失正接が0.3以上であるポリビニルアセタ-ル樹脂膜（C）からなる内側の第4の層とを含むため、上記ポリビニルアセタ-ル樹脂膜（B）からなる第3の層により十分な遮音性能が発現され、他方、ポリビニルアセタ-ル樹脂膜（C）からなる、相対的に硬い第4の層により耐衝撃性が高められている。すなわち、遮音性に優れているが、耐衝撃性の点で劣っている第3の層と、耐衝撃性に優れた第4の層とを内側の層として備えるため、本発明に係る熱可塑性樹脂シ-トで、たとえば、一対の透明板に接着してなる合わせガラスを構成した場合、遮音性能及び耐衝撃性を効果的に高めることが可能となる。

【0031】

従って、本発明によれば、上記熱可塑性樹脂シ-トが一対の透明板で接着された樹脂層の少なくとも1つの層を構成している積層体を、たとえば車両や建築物の合わせガラスとして提供することができ、車両や建築物の窓の遮音性能を20～40の広い温度範囲にわたり十分な大きさとすことができ、しかも耐衝撃性を高めることができとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0033】

ポリビニルアセタ-ル樹脂膜（A）

本発明において、第1，第2の外層を構成するポリビニルアセタ-ル樹脂膜（A）は、測定周波数10Hzで測定した損失正接の最大値が20～40の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から±5の温度範囲内にある損失正接が0.3以上である適宜のポリビニルアセタ-ル樹脂により構成される。このようなポリビニルアセタ-ル樹脂としては、特に限定されず少なくとも1種のアルデヒドによりポリビニルアルコ-ルをアセタ-ル化することにより得られた適宜のポリビニルアセタ-ルが挙げられる。このようなアルデヒドとしては、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシリアルデヒドなどが挙げられる。好ましくは、炭素数4～6のアルデヒドであるブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ヘキシリアルデヒドなどが挙げられ、特にn-ブチルアルデヒドが好ましい。

【0034】

従って、上記ポリビニルアセタ-ル樹脂としては、たとえばポリビニルアセタ-ル、ポリビニルブチラ-ル、ポリビニルヘキセタ-ルなどが挙げられる。また、複数種のアルデヒドによりポリビニルアルコ-ルをアセタ-ル化してなるポリビニルアセタ-ル共重合体を用いても良い。

【0035】

上記ポリビニルアルコール（PVA）については好ましくは平均重合度が500～4500の範囲のポリビニルアルコールが用いられ、より好ましくは、平均重合度1000～2500のPVAが用いられる。PVAの平均重合度が500未満では、合わせガラスを構成した場合に耐衝撃性が低下することがあり、3000を超えると押出し成形が悪くなり、中間膜の強度が大きくなりすぎ、安全ガラスとして使用できなくなることがある。

【0036】

ポリビニルアセタ-ルの調整方法については、特に限定されず、たとえばポリビニルアルコ-ルを熱水に溶解し、得られた水溶液を所要温度に保持し、所要量のアルデヒドと触媒とを加え、アセタール化反応を進行させ、反応を完了させた後、中和、水洗及び乾燥することにより、ポリビニルアセタ-ル樹脂粉末を得ることができる。

【0037】

上記ポリビニルアセタール樹脂膜（A）におけるアセタール化度は、40～70モル%が好ましい。アセタール化度が40モル%未満では、可塑剤との相溶性が悪くなり、可塑

10

20

30

40

50

剤がブリードアウトする場合がある。従って、本発明の熱可塑性樹脂シートからなる中間膜の外観を著しく損なう場合がありガラスとの接着力が低下するなどの悪影響が生じるおそれがある。アセタール化度が70モル%を超えると、中間膜が柔らかくなりすぎ、十分な耐貫通性能を発現しなくなることがある。

【0038】

なお、ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(A)は、複数のポリビニルアセタ-ル樹脂膜の積層膜であってもよい。ただし、積層されてあってもオートクレーブ等による加熱を受けると融着して結局単層膜となることもありうる。

【0039】

上記可塑剤としては、従来より使用されているものすべてを用いることができ、例えば10、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート(3GH)、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)、トリエチレングリコールジ-2-カプリエート等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。また、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)及びポリビニルアセタール樹脂膜(C)と積層されて構成される熱可塑性樹脂シートにおける上記第1のポリビニルアセタール樹脂膜(A)の可塑剤としては、互いに種類の異なる可塑剤を用いても、同一の種類の可塑剤を用いてもよい。

【0040】

上記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)において、測定周波数10Hzで測定した損失正接の最大値が20~40の温度範囲内にない場合には、20~40の温度範囲における遮音性能を十分に高めることができず、該最大値を示す温度から±5の温度範囲内にある損失正接が0.3未満である場合は良好な遮音性能を得ることができない。20

【0041】

ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(A)は、第1,第2の外層として用いられており、従つて、合わせガラスを構成する場合には、ガラス板などの透明板に接着もしくは接合される層となる。

【0042】

(第2のポリビニルアセタ-ル樹脂膜(B))

本発明においては、内側の第3の層として、ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(B)が用いられている。ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(B)は、本発明の熱可塑性樹脂シートを合わせガラスとして用いた場合に広い温度範囲にわたり十分な遮音性能を発揮させる層として機能する。30

【0043】

従つて、上記ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(B)は、損失正接の最大値が-10~20の温度範囲内にありかつ該最大値を示す温度から±5の温度範囲にある損失正接が0.3以上であるポリビニルアセタ-ル樹脂膜であり、そのため本発明に係る熱可塑性樹脂シートの損失正接を0~40の広い範囲にわたり十分な大きさとできる。

【0044】

上記ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(B)の損失正接の最大値が-10~20の温度範囲になかったり、該最大値を示す温度から±5の温度範囲にある損失正接が0.3未満である場合には、十分広い温度範囲にわたり良好な遮音性能を得ることができなくなる。40

【0045】

このような損失正接の値を示す限り、ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(B)は、適宜のポリビニルアセタ-ル樹脂により構成され得る。特に限定されるわけではないが、このようなポリビニルアセタ-ル樹脂膜(B)は、たとえば、前述の特許文献2に記載のように遮音性合わせガラス用中間膜を用いることができる。すなわち、ポリビニルアルコ-ルを炭素数6~10のアルデヒドによりアセタ-ル化したポリビニルアセタ-ルと可塑剤とを含むポリビニルアセタ-ル樹脂膜と、炭素数1~4のアルデヒドによりポリビニルアルコ-ルをアセタ-ル化してなるポリビニルアセタ-ルと可塑剤とを含む第2のポリビニルアセタ-ル樹脂膜との積層膜、あるいは上記2種のポリビニルアセタ-ル樹脂の混合物と可塑

10

20

30

40

50

剤とからなるポリビニルアセタ - ル樹脂系組成物からなるポリビニルアセタ - ル樹脂膜を好適に用いることができる。

【0046】

上記ポリビニルアルコ - ルとしては、特に限定されないが、平均重合度 500 ~ 4500 のものが好適に用いられる。平均重合度が 500 未満では、合わせガラスを構成した場合の耐衝撃性が低下することがあり、4500 を超えると、強度が高くなりすぎ、安全ガラス用中間膜としての柔軟性が欠けることがある。

【0047】

上記ポリビニルアルコ - ルのケン化度は、透明性と耐熱性を良好とするためには、95 モル% 以上であることが望ましい。

10

【0048】

上記炭素数 6 ~ 10 のアルデヒドとしては、特に限定されないが、n - ヘキシリアルデヒド、2 - エチルブチルアルデヒド、n - ヘプチルアルデヒド、n - オクチルアルデヒド、n - ノニルアルデヒド、n - デシルアルデヒド、ベンゾアルデヒド、シンナムアルデヒドなどの脂肪族、芳香族または脂肪環族のアルデヒドを用いることができる。これらのアルデヒドは、1 種のみを用いても良く、2 種以上を併用しても良い。炭素数が 10 を超えるアルデヒドは、得られるポリビニルアセタ - ルの剛性が低くなり、遮音性が劣化するため、好ましくない。

【0049】

他方、上記炭素数 1 ~ 4 のアルデヒドとしては、特に限定されないが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n - ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドなどが挙げられる。炭素数 1 ~ 4 のアルデヒドについても、1 種のみを用いても良く、2 種以上を併用しても良い。

20

【0050】

ポリビニルアセタ - ルのアセタ - ル化度は 50 モル% 以上であることが好ましい。アセタ - ル化度が 50 モル% 未満では、可塑剤との相溶性が低くなることがある。

【0051】

ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (B) を構成するポリビニルアセタ - ル樹脂の製造方法についても、前述したポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (A) において説明したポリビニルアセタ - ル樹脂の製造方法と同様にして行える。

30

【0052】

(ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (C))

本発明において、第 4 の層を構成するポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (C) は、損失正接の最大値が 40 ~ 100 の温度範囲にありかつ該最大値を示す温度範囲から ± 5 の温度範囲内にある損失正接が 0.3 以上であるポリビニルアセタ - ル樹脂膜である。このようなポリビニルアセタ - ル樹脂膜であれば特に限定されないが、上記損失正接の最大値が 40 ~ 100 の温度範囲内に存在しない場合には、40 以上の高い温度域における遮音性能が十分とならず、また、常温においてはポリビニルアセタール樹脂膜の剛性が不足するので耐衝撃性が低下することがあり、上記最大値を示す温度から ± 5 の温度範囲内にある損失正接が 0.3 未満では、やはり 40 以上の雰囲気における遮音性能が低下しがちである。

40

【0053】

ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (C) は、上記損失正接の最大値及び損失正接が上記特定の範囲にあり、ポリビニルアセタ - ル樹脂を用いて構成されている。該ポリビニルアセタ - ル樹脂は、炭素数 4 ~ 6 のアルデヒドからなる群から選択された少なくとも 1 種のアルデヒドと、炭素数 1 ~ 3 のアルデヒドからなる群から選択された少なくとも 1 種のアルデヒドによるポリビニルアルコ - ルの共アセタ - ル化で得られた共アセタ - ル化物、又は、炭素数 1 ~ 3 のアルデヒドからなる群から選択されたアルデヒドによるポリビニルアルコ - ルのアセタール化物である。

【0054】

50

上記アルデヒドについては、ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (A) 、 (B) を得るのに用いられるアルデヒドと同様のものを用いることができる。なお、用いられるアルデヒドは、1種のみを用いても良く、複数種を用いても良い。

【 0 0 5 5 】

また、好ましくは、上記ポリビニルアセタール樹脂膜 (C) のアセタール化度は 55 モル % 以上が望ましい。アセタール化度が低くなると可塑剤との相溶性が低下し、可塑剤のブリードアウトが生じやすくなるので好ましくない。

【 0 0 5 6 】

ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (C) に用いられる上記ポリビニルアセタ - ル樹脂を得るためのポリビニルアルコ - ルについても、ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (A) 、 (B) を得るのに用いたポリビニルアルコ - ルと同様のものを用いることができる。

10

【 0 0 5 7 】

(可塑剤)

本発明の熱可塑性樹脂シ - トにおいては、上記ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (A) ~ (C) は、好ましくは、ポリビニルアセタ - ル樹脂と可塑剤とを含む。ここで、可塑剤については特に限定されないが、一塩基酸エステル、多塩基酸エステルなどの有機系可塑剤や、有機リン酸系もしくは有機亜リン酸系などのリン酸系可塑剤を用いることができる。

【 0 0 5 8 】

一塩基酸エステルの中では、トリエチレングリコ - ルと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2 - エチル酪酸、ヘプタン酸、n - オクチル酸、2 - エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸 (n - ノニル酸) 、デシル酸等の有機酸との反応によって得られたグリコ - ル系エステルが好ましい。その他、テトラエチレングリコ - ル、トリプロピレングリコ - ルと上記の如き有機酸とのエステルも用いられる。

20

【 0 0 5 9 】

多塩基酸エステルとしては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の有機酸と炭素数 4 ~ 8 の直鎖状又は分枝状アルコ - ルとのエステルが好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、リン酸系可塑剤としては、トリブトキシエチルfosfate - ト、イソデシルフェニルホスフェ - ト、トリイソプロピルホスファイト等が好ましい。

【 0 0 6 1 】

30

より好適な例としては、一塩基酸エステルでは、トリエチレングリコ - ル - ジ - 2 - エチルブチレ - ト、トリエチレングリコ - ル - ジ - 2 - エチルヘキサノエート、トリエチレングリコ - ル - ジカブリレート、トリエチレングリコ - ル - ジn - オクテート等が挙げられ、2 塩基酸としては、ジブチルセバケ - ト、ジオクチルアゼレ - ト、ジブチルアジベ - ト等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

(可塑剤の含有量)

ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (A) においては、可塑剤の含有量は、ポリビニルアセタ - ル樹脂 100 重量部に対し、10 ~ 50 重量部の範囲とすることが望ましい。10 重量部未満では、ポリビニルアセタール樹脂膜 (A) の可塑化が不十分となって成形 (製膜) が困難となることがあり、50 重量部を超えると、得られるポリビニルアセタール樹脂膜 (A) の強度が不十分となったり、可塑剤がブリ - ドアウトし、外観を著しく損なったり、透明板や透明ガラスとの接着性を損なうおそれがある。好ましくは、可塑剤の含有割合は、ポリビニルアセタ - ル樹脂 100 重量部に対し、20 ~ 40 重量部の範囲がより望ましい。

40

【 0 0 6 3 】

ポリビニルアセタ - ル樹脂膜 (B) における可塑剤の含有量は、好ましくは、ポリビニルアセタ - ル樹脂 100 重量部に対し、30 ~ 80 重量部の範囲であり、より好ましくは、40 ~ 70 重量部である。可塑剤の含有量は 30 重量部未満では、合わせガラスを構成した際の遮音性能が低くなりすぎることがあり、80 重量部を超えると得られるポリビニ

50

ルアセタール樹脂膜(B)の強度が不十分となったり、可塑剤がブリードアウトし、外観を著しく損なうことがある。

【 0 0 6 4 】

内側の層である第4の層を構成するポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C)においては、可塑剤の含有量は、ポリビニルアセタ - ル樹脂 100 重量部に対し、10 ~ 50 重量部の範囲とすることが望ましい。より好ましくは、20 ~ 40 重量部である。10 重量部未満では、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)の可塑化が不十分となって成形(製膜)が困難となることがあり、50 重量部を超えると、得られるポリビニルアセタール樹脂膜(C)の強度が不十分となったり、可塑剤がブリードアウトし、外観を著しく損なうことがある。

【 0 0 6 5 】

ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(A) ~ (C)に含有されている可塑剤の量を、可塑剤量(A)、可塑剤量(B)及び可塑剤量(C)としたとき、好ましくは、可塑剤量(B) / 可塑剤量(A)は 1.0 ~ 3.0 の範囲、可塑剤量(C) / 可塑剤量(A)は 1.0 未満の範囲とされる。可塑剤量(B) / 可塑剤量(A)が 1.0 未満の場合には、外層を構成する第1, 第2の層より第3の層が相対的に硬くなり、遮音性能が不十分となる場合があり、3.0 を超えると、第3の層が柔らかくなりすぎ、耐衝撃性能が不十分になる場合がある。可塑剤量(C) / 可塑剤量(A)が 1.0 以上になると、第4の層が相対的に柔らかくなり、耐衝撃性能が不十分になる場合がある。

【 0 0 6 6 】

(他の添加剤)

本発明に係る熱可塑性樹脂シートでは、上記ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(A) ~ (C)には、本発明の目的を阻害しない範囲で、通常用いられる各種添加剤などを添加することができる。

【 0 0 6 7 】

熱可塑性樹脂シートと透明板との接着力を調節する目的で、上記第1 ~ 4の層には、構成成分として、カルボン酸金属塩、変性シリコーンオイル等の接着力調整剤を添加することができる。

【 0 0 6 8 】

本発明に係る熱可塑性樹脂シートにおいては、最表面の樹脂層に接着力調整剤をそれぞれ独立に加えて、同一の透明樹脂板に対する熱可塑性樹脂シートの接着力がそれぞれの表面で異なるようにしてもよい。

【 0 0 6 9 】

接着力を調整する方法としては、第1 ~ 4の層において、上記ポリビニルアセタール樹脂(A)中の水酸基量を減少させる方法、カルボン酸金属塩、変性シリコーンオイルなどの添加剤種類を変更する方法、カルボン酸金属塩、変性シリコーンオイルなどの添加剤の添加量を変更する方法、ガラスの表面をシランカップリング剤などで処理することにより接着力を改善する方法などが挙げられる。このうち、カルボン酸金属塩、変性シリコーンオイルなどの添加剤の添加量を変更する方法が最も容易に実施出来る方法である。

【 0 0 7 0 】

上記カルボン酸金属塩としては、炭素数 12 以下の脂肪族モノカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩が好ましく、金属成分としては Mg 、 Na 、 K 等、カルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カブリル酸等がそれぞれ挙げられる。上記好ましいカルボン酸金属塩としては、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等が挙げられ、中でも酢酸カリウム、酢酸マグネシウムが好ましい。

【 0 0 7 1 】

上記変性シリコーンオイルとしては、例えば、エーテル変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エステル変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーンオイル、アルカリ変性シリコーンオイル等が挙げられる。これらは、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粘稠な液体である。

10

20

30

40

50

【0072】

また、第1～4の層の構成成分として、必要に応じて、従来公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、染料等が添加されてもよい。

【0073】

(損失正接 $\tan \delta$ の好ましい範囲)

本発明に係る熱可塑性樹脂シートでは、好ましくは、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)の損失正接が0.3以上である温度範囲と、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)の損失正接が0.3以上である温度範囲に、温度範囲が重複している領域が存在しており、かつポリビニルアセタール樹脂膜(A)の損失正接が0.3以上である温度範囲と、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)の損失正接が0.3以上である温度範囲が重複している領域が存在することが望ましく、それによって、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)より、広い温度範囲にわたり、一層良好な遮音性能が実現される。

10

【0074】

(引き裂き強度)

本発明に係る熱可塑性樹脂シートでは、JIS K 7128に準じて測定したポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の引き裂き強度を、それぞれ、引き裂き強度(A)～引き裂き強度(C)としたとき、好ましくは、引き裂き強度(B)／引き裂き強度(A)が0.9以下であり、かつ引き裂き強度(C)／引き裂き強度(A)が1.1以上である。引き裂き強度(B)／引き裂き強度(A)は0.9を超えると、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)の遮音性能が不十分となることがある、引き裂き強度(C)／引き裂き強度(A)が1.1未満ではポリビニルアセタール樹脂膜(C)が十分な耐衝撃性能を発現しないことがある。

20

【0075】

(引っ張り弾性率、破断エネルギー及び最大点応力の比率)

好ましくは、23及び引っ張りひずみ速度1250%/分で測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の引っ張り弾性率を、それぞれ、引っ張り弾性率(A)～(C)としたとき、引っ張り弾性率(B)／引っ張り弾性率(A)が0.9以下であり、かつ、引っ張り弾性率(C)／引っ張り弾性率(A)が1.1以上とされている。引っ張り弾性率(B)／引っ張り弾性率(A)が0.9を超えると、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)の遮音性能が不十分となることがある。また、引っ張り弾性率(C)／引っ張り弾性率(A)が1.1未満では、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)が十分な耐衝撃性能を発現しないことがある。

30

【0076】

また、23及び引っ張りひずみ速度1250%/分で測定された上記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の破断エネルギーを、それぞれ、破断エネルギー(A)～(C)としたとき、破断エネルギー(B)／破断エネルギー(A)は好ましくは0.9以下であり、かつ破断エネルギー(C)／破断エネルギー(A)は好ましくは1.1以上である。破断エネルギー(B)／破断エネルギー(A)は0.9を超えると、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)の遮音性能が不十分となることがある、破断エネルギー(C)／破断エネルギー(A)が1.1未満では、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)が十分な耐衝撃性能を発現しないことがある。

40

【0077】

同様に、好ましくは23及び引っ張り歪み速度1250%/分で測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の最大点応力を、それぞれ、最大点応力(A)～(C)としたときに、最大点応力(B)／最大点応力(A)が0.9以下であり、かつ、最大点応力(C)／最大点応力(A)が1.0以上である。最大点応力(B)／最大点応力(A)が0.9を超えると、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)の遮音性能が不十分となることがある、最大点応力(C)／最大点応力(A)が1.0未満では、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)が十分な耐衝撃性能を発現しないことがある。

【0078】

50

(剪断貯蔵弾性率)

本発明の熱可塑性樹脂シートでは、好ましくは、23及び10Hzにおいて測定されたポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の剪断貯蔵弾性率を、それぞれ、剪断貯蔵弾性率G' (A)～G' (C)としたときに、G' (B) / G' (A)が0.9以下であり、かつ、G' (C) / G' (A)が1.1以上とされる。G' (B) / G' (A)が0.9を超えるとポリビニルアセタール樹脂膜(B)の遮音性能が不十分となることがある、G' (C) / G' (A)が1.1未満ではポリビニルアセタール樹脂膜(C)が十分な耐衝撃性能を発現しないことがある。

【0079】

(積層体)

10

本発明に係る積層体では、本発明に係る熱可塑性樹脂シートが、一対の透明板で挟着された樹脂層の少なくとも1つの層を構成している。すなわち、一対の透明板間に、複数の樹脂層が積層されており、該複数の樹脂層の内少なくとも1つの樹脂層が本発明の熱可塑性樹脂シートで構成されていても良く、一対の透明板間に本発明に係る熱可塑性樹脂シートが一層または複数層積層されていても良い。

【0080】

いずれの場合においても、本発明に係る熱可塑性樹脂シートは、上記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)を第1、第2の外層として備えているため、ガラス板や透明樹脂板に対し、良好に接合され得る。また、熱可塑性樹脂シートは、内側の層として上記第3の層及び第4の層を有しており、第3の層は主に広い温度範囲にわたり優れた遮音性能を発現するポリビニルアセタール樹脂膜(B)からなり、第4の層は主に広い温度範囲にわたり耐衝撃性を発現するポリビニルアセタール樹脂膜(C)からなる。従って、上記積層体は、たとえば車両用や建築物用の合わせガラスとして用いた場合、広い温度範囲にわたり、優れた遮音性能と耐貫通性能などの性能を発現することができる。

20

【0081】

特に、一般に合わせガラスは、20程度の常温域で使用される。従って、常温域において損失係数の最大値を示す温度が存在する第1、第2の外層であるポリビニルアセタール樹脂膜(A)を最外層に配置することにより、より効率よく遮音性を高めることができる。加えて、上記外層としての第3の層を構成するポリビニルアセタール樹脂膜(B)により低い温度域における遮音性能が高められ、かつ第4の層を構成するポリビニルアセタール樹脂膜(C)により高温側の遮音性能が高められるだけでなく、十分な耐衝撃性が発現される。

30

【0082】

なお、本発明における熱可塑性樹脂シートは、上記のように合わせガラスに好適に用いられるが、この熱可塑性樹脂シートにおけるポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)の積層構成については、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)が両側の最外層に配置され、内側の一部の樹脂層として、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)からなる第3の層と、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)からなる第4の層が配置されている限り特に限定されない。従って、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)～(C)からなる層を、それぞれ、A～Cと略した場合、積層構造は、A / B / C / A、A / C / B / A、A / B / A / C / A、A / A / B / C / A / Aなど適宜変形され得る。なお、A / A / B / C / A / Aである場合はオートクレーブ等によりAA層は融着してA層となることもある。

40

【0083】

また、熱可塑性樹脂シートにおいて、第1の層を構成しているポリビニルアセタール樹脂膜(A)の厚みと、第2の層を構成しているポリビニルアセタール樹脂膜(A)の厚みとは等しくとも良く、異なっていても良い。

【0084】

また、内層を構成するポリビニルアセタール樹脂膜(B)及びポリビニルアセタール樹脂膜(C)の厚みについても等しくとも良く、異なっていても良い。もっとも、合わせガラスを構成した場合の遮音性能及び耐貫通性能の双方を考慮すると、ポリビニルアセタ

50

ル樹脂膜(B) / ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(A)の厚み比及びポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C) / ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(A)の厚み比はいずれも 0 . 1 ~ 1 0 の範囲が好ましい。ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(B)が薄くなりすぎると遮音性能が低下し、厚くなりすぎると耐貫通性能が低下することがある。ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C)が薄くなりすぎると耐衝撃性能が低下し、厚くなりすぎると遮音性能が低下しがちとなる。

【 0 0 8 5 】

また、本発明において合わせガラスを構成する場合の一対の透明板は、ガラス板あるいは透明樹脂板などの適宜の透明材料からなる板状もしくはシ - ト状部材により構成され得る。この場合、一方の透明板と他方の透明板とは異なる材料で構成されていても良い。 10

【 0 0 8 6 】

従って、本発明の積層体のある実施対応では、熱可塑性樹脂シ - トは、一対のガラス板に挟着されており、他の実施対応では厚みの異なるガラス板に挟着されている。さらに、上記透明樹脂板としては、特に限定されず、適宜の透明樹脂からなる板を用いることができる。このような透明樹脂としてはポリカ - ボネ - ト、アクリル樹脂、アクリル共重合体樹脂及びポリエスチルなどを挙げることができる。また、透明樹脂板は表面が透明エラストマ - で被覆されていても良い。

【 0 0 8 7 】

また、本発明の透明板積層体が合わせガラスである場合は、少なくとも 1 枚のガラス板が、有色透明ガラスであることが好ましい。有色透明ガラスとしてはグリーン色ソーダライムシリカガラスなどが一般的に用いられる。有色透明ガラスとすることで、可視光線中の特定の波長光を吸収することができるため、車両内部の乗員が、太陽光により皮膚が刺激されて不快感を覚えるのを低減することができる。 20

【 0 0 8 8 】

(車両または建物への合わせガラスの好ましい配置)

本発明に係る積層体は、車両の窓部や建物の窓部における合わせガラスとして好適に用いられる。この場合、好ましくはポリビニルアセタ - ル樹脂膜(B)が、ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C)よりも車内もしくは建物内部側に配置される積層体が、合わせガラスとして好ましい。相対的に外側に、耐衝撃性に優れたポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C)が配置されることにより、車上荒らしや強盗などの破壊作業に対する耐性を高めることができる。 30

【 0 0 8 9 】

また、好ましくはポリビニルアセタ - ル樹脂膜(B)及びポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C)は、一対の透明板の外側表面からそれぞれの表面に達するまでの距離を比較したとき、ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(B)が内部側の透明板の外表面からの距離が短い側に存在し、ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C)が、外部側の透明板の外表面からの距離が短い位置に配置される。すなわち、ポリビニルアセタ - ル樹脂膜(C)が外側に近い部分に位置されることにより、破壊作業に対する耐性を効果的に高めることができる。

【 0 0 9 0 】

また、好ましくは本発明の透明板積層体が建築物または車両の開口部を閉成するのに用いられるときに、同一の樹脂板に対する接着力 P と接着力 Q とのいずれかのうち接着力が高い側の表面が、建築物内側方面または車両内側方面に位置するように配置されていることが好ましい。これにより、建築物外側ないしは車両外側からの衝撃に対する透明板積層体の耐貫通性を高めることができる。 40

【 0 0 9 1 】

これは建築物外側方面または車両外側方面において、透明板積層体がより多くの衝撃エネルギーを吸収し得るからである。また、接着力 P と接着力 Q とのいずれかのうち接着力が高い側の表面が、建築物内側方面または車両内側方面に位置するように配置されると、建築物内側ないしは車両内側において、破損時の第 1 , 第 2 の透明板の破断片の飛散を効果的に防ぐことができる。よって、建築物内の人間もしくは車両内の乗員が飛散したガラ 50

ス片等により重大な傷害を被り難い。

【0092】

次に、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を明らかにする。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0093】

(実施例1)

1) 平均重合度1700のポリビニルアルコールをブチルアルデヒドでアセタール化してなるPVB(平均重合度1700、ブチラール化度68.5モル%、残存アセチル基0.7モル%)100重量部に、可塑剤としてトリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)40重量部、接着力調整剤として酢酸マグネシウム/2-エチル酇酸マグネシウム混合物を樹脂組成物全量に対してマグネシウム量が50ppmになるように添加・混合し、ポリビニルアセタール樹脂膜(A)を形成するための第1の樹脂を調製した。 10

【0094】

2) 平均重合度2300のポリビニルアルコールを、ブチルアルデヒドでアセタール化してなるPVB(平均重合度2300、ブチラール化度61.8モル%、残存アセチル基含量13.8モル%)100重量部に可塑剤としてトリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)60重量部を混合し、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)を形成するための第2の樹脂を調製した。 20

【0095】

3) 平均重合度2000のポリビニルアルコールをアセトアルデヒド及びブチルアルデヒドを用いて共アセタール化することにより得られた共アセタールPVAc(平均重合度2000、全アセタール化度69.5モル%、残存アセチル基1.3モル%、アセトアルデヒドによるアセタール化度37.8モル%、ブチルアルデヒドによるアセタール化度31.8モル%)100重量部に対し、可塑剤としてトリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)25重量部を混合し、ポリビニルアセタール樹脂膜(C)用の第3の樹脂を調製した。 20

【0096】

4) 上記第1~第3の樹脂を用いて別々にポリビニルアセタール樹脂膜(A)、(B)、(C)を作成し、各シートを積層し、熱圧プレスを行うことでポリビニルアセタール樹脂膜(A)/ポリビニルアセタール樹脂膜(B)/ポリビニルアセタール樹脂膜(A)/ポリビニルアセタール樹脂膜(C)/ポリビニルアセタール樹脂膜(A)、すなわち、A/B/A/C/Aの5層構造の厚さ0.77mmの熱可塑性樹脂シートを得た。 30

【0097】

5) 得られた5層構造の熱可塑性樹脂シートを、2.5mmの厚みのフロートガラスで挟み込み、ニッパーロールにて予備圧着を実施した後、オートクレーブに該合わせガラス構成体を入れ、140、13気圧条件下で処理して合わせガラス構成体を完成した。完成された合わせガラスの面密度は13.3kg/m²であった。

【0098】

6) また、上記ポリビニルアセタール樹脂膜(A)用の0.93mmの厚みのシートを成形し、該シートの23における剪断貯蔵弾性率、23における損失正接、損失正接の最大値、損失正接のピーク温度、損失正接が0.3以上の温度域と0.5以上の温度域を評価した。同様に、該シートの引き裂き強度(A)、破断エネルギー(A)、最大点応力(A)及び引っ張り弾性率(A)を下記の要領で評価した。 40

【0099】

同様に、ポリビニルアセタール樹脂膜(B)の0.85mmの厚みのシートを別途用意し、上記と同様にして、23における剪断貯蔵弾性率、23における損失正接、損失正接の最大値、損失正接のピーク温度、損失正接が0.3以上の温度域と0.5以上の温度域を評価した。また、同様にして、シートの引き裂き強度(B)、破断エネルギー(B)、最大点応力(B)、引っ張り弾性率(B)を下記の要領で求めた。 50

【0100】

同様に、ポリビニルアセタール樹脂層（C）の1.02mmの厚みのシートを別途用意し、同様に、23における剪断貯蔵弾性率、23における損失正接、損失正接最大値、損失正接のピーク温度、損失正接が0.3以上の温度域と0.5以上の温度域を測定し、かつ引き裂き強度（C）、破断エネルギー（C）、最大点応力（C）及び引っ張り弾性率（C）を求めた。

【0101】

（a）23における剪断貯蔵弾性率の測定

（b）23における損失正接、損失正接ピーク温度及び損失正接0.3以上の温度域と0.5以上の温度域の測定

10

動的粘弾性試験機で設定歪み量0.08%、測定周波数10Hzにて剪断歪みを与え、-50から3/分で150まで昇温しながら各温度における剪断貯蔵弾性率を測定し、23における数値を、23における剪断貯蔵弾性率とした。また、同時に得られた各温度における損失正接の測定値より、損失正接のピーク温度並びに、損失正接0.3以上の温度域と0.5以上の温度域をもとめた。

【0102】

（c）引き裂き強度

JIS K 7128に指定された方法に準拠し、引っ張り速度500mm/分で測定を行った。

【0103】

20

（d）破断エネルギー

（e）最大点応力

（f）引っ張り弾性率

熱可塑性樹脂シートを幅10mm、長さ8cmの試験片に切断し、引っ張り試験機にチャック間距離40mmで試験片を取り付け、引っ張り速度500mm/分（引っ張り歪み速度1250%/分）で引っ張り試験を行った。得られた応力-歪み曲線より、破断エネルギー、最大点応力、引っ張り弾性率をもとめた。

【0104】

また、上記のようにして得られた厚み770μmの本実施例の熱可塑性樹脂シートの構成、並びに上記のようにして測定された剪断貯蔵弾性率、損失正接ピーク温度を下記の表2～表4に示した。さらに、ポリビニルアセタール樹脂膜（A）～（C）間の引き裂き強度比、破断エネルギー比、最大点応力比及び引っ張り弾性率比を計算し、下記の表5に示した。

30

【0105】

さらに、上記のようにして得た熱可塑性樹脂シートについて、以下の要領で、耐衝撃性を評価するために落球試験を行った。

【0106】

（g）落球試験

JIS R 3212に準拠して測定した。すなわち、質量 2260 ± 20 g、直径約82mmの鋼球を所定の温度において4時間以上保管された約 300×300 mmの面積の合わせガラスのサンプル上に、種々の高さから該サンプルの中心部分に落下させることにより行われる。この鋼球を落下させた場合に、鉄球が50%貫通しない高さを合格とし、その高さを耐貫通性能（MBH）とした。

40

【0107】

（h）パンメル試験

合わせガラス積層体を-18に冷却し、金属基体上に置き、そして500gの重さのハンマーで粉碎する。この時に、熱可塑性樹脂シートから剥離するガラスの量に相応して、0（接着力無し）と10（完全な接着力）との間のパンメル値で積層体を評価した。

【0108】

下記表1にパンメル値と膜の露出度（%）との関係を示した。なお、試験の詳細は、英

50

国特許第1,093,864号に説明されている。パンメル値が大きいほど、熱可塑性樹脂シートとガラスとの接着力が大きく、パンメル値が小さいほど、熱可塑性樹脂シートとガラスとの接着力が小さい。すなわち、膜の露出度が低い方が、合わせガラスへの衝撃が付与された時に危険なガラス片の剥離・飛散量が少なく、車両などの乗員に対してより安全であることを示している。

【0109】

なお、本明細書においては、パンメル値が異なるとき接着力は異なり、パンメル値が同じであるとき接着力は同一であるとする。

【0110】

【表1】

10

膜の露出度 (%)	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

20

(i) 遮音性能測定

上記、実施例の合わせガラスについて次の手法で遮音性能を評価した。合わせガラスをダンピング試験用の振動発生器により加振し、そこから得られる振動特性を機械インピーダンスアンプにて增幅し、振動スペクトルをFFTアナライザにて解析した。こうして得られた損失係数と、ガラスとの共振周波数との比より透過損失を算出した。この結果に基づき周波数2000Hz付近における極小の透過損失量をもってTL値とした。

30

【0111】

結果を下記の表2～表5に示す。

(実施例2～4、参考例1～2、実施例7及び比較例1～5)実施例5～6は欠番とする

ポリビニルアセタ-ル樹脂膜(A)～(C)の構成を下記の表2～5に示すように変更し、実施例2～4、参考例1～2、実施例7及び比較例1～5の各熱可塑性樹脂シートについて、実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表2～5及び表6～9に示す。

40

【0112】

【表2】

層 (A)	樹脂	実施例						参考例	実施例
		1	2	3	4	1	2		
アルテリト [*]	量	重量部	100	100	100	100	100	100	100
	種類	C数	4	4	4	4	4	4	4
	量	mol%	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
	イヌクル基量	種類	アセチル基						
可塑剤	量	mol%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	量	重量部	40	40	40	40	40	40	40
損失正接 (10Hz、A)ヒーク温度	組成	360	360	360	360	360	360	360	360
	Tg (A)	℃	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
損失正接 0.3 以上の温度域 (10Hz、A)	℃	11~49	11~49	11~49	11~49	11~49	11~49	11~49	11~49
損失正接 0.5 以上の温度域 (10Hz、A)	℃	19~43	19~43	19~43	19~43	19~43	19~43	19~43	—
引き裂き強度 (A)		N/mm	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2
引っ張り弾性率 (A)		MPa	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
破断エネルギー (A)		J/mm ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
最大点応力 (A)		MPa	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6
23℃ 剪断時蔵弾性率 (10Hz、A)	G ⁻ (A)	MPa	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2

【0113】

【第3】

層(B)	樹脂	アリテ'ヒド'量	実施例				参考例		実施例
			1	2	3	4	1	2	
		重量部	100	100	100	100	100	100	100
	種類	C数	C4						
イソシアネート量	mol%	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8
	種類		13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
	量	mol%	アセチル基						
可塑剤	量	重量部	60	60	60	60	60	60	60
	組成		360	360	360	360	360	360	360
損失正接(10Hz、B)ヒ"ーク温度	Tg(B)	℃	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
損失正接0.3以上の温度域(10Hz、B)		℃	-16~26	-16~26	-16~26	-16~26	-16~26	-16~26	-16~26
損失正接0.5以上の温度域(10Hz、B)		℃	-11~20	-11~20	-11~20	-11~20	-11~20	-11~20	-
引き裂き強度(B)		N/mm	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
引っ張り弹性率(B)		MPa	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
破断エネルギー(B)		J/mm ²	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
最大点応力(B)		MPa	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
23℃剪断貯藏弹性率(10Hz、B)	G'(B)	MPa	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0114】

【表4】

層 (C)	樹脂	実施例						参考例	実施例
		1	2	3	4	1	2		
アリテ ^ア ヒト ^ア (1)	量	重量部	100	100	100	100	100	100	100
	種類	C 数	C2	C2	C2	C2	C4	C4	C2
	量	mol%	37.8	37.8	37.8	38.4	65.1	65.1	71.9
	種類	C 数	C4	C4	C4	C4	—	—	C4
アリテ ^ア ヒト ^ア (2)	量	mol%	31.8	31.8	31.8	29.3	—	—	1.8
	種類		1.3	1.3	1.3	0.6	0.6	0.6	1.8
	量	mol%	アセチル基	アセチル基	アセチル基	アセチル基	アセチル基	アセチル基	アセチル基
	可塑剤	量	重量部	25	25	30	30	25	30
損失正接 (10Hz, C)ヒ ^ア ケ温度	組成		3G0	3G0	3G0	3G0	3G0	3G0	3G0
	Tg (C)	℃	52.0	52.0	47.9	47.9	44.0	41.2	68.0
損失正接 0.3 以上の温度域 (10Hz, C)	℃	40~66	40~66	36~60	36~60	37~46	28~52	48~84	—
損失正接 0.5 以上の温度域 (10Hz, C)	℃	40~66	40~66	36~60	36~60	37~46	28~52	48~84	—
引き裂き強度 (C)	N/mm	120.0	120.0	111.0	111.0	93.2	95.1	158.6	—
引つ張り弹性率 (C)	MPa	568.6	568.6	360.6	360.6	201.0	13.1	1121.1	—
破断エネルギー (C)	J/mm ²	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	1.8	1.8	—
最大点応力 (C)	MPa	29.9	29.9	33.4	33.4	30.8	29.7	44.9	—
23℃ 剪断荷重弹性率 (10Hz, C)	G ^ア (C)	MPa	76.0	76.0	50.3	59.6	52.8	65.6	—

【0115】

【表5】

		実施例					参考例	実施例
		1	2	3	4	1		
比率	可塑剤比率 (B/A)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	可塑剤比率 (C/A)	0.6	0.6	0.8	0.8	0.6	0.8	0.7
	引き裂き強度比 (B/A)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	引き裂き強度比 (C/A)	2.3	2.3	2.1	2.1	1.8	1.8	3.0
	引っ張り弾性率 (B/A)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	引っ張り弾性率 (C/A)	79.0	79.0	50.1	50.1	27.9	1.8	155.7
	破断エネルギー (B/A)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	破断エネルギー (C/A)	1.8	1.8	1.7	1.7	1.8	1.5	1.5
構成	最大点応力 (B/A)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	最大点応力 (C/A)	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.5
	剪断貯蔵弾性率 (10Hz、B/A)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	剪断貯蔵弾性率 (10Hz、C/A)	4.2	4.2	2.8	2.8	3.3	2.9	3.6
	層構成	A/B/A/C/A	A/B/A/C/A	A/B/A/C/A	A/B/A/C/A	A/B/A/C/A	A/B/A/C/A	A/B/A/C/A
	厚み比率	1/1/2/2/1	1/1/1/3/1	1/1/2/2/1	1/1/1/3/1	1/1/2/2/1	1/1/2/2/1	1/1/2/2/1
	全厚み	μm	770	770	770	770	770	770
性能	落球試験 評価	MBH、m 6m↑	23°C 6m↑	7.0 ○	6.5 ○	7.0 ○	6.5 ○	7.0 ○
TL	評価	20°C 35dB↑	dB 35dB↑	38.7 ○	38.4 ○	38.2 ○	38.3 ○	38.0 ○
	総合判定			○	○	○	○	○

【0116】

【表6】

層 (A)	樹脂	比較例					
		量	重量部	100	100	100	100
アルテヒド	種類	C 数	4	4	4	4	4
		量	mol %	68.5	68.5	68.5	68.5
エスチル基量	種類	アセチル基	アセチル基	アセチル基	アセチル基	アセチル基	アセチル基
		量	mol %	0.7	0.7	0.7	0.7
可塑剤	量	重量部	40	40	40	40	38
		組成	360	360	360	360	360
損失正接 (10Hz、A) $\tan \delta$	Tg (A)	℃	31.0	31.0	31.0	31.0	34.0
損失正接 0.3 以上の温度域 (10Hz、A)	℃	11~49	11~49	11~49	11~49	11~49	14~52
損失正接 0.5 以上の温度域 (10Hz、A)	℃	19~43	19~43	19~43	19~43	19~43	22~46
引き裂き強度 (A)	N/mm	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2	53.0
引っ張り弾性率 (A)	MPa	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	9.0
破断エネルギー (A)	J/mm ²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
最大点応力 (A)	MPa	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.0
23℃剪断貯蔵弾性率 (10Hz、A)	G' (A)	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	25.0

【 0 1 1 7 】

【表7】

		比較例				
		1	2	3	4	5
層(B)	樹脂 アリテリト	量 種類	重量部 C数	100 C4	100 C4	100 C4
IXル基量	量 種類	mol% —	61.8 13.8	61.8 13.8	— —	65.1 0.6
可塑剤	量 組成	mol% —	アセト基 —	アセト基 アセト基	— —	アセト基 アセト基
損失正接(10Hz、B)℃	Tg(B)	—	67.5 4.0	67.5 4.0	— —	25 44.0
損失正接0.3以上の温度域(10Hz、B)	℃	—	-16~26 -11~20	-16~26 -11~20	— —	28~62 37~46
損失正接0.5以上の温度域(10Hz、B)	℃	—	—	—	—	—
引き裂き強度(B)		N/mm	—	4.5 2.8	4.5 2.8	— —
引っ張り弾性率(B)		MPa	—	0.3 3.2	0.3 3.2	— —
破断エネルギー(B)		J/mm ²	—	0.3 0.3	0.3 —	2.1 30.8
最大点応力(B)		MPa	—	— 0.3	— 0.3	— 59.6
23℃剪断貯蔵弾性率(10Hz、B)	G'(B)	MPa	—	— —	— —	— —

【0118】

【表8】

		比較例				
		1	2	3	4	5
層 (C) 樹脂	重量	重量部	—	—	100	100
	種類	C數	—	—	C4	C4
	量	ml%	—	—	65.1	65.1
	種類	C數	—	—	C4	—
	量	ml%	—	—	61.8	—
	種類		—	—	13.8	0.6
	量	ml%	—	—	アセト基	アセト基
	量	重量部	—	—	67.5	25
	可塑剤	組成	—	—	3G0	3G0
	損失正接 (10Hz, C) ° - ク温度	Tg (C)	—	—	4.0	44.0
損失正接 0.3 以上の温度域 (10Hz, C)	℃	—	—	—	—	—
	℃	—	—	—	—	—
	℃	—	—	—	—	—
	℃	—	—	—	—	—
	℃	—	—	—	—	—
損失正接 0.5 以上の温度域 (10Hz, C)	℃	—	—	—	—	—
	℃	—	—	—	—	—
	℃	—	—	—	—	—
	℃	—	—	—	—	—
引き裂き強度 (C)	N/mm	—	—	—	—	—
	MPa	—	—	—	—	—
	MPa	—	—	—	—	—
引つ張り弾性率 (C)	MPa	—	—	—	—	—
	J/mm ²	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
破断エネルギー (C)	J/mm ²	—	—	—	—	—
	MPa	—	—	—	—	—
	MPa	—	—	—	—	—
最大点応力 (C)	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
23°C 剪断貯蔵弾性率 (10Hz, C)	G' (C)	—	—	—	—	—
	MPa	—	—	—	—	—

【0119】

【表9】

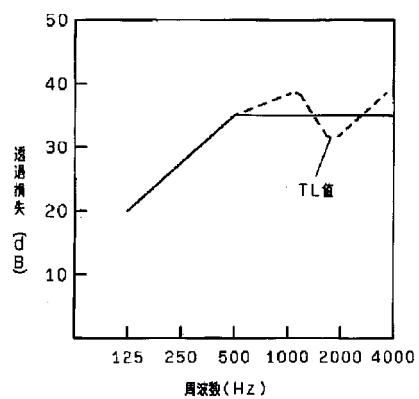
比率			比較例				
			1	2	3	4	5
可塑剤比率(B/A)		—	1.7	1.7	—	—	0.7
可塑剤比率(C/A)		—	—	1.7	0.6	0.6	0.7
引き裂き強度比(B/A)		—	0.1	0.1	—	—	1.8
引き裂き強度比(C/A)		—	—	0.1	1.8	1.8	—
引っ張り弾性率(B/A)		—	0.4	0.4	—	—	22.3
引っ張り弾性率(C/A)		—	—	0.4	27.9	22.3	—
破断エネルギー(B/A)		—	0.2	0.2	—	—	1.8
破断エネルギー(C/A)		—	—	0.2	1.8	1.8	—
最大点応力(B/A)		—	0.1	0.1	—	—	1.1
最大点応力(C/A)		—	—	0.1	1.0	1.0	1.1
剪断貯蔵弾性率(10Hz、B/A)		—	0.0	0.0	—	—	2.4
剪断貯蔵弾性率(10Hz、C/A)		—	—	0.0	3.3	3.3	2.4
構成	層構成	Λ	A/B/Λ	A/B/A/B/A	A/C/A	A/C/A/C/A	
	厚み比率	—	3/1/3	1/1/3/1/1	1/2/1	1/2/1/2/1	
性能	全厚み	μm	770	770	770	770	770
	落球試験	23°C MBH、m 6m↑	6.0 ○	5.0 ×	4.5 ×	7.0 ○	7.5 ○
TL	評価	dB 35dB↑	28.6 ×	36.9 ○	38.8 ○	23.5 ×	20.6 ×
	評価	20°C	—	—	—	—	—
総合判定		—	×	×	×	×	×

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】遮音性合せガラス板の遮音性能を周波数に対する透過損失量として示す図。

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-040444(JP, A)
特開2000-272936(JP, A)
特開2004-075501(JP, A)
特開昭51-106190(JP, A)
実開平02-102442(JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C27/00-29/00
B32B17/10