

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5263149号
(P5263149)

(45) 発行日 平成25年8月14日 (2013. 8. 14)

(24) 登録日 平成25年5月10日 (2013. 5. 10)

(51) Int. Cl.	F 1
B 3 2 B 27/30 (2006. 01)	B 3 2 B 27/30 D
B 3 2 B 17/04 (2006. 01)	B 3 2 B 17/04 Z
C 0 8 J 5/08 (2006. 01)	C 0 8 J 5/08 C E W

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-501201 (P2009-501201)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成20年2月20日 (2008. 2. 20)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/052888		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02008/105298	(74) 代理人	100106909
(87) 国際公開日	平成20年9月4日 (2008. 9. 4)		弁理士 棚井 澄雄
審査請求日	平成22年9月9日 (2010. 9. 9)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	特願2007-40615 (P2007-40615)		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成19年2月21日 (2007. 2. 21)	(74) 代理人	100094400
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	樋口 義明
			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
			旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス繊維からなるメッシュ状のシートにおける前記ガラス繊維をバインダーで固着してなる織布または不織布と、含フッ素樹脂フィルムとが積層された積層シートであって、
前記メッシュ状のシートの開口率が30%以上であり、

前記バインダーが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素単量体に基づく繰り返し単位 (a 1) と、ビニルエーテル、ビニルエステル、イソプロペニルエーテル、イソプロペニルエステル、アリルエーテルおよびアリルエステルからなる群から選択される少なくとも1種の非含フッ素単量体に基づく繰り返し単位 (a 2) とを有する共重合体 (A) を含有してなり、

前記バインダーの前記ガラス繊維への固着量が5～30質量%であることを特徴とする積層シート。

【請求項 2】

前記フッ素樹脂フィルムを2枚以上含み、各フッ素樹脂フィルムの上に前記織布または不織布が配置されている請求項 1 に記載の積層シート。

【請求項 3】

前記ガラス繊維の繊維太さが5～3000テックスである請求項 1 または 2 に記載の積層シート。

【請求項 4】

前記含フッ素樹脂フィルムが、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体およびポリクロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素樹脂で構成される請求項1～3のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項5】

前記含フッ素樹脂フィルムが、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体である、請求項1～4のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項6】

可視光領域の光線透過率が30%以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項7】

前記共重合体（A）1gあたりの水酸化カリウム消費ミリグラム量に換算した水酸基価または酸価が、2～60mg KOH/gである、請求項1～6のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項8】

前記共重合体（A）中の繰返し単位（a1）の割合が、共重合体（A）を構成する全繰返し単位の合計に対し、30～70モル%である、請求項1～7のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項9】

前記共重合体（A）中の繰返し単位（a2）の割合が、共重合体（A）を構成する全繰返し単位の合計に対し、30～70モル%である、請求項1～8のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項10】

厚さが24～1000μmである、請求項1～9のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項11】

前記織布または不織布と前記含フッ素樹脂フィルムとを加熱下で積層することにより製造される請求項1～10のいずれか一項に記載の積層シート。

【請求項12】

前記加熱温度が、150～400℃である、請求項11に記載の積層シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バインダーで固着されたガラス繊維からなる織布または不織布と、含フッ素樹脂フィルムとの積層シートに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、農業用温室の被覆材としては、耐久性、透明性、強度等に優れることから、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）フィルム等の含フッ素樹脂フィルムが長く用いられている。

昨今、含フッ素樹脂フィルムは、その実績をベースに、農業用温室の被覆材以外の膜構造物、たとえば大規模温室やアトリウムなどの屋根材、運動施設の外壁、屋根材等にも用途を拡大している。

【0003】

これら膜構造物は、欧州、中国などを中心に採用されている段階であるが、防火認定基準の違いにより、その他の地域ではほとんど採用されていないのが現状である。特に日本においては、未補強の樹脂フィルムは、防火試験にある6cm角の火種が当該フィルムを燃えぬけするため、建築基準法により、建築材料として認められていない。

また、日本で大規模な膜構造物を建築するに当たっては、台風や冬の季節風の風速を考慮

10

20

30

40

50

した設計が不可避であるが、現状の含フッ素樹脂フィルムでは、強度が充分ではない。このため、フィルムを支持するパネルの支持点間距離を小さくする、フィルム厚みを大きくする、フィルムを何層にも重ねて使用する等の考慮が必要となり、設計の自由度や建築コストの面でのメリットが活かしきれないおそれがある。

【0004】

一方、従来、ガラス繊維製の布帛（以下、ガラス繊維布帛という。）に樹脂フィルムを積層した積層シートが多様な分野で用いられている。

前記ガラス繊維布帛としては、ガラス繊維からなる織布または不織布が一般的に用いられている。また、該織布または不織布には、通常、ガラス繊維のずれが生じないように、バインダー（糊材）処理が施されている。該バインダー用の材料としては、メラミン樹脂、

10

また、特に建築用途には、前記樹脂フィルムとして、耐候性、耐汚染性、耐水性等に優れたフッ素樹脂フィルムが広く用いられている。

たとえば特許文献1には、ガラス繊維布帛等の不燃性布帛に含フッ素樹脂フィルムを溶融貼着した不燃性シートが記載されている。

また、特許文献2には、直径6ミクロン以下のガラス繊維よりなるマルチフィラメントヤーンに、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂を所定量含浸し、焼成して得た複合糸を製編織した基布に、含フッ素樹脂フィルムが融着一体化した防水布が記載されている。

20

【特許文献1】特開昭61-61849号公報

【特許文献2】特公平5-3826号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記特許文献に記載されるような積層シートは、ガラス繊維束自体の透明性が低いために、農業用温室の被覆材やその他の膜構造物として使用すると透明性が低下するおそれがある。

透明性を向上させる手段として、ガラス繊維布帛の開口率を大きくすることが考えられる。しかし、開口率を大きくすると、ガラス繊維布帛自体の構造を維持する強度が低下する問題がある。この課題を解決するために開口率を大きくしたガラス繊維布帛では、それを固着するバインダーが必要となる。しかし、従来一般的に用いられてきたアクリルメラミン樹脂などのバインダーは、太陽光が当たる環境下では、変色・脱離などが起こり長期の使用に耐えない。一方、ポリフッ化ビニリデンは、バインダーとして機能する接着力が足りない。すなわち、ポリフッ化ビニリデンをバインダーとしたガラス繊維布帛は、加熱ロールラミネーターへ供給して、フッ素樹脂フィルムと積層一体化するとき、ガイドローラ部での変形に耐え切れず、布帛の形態崩れ（目ずれ）が発生することが多い。

30

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、透明性が高く、長期の屋外使用に耐え、且つフッ素樹脂フィルムとの一体化工程においてもその布帛の形態が崩れることのないガラス繊維布帛を備えた積層シートの提供を目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ガラス繊維布帛を固着するバインダーが、積層シートの耐久性の低下の原因の1つであることを見出した。すなわち、上述した市販のバインダーは耐久性が低く、経時的に接着力が低下してしまうため、積層シートの耐久性が悪い。また、特許文献2に記載の防水布においては、PTFE、ポリフッ化ビニリデン等がバインダーとして機能していると思われるが、本発明者らの検討によれば、かかるフッ素樹脂は、接着性が低く、特にバインダー処理時の乾燥過程で接着性が失われるため、ガラス繊維の交点が加工固定での変形時に固着されなくなる。そのため、開口率の小さいガラス繊維布帛の場合はあまり問題にはならないが、開口率の大きいガラス繊維布帛の場合

50

、織布または不織布としての形を維持することが難しく、積層シートとすること自体が困難になる。

かかる知見に基づき、さらに検討を重ねた結果、本発明者らは、特定の単量体に基づく少なくとも2種の繰り返し単位を有する含フッ素共重合体を含むバインダーが、乾燥時においても布帛の形態を保持する接着性と、変形に追随出来る柔軟性とを有し、耐久性にも優れることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

本発明は、以下の態様を要旨とする。

〔1〕 ガラス繊維からなるメッシュ状のシートにおける前記ガラス繊維をバインダーで固着してなる織布または不織布と、含フッ素樹脂フィルムとが積層された積層シートであって、

10

前記メッシュ状のシートの開口率が30%以上であり、

前記バインダーが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素単量体に基づく繰り返し単位(a1)と、ビニルエーテル、ビニルエステル、イソプロペニルエーテル、イソプロペニルエステル、アリルエーテルおよびアリルエステルからなる群から選択される少なくとも1種の非含フッ素単量体に基づく繰り返し単位(a2)とを有する共重合体(A)を含有してなり、

前記バインダーの前記ガラス繊維への固着量が5～30質量%であることを特徴とする積層シート。

20

〔2〕 前記フッ素樹脂フィルムを2枚以上含み、各フッ素樹脂フィルムの上に前記織布または不織布が配置されている〔1〕に記載の積層シート。

〔3〕 前記ガラス繊維の繊維太さが5～3000テックスである〔1〕または〔2〕に記載の積層シート。

〔4〕 前記含フッ素樹脂フィルムが、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体およびポリクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素樹脂で構成される〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の積層シート。

30

〔5〕 前記含フッ素樹脂フィルムが、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体である、〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の積層シート。

〔6〕 可視光領域の光線透過率(可視光線透過率)が30%以上である、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の積層シート。

〔7〕 前記共重合体(A)1gあたりの水酸化カリウム消費ミリグラム量に換算した水酸基価または酸価が、2～60mg KOH/gである、〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載の積層シート。

〔8〕 前記共重合体(A)中の繰り返し単位(a1)の割合が、共重合体(A)を構成する全繰り返し単位の合計に対し、30～70モル%である、〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載の積層シート。

40

〔9〕 前記共重合体(A)中の繰り返し単位(a2)の割合が、共重合体(A)を構成する全繰り返し単位の合計に対し、30～70モル%である、〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載の積層シート。

〔10〕 厚さが24～1000μmである、〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載の積層シート。

〔11〕 前記織布または不織布と前記含フッ素樹脂フィルムとを加熱下で積層することにより製造される〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の積層シート。

〔12〕 前記加熱温度が、150～400℃である、〔11〕に記載の積層シート。

【発明の効果】

【0008】

50

本発明により、透明性が高く、長期の屋外使用に耐え、且つフッ素樹脂フィルムとの一体化工程においてもその布帛の形態が崩れることないガラス繊維布帛を備えた積層シートを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例で使用した固定枠の概略縦断面図である。

【図2】図1に示す固定枠の下枠6の斜視図である。

【図3】積層方法を説明するための図である。

【符号の説明】

【0010】

4…上枠、5…パッキン、6…下枠、7…パッキン、8…配管

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の積層シートは、バインダーで固着されたガラス繊維からなる織布または不織布（以下、固着ガラス繊維布帛ということがある。）と、含フッ素樹脂フィルムとが積層されたものである。

本発明の積層シートに用いられる固着ガラス繊維布帛において、ガラス繊維を固着するバインダーは、特定の繰返し単位（a1）と、特定の繰返し単位（a2）とを有する共重合体（A）を含有してなるものである。

【0012】

繰返し単位（a1）は、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素単量体に基づく繰返し単位である。

繰返し単位（a1）としては、これらの中でも、クロロトリフルオロエチレンに基づく繰返し単位が好ましい。

共重合体（A）中の繰返し単位（a1）の割合は、共重合体（A）を構成する全繰返し単位の合計に対し、30～70モル％が好ましく、40～60モル％がより好ましい。繰返し単位（a1）の割合が30モル％以上であると、得られる積層シートの耐久性、含フッ素樹脂フィルムとの密着性等が向上する。また、70モル％以下であると、繰返し単位（a2）とのバランスが良好で、バインダーとしての接着性に優れる。また、透明性等も向上する。

【0013】

繰返し単位（a2）は、ビニルエーテル、ビニルエステル、イソプロペニルエーテル、イソプロペニルエステル、アリルエーテルおよびアリルエステルからなる群から選択される少なくとも1種の非含フッ素単量体に基づく繰返し単位である。

【0014】

ビニルエーテルとしては、たとえば、下式（1）で表される化合物（1）が挙げられる。



[式中、R¹は、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ノニオン性親水基を有する基またはエポキシ基を有する基である。]

【0015】

ここで、本明細書において、アルキル基は、1価の飽和の炭化水素基を意味し、直鎖状のアルキル基、分岐鎖状のアルキル基、環状のアルキル基、またはそれらの組み合わせ（たとえば、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の水素原子が環状のアルキル基で置換された基、環状のアルキル基の水素原子が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基で置換された基等）を含むものとする。

アルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、（n-, iso-）プロピル基、（n-, iso-, tert-）ブチル基、2-エチル-n-ヘキシル基、n-ノニル基、シクロヘキシル

10

20

30

40

50

基、メチルシクロヘキシルメチル基等が挙げられる。

R^1 がアルキル基である化合物 (1) を単量体として用いることにより、共重合体 (A) の強度、耐久性等が向上する。

【0016】

ヒドロキシアルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の少なくとも1つがヒドロキシ基で置換された基が挙げられる。

R^1 がヒドロキシアルキル基である化合物 (1) を単量体として用いることにより、共重合体 (A) が水酸基を有するものとなる。これにより、共重合体 (A) が、ガラス繊維に吸着しやすくなり、バインダーとしての機能が向上する。

【0017】

ノニオン性親水基を有する基は、水中で電荷を帯びない親水基であり、かかる親水基を有することにより、共重合体 (A) を水性分散液とした際の機械的・化学的安定性が向上する。

ノニオン性親水基を有する基としては、たとえばオキシエチレン基、オキシプロピレン基等のオキシアルキレン基が2以上結合したポリ(オキシアルキレン)基等が挙げられる。

エポキシ基を有する基としては、たとえばグリシジル基が挙げられる。

【0018】

化合物 (1) の具体例としては、たとえば、エチルビニルエーテル、(n-, iso-, tert-) ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル ($CH_2=CHO-CH_2-cycloC_6H_{10}-CH_2OH$)、ヒドロキシノニルエーテル ($CH_2=CHOC_9H_{18}OH$) 等のヒドロキシアルキルビニルエーテル；前記ヒドロキシアルキルビニルエーテルの水酸基にアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等)が付加したアルキレンオキサイド付加物等の、ノニオン性の親水基を有するビニルエーテル；グリシジルビニルエーテル等が例示される。

【0019】

ビニルエステルとしては、たとえば、下式 (2) で表される化合物 (2) が挙げられる。



[式中、 R^2 は、前記 R^1 と同様である。]

【0020】

化合物 (2) の具体例としては、たとえば、分岐状のアルキル基を有するベオバー 10 (商品名、シェル化学社製)、酪酸ビニル、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステルが例示される。

【0021】

イソプロペニルエーテルとしては、たとえば、下式 (3) で表される化合物 (3) が挙げられる。



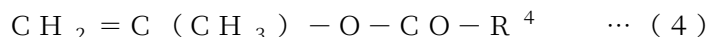
[式中、 R^3 は、前記 R^1 と同様である。]

【0022】

化合物 (3) の具体例としては、たとえば、2-メトキシプロペン等のアルキルイソプロペニルエーテルが例示される。

【0023】

イソプロペニルエステルとしては、たとえば、下式 (4) で表される化合物 (4) が挙げられる。



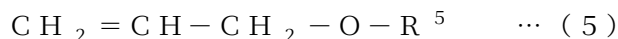
[式中、 R^4 は、前記 R^1 と同様である。]

【0024】

化合物（４）の具体例としては、たとえば、酢酸イソプロペニル等のアルキルイソプロペニルエステルが例示される。

【００２５】

アリルエーテルとしては、たとえば、下式（５）で表される化合物（５）が挙げられる。



[式中、 R^5 は、前記 R^1 と同様である。]

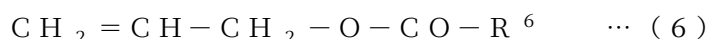
【００２６】

化合物（５）の具体例としては、たとえば、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル；ヒドロキシブチルアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル等のヒドロキシアルキルアリルエーテル；グリシジルアリルエーテル等が例示される。

10

【００２７】

アリルエステルとしては、たとえば、下式（６）で表される化合物（６）が挙げられる。



[式中、 R^6 は、前記 R^1 と同様である。]

【００２８】

化合物（６）の具体例としては、たとえば、プロピオン酸アリル、酢酸アリル等の脂肪酸アリルエステルが例示される。

20

【００２９】

上記各非含フッ素単量体は、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

上記の中でも、前記含フッ素単量体との共重合性に優れる点から、ビニルエーテルおよび／またはビニルエステルが好ましく、ビニルエーテルがより好ましい。

ビニルエーテルとしては、特に、炭素数１～１０の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテルのエチレンオキサイド付加物が好ましい。

また、ビニルエステルとしては、前記脂肪酸ビニルエステルが好ましい。

30

【００３０】

共重合体（Ａ）中の繰り返し単位（ａ２）の割合は、共重合体（Ａ）を構成する全繰り返し単位の合計に対し、３０～７０モル％が好ましく、４０～６０モル％がより好ましい。繰り返し単位（ａ２）の割合が３０モル％以上であると、共重合体（Ａ）の、バインダーとしての接着性が向上する。また、７０モル％以下であると、繰り返し単位（ａ１）とのバランスが良好で、得られる積層シートの耐久性、透明性等が向上する。

【００３１】

共重合体（Ａ）は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記繰り返し単位（ａ１）および繰り返し単位（ａ２）以外の繰り返し単位（ａ３）を有していてもよい。

該繰り返し単位（ａ３）としては、前記含フッ素単量体および前記非含フッ素単量体と共重合可能な単量体に基づくものであればよく、該単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、イソブチレン等の α -オレフィン；クロトン酸、１０-ウンデセン酸等の不飽和カルボン酸が挙げられる。

40

【００３２】

共重合体（Ａ）は、官能基として、活性水素含有基を有することが好ましい。これにより、共重合体（Ａ）がガラス繊維に吸着しやすくなって、バインダーとしての機能が向上する。活性水素含有基としては、例えば水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシ基などが例示される。

共重合体（Ａ）は、特に、上記効果に優れることから、水酸基またはカルボキシ基を有することが好ましい。共重合体（Ａ）中、水酸基またはカルボキシ基の含有量は、当該共

50

重合体 (A) 1 g あたりの水酸化カリウム消費ミリグラム量に換算した水酸基価または酸価 (水酸基とカルボキシ基が存在する場合は、水酸基価と酸価の総計とする。) が、2 ~ 60 mg KOH / g となる量が好ましく、3 ~ 55 mg KOH / g となる量がさらに好ましい。水酸基価または酸価が 2 mg KOH / g 以上であると、上記効果が高く、60 mg KOH / g 以下であると、耐水性が良好である。

【0033】

共重合体 (A) は、活性水素含有基以外の官能基を有していてもよい。該官能基としては、エポキシ基、ハロゲン原子、二重結合を有する基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。二重結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。

10

【0034】

上記のような官能基の導入方法としては、前記繰り返し単位 (a2) の単量体および前記繰り返し単位 (a3) の単量体の一部または全部として、当該官能基を有する単量体、例えば、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル、クロトン酸、ウンデセン酸、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルなどを選択して共重合せしめる方法がある。

また、前記繰り返し単位 (a1) および繰り返し単位 (a2)、ならびに任意に前記繰り返し単位 (a3) を有する共重合体を変性させる方法でも官能基を導入できる。具体的には、例えば、前記繰り返し単位 (a2) の単量体および前記繰り返し単位 (a3) の単量体の一部または全部として、水酸基またはエポキシ基を有するものを選択して共重合させ、その共重合体の水酸基またはエポキシ基に、無水コハク酸のような多塩基酸無水物を反応せしめてカルボキシ基を導入する方法、イソシアネートアルキルメタクリレートなどを反応せしめて二重結合を有する基を導入する方法などが挙げられる。

20

【0035】

共重合体 (A) としては、市販のものを使用してもよく、上記各単量体を公知の方法で共重合させて製造してもよい。

共重合体 (A) として使用できる市販のものとしては、例えば、ルミフロン (旭硝子社商品名)、セフラルコート (セントラル硝子社商品名)、ゼッフル (ダイキン工業社商品名)、フルオネート (大日本インキ工業社商品名) などが挙げられる。

30

各単量体を共重合させる方法は、特に限定されるものではなく、たとえば乳化重合、懸濁重合、溶液重合等が例示される。これらのうち、活性水素含有基を有する単量体を用いて乳化重合を行うと、水分散型の共重合体 (A) が得られる。また、活性水素含有基を有する単量体を用いて溶液重合を行うと、溶液型の共重合体 (A) が得られる。また、溶液型の共重合体 (A) の官能基をアミン塩等に変性し、共重合体 (A) を水相へ相転換し、溶解溶媒を留去することにより、自己乳化水分散型の共重合体 (A) が得られる。

【0036】

乳化重合に用いる乳化剤としては、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマーなどのノニオン性乳化剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などのアニオン性乳化剤等が挙げられる。

40

【0037】

このとき、水性媒体に、pH調整剤を添加してもよい。かかるpH調整剤としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウムなどの無機塩基またはトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどの有機塩基類などが例示される。

50

pH調整剤の添加量は、通常、水性媒体100質量部あたり0.05～2質量部程度、好ましくは0.1～2質量部程度である。pHの高い方が、重合速度が速くなる傾向にある。

【0038】

乳化重合の開始は、重合開始剤の添加により行われる。該重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を採用でき、水溶性開始剤が好ましく採用される。具体的には、過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸塩、過酸化水素、又はこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤；ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどの有機系開始剤が例示される。

10

重合開始剤の使用量は、その種類、乳化重合条件などに応じて適宜変更できるが、通常は乳化重合させるべき単量体100質量部あたり0.005～0.5質量部程度が好ましい。また、これらの重合開始剤は一括添加してもよく、分割添加してもよい。

乳化重合の開始温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は0～100℃、特に10～90℃程度が好ましく採用される。また反応圧力は適宜選定できるが、通常は0.2～10MPa、特に0.2～5MPa程度を採用するのが望ましい。

【0039】

かかる製造方法において、単量体、水、乳化剤、重合開始剤などの添加物をそのまま一括仕込みして重合できる。また、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性および塗膜の光沢などの諸物性を向上させる目的で、あらかじめ単量体、水、乳化剤をホモジナイザーなどの攪拌機や強制乳化機を用いて前乳化させ、その後開始剤を添加して重合してもよい。また、単量体を分割して又は連続して添加してもよく、その際単量体組成は異なってもよい。

20

【0040】

上記乳化重合により、共重合体(A)の粒子が水性媒体中に分散した分散液が得られる。該水性分散液は、そのまま、または後述する任意の添加剤を添加して、ガラス繊維を固着して固着ガラス繊維布帛を得るために使用できる。

【0041】

上記水性分散液に用いられる上記任意の添加剤としては、以下に例示するような、通常水分散性塗工液を製造する際に用いられる添加剤を使用することができる。

30

アクリル系、シリコン系の表面調整剤や前述の乳化剤（ガラス繊維束の中への分散液の浸透を促進させる目的）；

テキサノール（イーストマン社製商品名）、アルキルグリコールエーテル類等の造膜助剤として使用可能な高沸点有機溶剤（分散粒子同士の融着を促進させる目的）；

ウレタン会合型増粘剤等（ガラス繊維に対する水分散液の付着量を増加させる目的）；

水分散液の防腐剤；

シランカップリング剤等（含フッ素樹脂フィルムとの密着性を向上させる目的）；

消泡剤等（浸漬作業性を向上する目的）。

40

【0042】

本発明で用いられる固着ガラス繊維布帛は、前記共重合体(A)を含有してなるバインダーにより、ガラス繊維を固着することにより製造できる。

具体的には、たとえば、ガラス繊維を用いてメッシュ状（上から観察したときに、ガラス繊維が交差した部分と、ガラス繊維がない部分（空隙部）とがある状態）のシート（以下、メッシュ状物という。）を作製する工程と、該メッシュ状物を、前記共重合体(A)の溶液または分散液中に浸漬した後、取り出して乾燥させる工程（以下、固着工程ということがある。）を行うことにより製造できる。固着工程は、1回だけ行ってもよく、2回以上行ってもよい。

【0043】

50

ガラス繊維の繊維太さは、得られる積層シートの透明性、強度、出来上がる積層シートの厚さ等を考慮すると、5～3000テックス（グラム／1000m）が好ましく、20～1000テックスがより好ましい。この繊維太さは、JIS L0101に準拠して測定される値である。

【0044】

メッシュ状物は、開口率（メッシュ状物の総面積中に占める空隙部の面積の割合（％））が30％以上であることが好ましく、50％以上がより好ましい。メッシュ状物の開口率が高いほど、固着ガラス繊維布帛の透明性が向上し、得られる積層シートの透明性が向上する。

また、開口率は、得られる積層シートの強度を考慮すると、95％以下が好ましく、90％以下がより好ましい。

メッシュ状物の開口率は、以下の手順で求めることができる。

【0045】

【数1】

$$\text{開口率} = \frac{\text{繊維間内寸距離(縦糸)} \times \text{繊維間内寸距離(横糸)}}{\text{繊維中心間距離(縦糸)} \times \text{繊維中心間距離(横糸)}} \times 100$$

【0046】

開口率は、使用するガラス繊維の繊維太さ、打ち込み本数等を調節することによって調節できる。たとえば、メッシュ状物として、縦糸および横糸として、繊維太さ5～3000テックスのガラス繊維を用いて織布を作製する場合、縦方向および横方向の打ち込み本数は、それぞれ、0.5～100本／インチ（2.54cm）が好ましく、1～50本／インチがより好ましい。

【0047】

メッシュ状物を浸漬する溶液または分散液中の共重合体（A）の濃度（固形分濃度）は、10～75質量％が好ましく、20～60質量％がより好ましい。75質量％以上であると、メッシュ状物との親和性が悪く、10質量％以下であると、十分なバインダーの付着量が得られない。

メッシュ状物の浸漬時間は、溶液または分散液の固形分濃度、温度等によっても異なるが、通常、0.01～10分間が好ましい。

【0048】

乾燥条件としては、特に限定されないが、浸漬によりガラス繊維に付着した溶液または分散液中の溶媒の割合を、1質量％未満にまで低減できる条件が好ましい。

従来のバインダーを用いる場合、溶媒の割合を1質量％未満にまで低減できるような乾燥条件で乾燥を行うと、バインダーの接着性が損なわれ、バインダーとして十分に機能しなくなり、ガラス繊維の交点が固着されなくなってしまう。そのため、開口率の小さい布帛の場合はあまり問題にはならないが、開口率が30％以上であるような、比較的空隙部の大きい布帛を得ようとした場合、ガラス繊維の交点が少ないため、乾燥後においても布帛の形状を維持することは困難である。

これに対し、本願で用いられる共重合体（A）は、このような乾燥条件で乾燥を行った場合でも十分に接着性を保持しており、乾燥後も布帛（固着ガラス繊維布帛）の形状が維持される。そのため、固着ガラス繊維布帛の透明性、ひいては積層シートの透明性を向上させることができる。また、共重合体（A）は、耐久性にも優れており、バインダーとしての機能が長期にわたって維持されるため、積層シートの耐久性の向上にも寄与する。

【0049】

具体的な乾燥条件は、使用する溶媒の種類に応じて適宜設定すればよい。たとえば水等の水性媒体を用いる場合には、乾燥温度は80～200℃が好ましく、100～150℃がより好ましく、乾燥時間は2～60分が好ましく、10～40分がより好ましい。

ガラス繊維に付着した溶液または分散液中の溶媒の割合は、固着ガラス繊維布帛を熱風

乾燥機内 150℃で60分保持した前後の重量の差を加熱後重量で割ることにより確認できる。

【0050】

このようにして得られる固着ガラス繊維布帛においては、ガラス繊維の交点が共重合体(A)で固着されており、ガラス繊維のない部分は空隙となっている。

固着ガラス繊維布帛の開口率は、通常、使用したメッシュ状物の開口率と同じであり、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。また、95%以下が好ましく、90%以下がより好ましい。

本発明において、バインダーのガラス繊維への固着量(算出法は、後述する。)は、5～30質量%であるのが好ましく、8～16質量%がより好ましい。バインダーのガラス繊維への固着量が多過ぎると空隙部が目詰まりするおそれがあり、少なすぎると接着性が不足するおそれがある。

【0051】

含フッ素樹脂フィルムとしては、可視光領域の光線透過率が高いことから、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体およびテトラフルオロエチレンー2, 2-ビストリフルオロメチルー4, 5-ジフルオロー1, 3-ジオキソール共重合体からなる群から選択される少なくとも1種のフッ素樹脂で構成されるフィルムが好ましい。

【0052】

本発明においては、特に、透明性、機械的強度、耐久性等に優れることから、含フッ素樹脂フィルムが、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体およびポリクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも1種の含フッ素樹脂で構成されることが好ましい。

これらの中でも、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体およびテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、特に、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体が好ましい。

【0053】

含フッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂以外に、任意に、有機顔料、無機顔料等の着色顔料、染料、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤等の添加剤を含有してもよい。

含フッ素樹脂フィルムは、単一の含フッ素樹脂層からなるものであってもよく、組成の異なる複数の含フッ素樹脂層からなる積層フィルムであってもよい。

含フッ素樹脂フィルムは、市販のものを用いてもよく、上述したような含フッ素樹脂を用いて、公知の成形方法(押し出し成形等)により製造してもよい。

含フッ素樹脂フィルムの厚さは、24～1,000μmが好ましく、50～400μmがより好ましい。該厚さが24μm以上であると、取り扱い性がよく、得られる積層シートの機械的強度も充分なものとなる。また、1,000μm以下であると、得られる積層シートの透明性が高く、柔軟性などの取り扱い性等も向上する。

【0054】

本発明の積層シートの構成は、特に限定されず、1枚の含フッ素樹脂フィルムと1枚の固着ガラス繊維布帛とが積層された2層構成であってもよく、2枚以上の含フッ素樹脂フィルムの間に固着ガラス繊維布帛が配置された3層以上の構成であってもよい。

3層以上の構成であると、当該積層シートの両側の最外層が含フッ素樹脂フィルムであるため、耐久性、積層フィルムの一体性、耐汚染性等が良好であり、好ましい。中でも、

積層数が少ないほど透明性が高いことから、積層シートの構成は、1枚の固着ガラス繊維布帛の両面にそれぞれ含フッ素樹脂フィルムが配置された構成が好ましい。

【0055】

本発明の積層シートは、たとえば、前記固着ガラス繊維布帛と前記含フッ素樹脂フィルムとを、加熱下で積層することにより製造できる。

積層方法としては、公知の積層方法（たとえば一对の加熱したローラー間に積層する材料を通して加圧する熱ロール積層法；押し出し直後のフィルムを加圧した一对のローラーで積層する押し出し積層法；加熱した平熱板間で加熱・加圧する平板プレス法；布帛間を真空に引いてフィルム両面から大気圧で加圧状態に保った後に加熱する真空積層法等）を利用できる。

10

積層シートとして、2枚以上の含フッ素樹脂フィルムの上に固着ガラス繊維布帛が配置された構成の積層シートを製造する場合は、各含フッ素樹脂フィルムの上に固着ガラス繊維布帛を配置した後、前記の各方法を用いて積層される。これらの中で真空積層法が好ましく、真空積層法としては、各含フッ素樹脂フィルム間を、たとえば絶対圧で0.03 MPa以下、より好ましくは0.01 MPa以下に減圧して含フッ素樹脂フィルムおよび固着ガラス繊維布帛を密着させ、この状態で加熱する方法が好ましく用いられる。真空積層法は、ロール等でしごかれることがないので布帛の形態が変形しにくい等の利点を有する。

これらの加熱・加圧積層における加熱温度は、使用するフッ素樹脂の種類により異なるが、150～400℃が好ましく、180～380℃がより好ましい。

20

加熱時間は、加熱温度によっても異なるが、0.01～15分間が好ましく、0.02～10分間がより好ましく、1～3分間が特に好ましい。

【0056】

本発明の積層シートの厚さは、透明性、加工性等を考慮すると、1000 μm以下が好ましく、400 μm以下がより好ましい。また、強度等を考慮すると、24 μm以上が好ましく、50 μm以上がより好ましい。

【0057】

本発明の積層シートは、JIS R3106に準拠して測定される可視光領域の光線透過率（可視光線透過率）が30%以上であり、かつJIS K7127に準拠して測定される引張破断強度が80 MPa以上であることが好ましい。かかる積層シートは、農業用の温室被覆材、その他の膜構造物等の多様な用途に有用である。

30

可視光線透過率は、より好ましくは50%以上である。上限は、特に限定されず、100%であってもよい。但し実際の強度等を考慮すると、95%以下が好ましく、90%以下がより好ましい。

引張破断強度は、より好ましくは100 MPa以上である。上限はない。

積層シートの可視光線透過率および引張破断強度は、使用する織布または不織布の開口率、該織布または不織布に用いられているガラス繊維の繊維太さ、含フッ素樹脂フィルムの種類や厚さ等を調節することにより調節できる。

たとえば織布または不織布の開口率が高いほど、またはガラス繊維の繊維太さが細いほど、積層シートの可視光線透過率は向上する。逆に、たとえば織布または不織布の開口率が低いほど、またはガラス繊維の繊維太さが太いほど、積層シートの引張破断強度は向上する。

40

前記可視光線透過率が30%以上であり、かつ前記引張破断強度が80 MPa以上の積層シートを得るためには、たとえば、前記ガラス繊維の繊維太さが5～3000 テックスであり、且つ織布または不織布の開口率が30%以上であることが好ましい。

【実施例】

【0058】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

下記実施例および比較例で、フィルムを積層する際に使用した固定枠の概略縦断面図を

50

図1に示す。この固定枠は、平板状の上枠4と、該上枠4に対向配置される下枠6とから概略構成される。上枠4の、下枠6と接する部分、および下枠6の、上枠4と接する部分には、それぞれ、パッキン5、7が設置されている。

下枠6の、上枠4側の表面には、図2に示すように、方形の凹部6aが設けられている。また、下枠6には、凹部6a内と、下枠6の外部とを連絡する配管8が取り付けられており、真空ポンプ（図示せず）により、当該配管8を介して、凹部6a内を減圧できるようになっている。

【0059】

<製造例1：含フッ素共重合体1の水分散液の製造>

容量2800mlのステンレス製耐圧容器に、イオン交換水の1012g、炭酸カリウムの1.6g、シクロヘキシルビニルエーテル（CHVE）の12g、エチルビニルエーテル（EVE）の274g、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル（CHMVE）の167g、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテルのエチレンオキサイド付加物（CMEOVE）の28g、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）の572g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（製品名：ニューコール1120、日本乳化剤社製）の53g、ラウリル硫酸ナトリウムの1.1gを投入し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム（APS）の0.5質量%水溶液の25gを添加しながら、50℃で24時間の撹拌を行った。その後、得られた水分散液を、目開き150μmのステンレス製網を用いてろ過することにより、平均粒子径150nm、水酸基価54mg KOH/gの含フッ素共重合体1の水分散液（固形分濃度50質量%）を得た。

なお、CMEOVEは、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 〔nは、エチレンオキサイドの平均付加モル数である。〕で表される平均分子量830の化合物である。

【0060】

<製造例2：含フッ素共重合体2の水分散液の製造>

容量2800mlのステンレス製耐圧容器に、イオン交換水の1002g、炭酸カリウムの2.6g、CHVEの338g、2-エチルヘキシルビニルエーテル（2EHVE）の187g、CHMVEの28g、CMEOVEの17g、CTFEの472g、APSの2%水溶液25g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（製品名：ニューコール1120、日本乳化剤社製）の53g、ラウリル硫酸ナトリウムの1.1gを投入し、APSの2質量%水溶液25gを添加した以外は製造例1と同様にして、平均粒子径150nm、水酸基価5mg KOH/gの含フッ素共重合体2の水分散液（固形分濃度50質量%）を得た。

<製造例3：含フッ素共重合体3の水分散液の製造>

容量2800mlのステンレス製耐圧容器に、キシレンの915g、エタノールの258g、炭酸カリウムの6.7g、CHVEの81g、EVEの46g、ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）の99g、CTFEの513g、パーブチルパーピバレート（PBPV）の50%キシレン溶液5.6gを投入しながら65℃で20時間の撹拌を行った。その後得られた樹脂溶液からエタノールを留去し、不溶物を濾別した後、薄膜蒸発機を用いて、キシレンを留去しポリマーを乾燥させ、固形分濃度99%、水酸基価100mg KOH/g、数平均分子量6500の固形含フッ素共重合体3を得た。この固形含フッ素共重合体3にメチルエチルケトンを添加し濃度60%の含フッ素共重合体3の溶液を製造した。

この溶液300部に、無水こはく酸の20質量%アセトン溶液の19.3部、および触媒としてトリエチルアミンの0.072部を加え、70度で6時間反応させ、含フッ素共重合体をエステル化した。反応液の赤外吸収スペクトルを測定したところ、反応前に観測された無水こはく酸の特性吸収（ 1850 cm^{-1} 、 1780 cm^{-1} ）が反応後では消失しており、カルボン酸（ 1710 cm^{-1} ）およびエステル（ 1735 cm^{-1} ）の吸収が観測された。エステル化後の含フッ素共重合体の酸価は12mg KOH/g、水酸基価は86mg KOH/gであった。この酸価と水酸基価の値によれば、ヒドロキシブチル

ビニルエーテル単位 20 モル%の内、約 2.4 モル%がエステル化されたこととなる。

次に、エステル化後の含フッ素共重合体 100 部に、トリエチルアミンの 2.73 部を加え室温で 20 分攪拌しカルボン酸の一部を中和し、イオン交換水の 180 部を徐々に加えた。これにより、エステル化されカルボキシ基が導入された単位（約 2.4 モル%）の内、約 1.7 モル%を中和した。

最後に、アセトンおよびメチルエチルケトンを減圧留去した。さらにイオン交換水の約 90 部を加えて、粒子径 170 nm の含フッ素共重合体 3 の水分散液（固形分濃度 40 質量%）を得た。

【0061】

<実施例 1>

内寸 20 cm 角、外寸 30 cm 角の、中央に穴の開いた平板上に、単繊維径 12 μm の多数本のガラス繊維束からなる糸（繊維太さ 100 テックス）を、縦横とも 1 インチ（2.54 cm）当り 5 本並べ、粘着テープで平板に固定して、開口率 60% のメッシュ状物を作製した。このメッシュ状物を、固定した平板ごと、含フッ素共重合体 2 の水分散液を入れたバット中に常温で 3 分間浸漬した。

次いで、このメッシュ状物を、固定した平板ごとバットから取り出し、軽く振って余分な付着液を落とした後、150℃に設定した熱風循環型乾燥機内で 20 分保持して乾燥した。

得られた乾燥物は、各糸の交点がバインダーで固着されており、固定した平板から剥がしても、十分にその形態を保持していた。

【0062】

このようにして得た、固着ガラス繊維布帛の一部をサンプリングし、下記の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

[バインダーの固着量]

バインダーの固着量を算出する目的で、固着ガラス繊維布帛を、下記の手順で加熱した。

熱重量示差熱分析装置（TG-DTA；セイコーインスツルメンツ社製）を用い、空气中で毎分 10℃の速度で昇温させて 450℃とし、該温度を 60 分間保持した後、25℃にまで冷却した。

このとき、固着ガラス繊維布帛の加熱前後の質量を測定し、その測定値から、下記の計算式により、450℃加熱減量（%）を求めた。該加熱減量（%）をバインダー固着量（質量%）とした。

$$\text{加熱減量（\%）} = \{ (\text{加熱前の質量} - \text{加熱後の質量}) / \text{加熱前の質量} \} \times 100$$

【0063】

[屈曲耐性]

20 cm 角の固着ガラス繊維布帛の表側および裏側を、それぞれ 1 回ずつ、直径 75 mm の円管の外周に沿わせたのち、ガラス繊維の交点（以下、メッシュ固着点という。）の剥がれの有無を目視により判断し、下記の判定基準で評価した。

（判定基準）

○：剥がれなし。 ×：1 点以上の剥がれあり。

【0064】

[バインダー間接着不具合]

固着ガラス繊維布帛を 2 枚重ねて 300 グラム / cm² の静荷重で押し、40℃で 24 時間、熱風恒温槽中で保持した後、重ねた 2 枚の固着ガラス繊維布帛を剥がした。このとき、2 枚の固着ガラス繊維布帛それぞれのバインダー同士の接着により、剥がすのに抵抗のあるものを「接着性あり」と判定するとともに、各固着ガラス繊維布帛におけるメッシュ固着点の剥がれの有無を目視により確認し、これを下記の判定基準により、バインダー間の接着不具合として評価した。

（判定基準）

○：接着性はあるが、メッシュ固着点の剥がれはない。

△：接着性があり、わずかにメッシュ固着点の剥がれもある。

×：接着性があり、10%以上のメッシュ固着点が剥がれている。

【0065】

次いで、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）製の押し出しフィルム（製品名：LM-ETFEフィルム、旭硝子社製、厚さ50μm）を2枚（以下、それぞれETFEフィルム1、ETFEフィルム2という。）用意した。

そして、ETFEフィルム1および2の間に、前記で得た固着ガラス繊維布帛3を挟持させ、これを、図1に示す固定枠の上枠4と下枠6との間に、図3に示すようにセットし、上枠4を下降させることによりフィルムの外周部分を固定した。その後、配管9を介し、真空ポンプで真空吸引することにより、2枚のETFEフィルム1、2間を 2.0×10^{-3} Pa以下に減圧した。この状態のまま、固定枠を、250℃の温風乾燥機内で10分間保持した後、取り出し、空冷した。フィルム表面温度が50℃以下になったところで、当該フィルムを、下枠6の凹部6aの外周に沿って切断することにより、固着ガラス繊維布帛3の両面にETFEフィルム1、2が積層された積層シートを得た。得られた積層シートは、交点部厚みが300～350μmであり、その他の部分の厚みは100μmであった。

10

【0066】

このようにして得た積層シートについて、下記の耐候性の評価を行った。その結果を表1に示す。

〔耐候性〕

20

積層シートを、促進耐候試験装置（装置名：スーパーサンシャインウェザーメーター、スガ試験機社製）で2000時間保持した後、その外観を目視により確認し、下記の判定基準で評価した。

（判定基準）

○：変化なし。

×：着色あり。

尚、この積層シートの、JIS R3106に準拠して測定される可視光線透過率は59.3%、JIS K7127に準拠して測定される引張破断強度は105MPaであった。

【0067】

30

＜実施例2＞

含フッ素共重合体2の水分散液を、含フッ素共重合体1の水分散液に変更した以外は実施例1と同様にして固着ガラス繊維布帛を作製し、積層シートを得た。得られた積層シートは、交点部厚みが300～350μmであり、その他の部分の厚みは100μmであった。

また、固着ガラス繊維布帛および積層シートの評価も実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

【0068】

＜実施例3＞

含フッ素共重合体3の水分散液を、含フッ素共重合体1の水分散液に変更した以外は実施例1と同様にして固着ガラス繊維布帛を作製し、積層シートを得た。得られた積層シートは、交点部厚みが300～350μmであり、その他の部分の厚みは100μmであった。

40

また、固着ガラス繊維布帛および積層シートの評価も実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

【0069】

＜比較例1＞

含フッ素共重合体2の水分散液を、ポリフッ化ビニリデン（水酸基価0mg KOH/g）のN-メチルピロリドン溶液（製品名：KFポリマーL#1120、呉羽化学社製、固形分濃度11.3質量%）に変更し、該溶液への浸漬と乾燥を3回繰り返したこと、およ

50

び乾燥温度を220℃としたこと以外は実施例1と同様にして固着ガラス繊維布帛を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

しかし、この固着ガラス繊維布帛は、固着力が不十分のため、取り扱う際に布帛としての形態を保てず、バインダー間接着不具合の評価、積層シートの作成およびその評価が困難であった。

【0070】

<比較例2>

含フッ素共重合体2の水分散液を、アクリル樹脂エマルジョン（製品名：AG-100、昭和高分子社製、固形分濃度50質量%）に変更した以外は実施例1と同様にして固着ガラス繊維布帛を作製し、積層シートを得た。

また、固着ガラス繊維布帛および積層シートの評価も実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
可視光線透過率 (%)	59.3	60.1	59.5	58.0	58.1
バインダー固着量 (%)	12	13	12	13	14
屈曲性	○	○	○	×	○
バインダー間 接着性不具合	○	○	○	評価不可	○
耐候性	○	○	○	評価不可	×

【0072】

表1の結果に示すように、実施例1～3は、固着ガラス繊維布帛の屈曲耐性、バインダー間接着不具合、積層シートの耐候性のすべての評価で良好な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明の積層シートは、透明性が高く、長期の屋外使用に耐え、且つフッ素樹脂フィルムとの一体化工程においてもその布帛の形態が崩れることないガラス繊維布帛を備えたものである。そのため、農業用温室の被覆材や、その他の膜構造物、たとえば大規模温室やアトリウムなどの屋根材、運動施設の外壁、屋根材等として有用である。

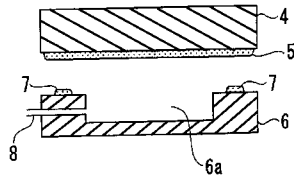
なお、2007年2月21日に出願された日本特許出願2007-040615号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

10

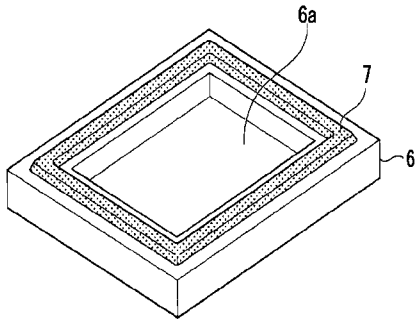
20

30

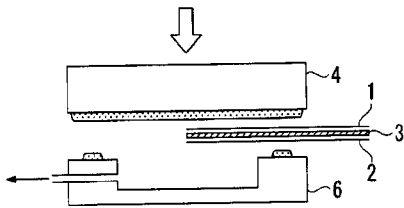
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 中尾 卓也
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 増田 祥
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 岸 進

- (56)参考文献 特開2001-225423 (JP, A)
特開昭63-199770 (JP, A)
特開昭57-034107 (JP, A)
特開2003-105253 (JP, A)
特開平07-156340 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | |
|------|-------|--------|
| B32B | 1/00- | 43/00 |
| C08J | 5/04- | 5/10 |
| C08K | 3/00- | 13/08 |
| C08L | 1/00- | 101/16 |