

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143460 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/14 (2006.01) C08F 265/04 (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046896
- (22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-212325 2022年12月28日(28.12.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 倉橋 洵一郎(KURAHASHI, Junichiro);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2
8 号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 川
北 展史(KAWAKITA, Hiroshi); 〒9592691 新
潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 株式会
社クラレ内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 家入 健(IEIRI Takeshi); 〒2210835 神
奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番

8 アーバンセンター横浜ウエスト 5 階 響
国際特許事務所 Kanagawa (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(54) Title: RESIN COMPOSITION, FILM, LAMINATE, INTERLAYER FILM FOR LAMINATED GLASS, AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、フィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラス

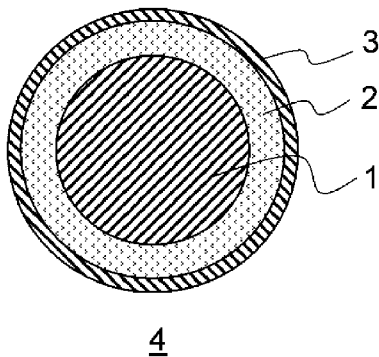


Fig. 1

(57) Abstract: The purpose of the present disclosure is to provide a resin composition that uses a polyvinyl acetal and can be imparted with improved fracture resistance while maintaining the inherent transparency of the resin, and to provide a film, a laminate, an interlayer film for laminated glass, and laminated glass that use the resin composition. This resin composition comprises a polyvinyl acetal, multilayered particles (4), and a dispersant. With the present disclosure, a film, a laminate, an interlayer film for laminated glass, and laminated glass that use the resin composition are provided.

(57) 要約: 本開示は、樹脂本来が有する透明性を維持したまま、より優れた耐破断性をも付与できる、ポリビニルアセタールを用いた樹脂組成物、それを用いたフィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを提供することを目的とする。本開示に係る樹脂組成物は、ポリビニルアセタールと、多層構造粒子(4)と、分散剤とを含む。また、本開示によれば、本樹脂組成物を用いたフィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスが提供される。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、フィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラス

技術分野

[0001] 本開示は、樹脂組成物、ならびに、前記樹脂組成物を用いたフィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] 車両や建築用の窓ガラスに使用される合わせガラスとしては、少なくとも一対のガラス間に、合わせガラス用中間膜を介在させ、これらを一体化させたものが広く知られている。合わせガラスには、その使用用途から、透明性や耐衝撃性等の性質を備えることが求められている。

[0003] 従来、耐衝撃性を確保するために、耐衝撃性能を有するポリビニルアセタールを含む樹脂組成物を用いた合わせガラス用中間膜が知られている。特許文献1では、ポリビニルアセタールと、特定の内層および外層を有する多層構造重合体とからなる樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-40654号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリビニルアセタールに対して、可塑剤等の添加剤を用いずに耐衝撃性を付与する方法としては、特許文献1に記載の樹脂組成物のように、多層構造粒子を添加する方法が考えられる。しかしながら、その場合、多層構造粒子による凝集等が発生して、破断の要因となることがある。このため、耐衝撃用途での実用面を考慮し、当該多層構造粒子の分散性を高め、耐破断性をも

獲得した樹脂組成物の開発が求められる。

[0006] 本開示は、上記課題を鑑みてなされたものであり、樹脂本来が有する透明性を維持したまま、より優れた耐破断性をも付与できる、ポリビニルアセタールを用いた樹脂組成物、それを用いたフィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に係る樹脂組成物、フィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスは、下記〔１〕～〔１４〕の構成を有する。

〔１〕 ポリビニルアセタールと、多層構造粒子と、分散剤とを含む、樹脂組成物。

〔２〕 前記ポリビニルアセタールが、ポリビニルブチラールである、〔１〕に記載の樹脂組成物。

〔３〕 前記多層構造粒子が、外表面に向かって、２つ以上の層が順に配された多層構造を有し、該多層構造粒子が有する層のうちの少なくとも１層が、メタクリル酸エステル単量体に由来する構造単位を有する重合体を含む、〔１〕または〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕 前記多層構造粒子が、外表面に向かって、２つ以上の層が順に配された多層構造を有し、該多層構造粒子が有する層のうちの少なくとも１層が、アクリル酸エステル単量体に由来する構造単位およびビニル単量体に由来する構造単位のいずれか一方または両方を有する重合体を含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔５〕 前記多層構造粒子が、外表面に向かって、第１層、第２層および第３層をこの順に含む多層構造を有し、前記多層構造粒子中に、前記第１層を５～５５質量%、前記第２層を２０～５０質量%、前記第３層を５～６５質量%の割合で含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔６〕 前記分散剤が、（メタ）アクリル酸エステル系重合体を含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔７〕 前記分散剤が、粒子形状を有する、〔１〕～〔６〕のいずれかに記

載の樹脂組成物。

〔８〕前記ポリビニルアセタールを２０～９６質量％、前記多層構造粒子を２～６０質量％、前記分散剤を２～３０質量％含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕前記多層構造粒子および前記分散剤を含む分散液から分離取得される混合物を含む、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１０〕〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、フィルム。

〔１１〕透過型電子顕微鏡で $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ の範囲の構造を１０領域観察し、前記多層構造粒子が１０個以上密集している領域を凝集塊とした時、すべての多層構造粒子の凝集塊面積が $100\mu\text{m}^2$ 以下である〔１０〕に記載のフィルム。

〔１２〕〔１０〕または〔１１〕に記載のフィルムを備える、積層体。

〔１３〕〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、合わせガラス用中間膜。

〔１４〕〔１３〕に記載の合わせガラス用中間膜を備える、合わせガラス。

発明の効果

〔０００８〕本開示によれば、樹脂本来が有する透明性を維持したまま、より優れた耐破断性をも付与できる、ポリビニルアセタールを用いた樹脂組成物、それを用いたフィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを提供できる。

図面の簡単な説明

〔０００９〕〔図１〕本開示に係る樹脂組成物に含まれる多層構造粒子の一例の概略断面図である。

〔図２Ａ〕比較例１に係るフィルムの拡大倍率が２０，０００倍の断面ＴＥＭ画像である。

〔図２Ｂ〕比較例１に係るフィルムの拡大倍率が３，０００倍の断面ＴＥＭ画像

である。

[図3A]実施例2に係るフィルムの拡大倍率が20,000倍の断面TEM画像である。

[図3B]実施例2に係るフィルムの拡大倍率が3,000倍の断面TEM画像である。

発明を実施するための形態

[0010] 合わせガラスに種々の性能を付与するため、耐衝撃性能を有するポリビニルアセタールとともに、可塑剤や金属成分等の他の成分を併用することが知られている。しかしながら、これらの他の成分を使用すると、白化が生じたり、強度が低下したりするなど、ポリビニルアセタール樹脂単体のみを用いた場合と比較して、透明性や耐衝撃性が低下することがあった。

また、上述したように、ポリビニルアセタールに対して、可塑剤等の添加剤を用いずに耐衝撃性を付与する方法として、多層構造粒子を添加する方法が考えられるが、その場合、多層構造粒子による凝集等が発生して、破断の要因となることがある。

[0011] 一方、本開示に係る樹脂組成物（以降、本樹脂組成物とも記す）では、ポリビニルアセタールと多層構造粒子とともに、多層構造粒子の分散性を高める分散剤を併用することで、破断要因となり得る当該粒子の凝集を抑える。その結果、本樹脂組成物が有する特性、すなわち、樹脂本来が有する透明性を確保したまま、ポリビニルアセタールによる良好な耐衝撃性を維持した上で、優れた耐破断性を付与できる。したがって、本樹脂組成物により、透明性を確保したまま、より高性能化したフィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを提供することができる。

[0012] 以下に、本樹脂組成物の実施形態について、図面を参照しつつ詳しく説明するが、本開示はこの実施形態に限定されるものではない。また、本開示の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施できる。

[0013] <樹脂組成物>

本樹脂組成物は、ポリビニルアセタールと、多層構造粒子と、分散剤とを

含む。

このように、本樹脂組成物は、ポリビニルアセタールと多層構造粒子（例えば、図1に示すような三層構造重合体）とに、第3成分となる分散剤を配合することで、樹脂組成物の透明性と耐衝撃性とを維持しながら、耐破断性能を向上でき、上述した課題を解決できる。

以下、本樹脂組成物が含有する各成分について、詳しく説明する。

なお、本明細書において、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

また、本明細書において、「（メタ）アクリル酸エステル」とは、メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルのいずれか一方または両方を意味する。なお、「（メタ）アクリレート」および「（メタ）アクリル樹脂」に関しても同様の解釈とする。

[0014] [ポリビニルアセタール]

ポリビニルアセタールは、上述したように、耐衝撃性を向上させるために、樹脂組成物中に含有される。

本樹脂組成物におけるポリビニルアセタールの含有割合は、20質量%以上であることが好ましい。ポリビニルアセタールの含有割合が20質量%以上であれば、適度な耐腐食性および接着性を容易に付与することができる。同様の観点から、ポリビニルアセタールの含有割合は、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。また、ポリビニルアセタールの含有割合は96質量%以下であることが好ましい。ポリビニルアセタールの含有割合が96質量%以下であれば、添加成分による破断ひずみの向上がより期

待できる。同様の観点から、ポリビニルアセタールの含有割合は、95質量%以下であることがより好ましく、94質量%以下であることがさらに好ましく、90質量%以下であることがよりさらに好ましく、80質量%以下であることが特に好ましい。例えば、ポリビニルアセタールを70質量%含有する本樹脂組成物は、優れた耐衝撃性、耐破断性、高い弾性率等を有することができる。

[0015] ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールをアセタール化したものであり、より具体的には、触媒存在下、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒド類と反応させたものである。

ここで、ポリビニルアセタールとしては、平均アセタール化度40～90モル%のものをを用いることが好ましい。平均アセタール化度が40モル%以上であれば、適度な吸水率を容易に付与することができる。また、平均アセタール化度が90モル%以下であれば、ポリビニルアセタールを得るための反応時間を適度な範囲に収めやすく、反応プロセス上、好ましい。平均アセタール化度は、吸水性と耐水性の観点から、60～85モル%であることがより好ましく、耐水性の観点から、65～80モル%であることがさらに好ましく、67～75モル%であることが特に好ましい。なお、上記平均アセタール化度は、後述のポリビニルアセタールにおけるビニルアセタール成分に基づく値である。

[0016] ポリビニルアセタールは、通常、ビニルアセタール成分、ビニルアルコール成分およびビニルアセテート成分から構成されている。これらの各成分量は、例えば、JIS K 6728：1977年「ポリビニルブチラール試験方法」や核磁気共鳴法（NMR）に基づいて測定することができる。

[0017] ポリビニルアセタールは、ポリビニルアセタール中のビニルアセテート成分の配合割合が20モル%以下のものが好ましい。ビニルアセテート成分の配合割合が20モル%以下であれば、ポリビニルアセタールの製造時にブロッキングが生じることを容易に防ぎ、高温高湿下において、アセテート基が加水分解してカルボキシル基に変性されるのを容易に防ぐことができる。同

様の観点から、ビニルアセテート成分の配合割合は、5モル%以下がより好ましく、2モル%以下がさらに好ましく、1.5モル%以下が特に好ましい。

[0018] ポリビニルアセタールの原料となるポリビニルアルコールは、例えば、ビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル系単量体を重合する方法は、特に限定されず、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法を適用することができる。重合時に使用する重合開始剤としては、使用する重合方法に応じて適宜選択でき、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤などを用いることができる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒又は酸触媒を用いる加水分解、加水分解などが適用できる。この中でも、メタノールを溶剤とし、苛性ソーダ（NaOH）触媒を用いる、けん化反応が簡便であり、最も好ましい。

[0019] ポリビニルアセタールのビニルアセテート成分の配合割合を、上述した範囲にする観点から、原料となるポリビニルアルコールのけん化度は、80モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、98モル%以上がさらに好ましい。ポリビニルアルコールのけん化度は、JIS K 6726-1994の「ポリビニルアルコール試験方法」に準拠した方法により測定することができる。

[0020] 上記ビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。また、上記ビニルエステル系単量体を重合する場合、本開示の主旨を損なわない範囲で、 α -オレフィン等の他の単量体と共重合させることもできる。

[0021] 原料となるポリビニルアルコールの平均重合度は、100～5000であることが好ましい。ポリビニルアルコールの平均重合度が100以上であれ

ば、本樹脂組成物を用いて得られるフィルムの耐貫通性、耐クリープ物性、特に85℃、85%RH（相対湿度）のような高温高湿条件下での耐クリープ物性をより向上させやすい。一方、平均重合度が5000以下であれば、本樹脂組成物を用いて得られるフィルムがより成形しやすくなる。これらの観点から、ポリビニルアルコールの平均重合度は、400～3000がより好ましく、600～2500がさらに好ましく、700～2300がよりさらに好ましく、750～2000が特に好ましく、800～1500が最も好ましい。ポリビニルアルコールの平均重合度は、例えば、JIS K 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定することができる。

なお、本樹脂組成物では、ポリビニルアセタールとともに、特定の多層構造粒子を用いているため、可塑剤や金属成分等の他の成分を使用しなくてもよいが、これらの他の成分を使用してもよい。また、本樹脂組成物では、これらの他の成分を使用する際も、従来と比較して、それらの使用量を低く抑えることができる。このため、本樹脂組成物では、従来課題とされていた、これらの他の成分に由来する白化現象や強度低下の発生を容易に防ぐことができる。

[0022] なお、本樹脂組成物を用いて得られるフィルムのラミネート適性を向上させ、外観に一層優れたフィルムを得る観点から、ポリビニルアセタールの平均重合度は、以下とすることが好ましい。すなわち、可塑剤を添加しない系においては、ポリビニルアセタールの平均重合度は、1500以下が好ましく、1100以下がより好ましい。また、可塑剤を添加する系においては、添加しない系と比較して、より高い平均重合度のポリビニルアセタールを使用することが好ましい。具体的には、ポリビニルアセタールの平均重合度は、2500以下が好ましく、2000以下がより好ましい。

[0023] ポリビニルアセタールの製造に用いる溶媒は特に制限されないが、工業的に大量に製造する観点から、水を用いることが好ましい。その際、原料となるポリビニルアルコールを、反応前に予め高い温度、例えば90℃以上の温

度で十分に溶解しておくことが好ましい。また、ポリビニルアルコールを溶解させた水溶液（ポリビニルアルコール水溶液）の濃度は、5～40質量%とすることが好ましい。ポリビニルアルコール水溶液の濃度が5質量%以上であれば、生産性が向上しやすい。一方、ポリビニルアルコール水溶液の濃度が40質量%以下であれば、反応中の攪拌が容易となり、また、ポリビニルアルコールの分子間水素結合によるゲル化を抑制しやすく、反応にむらが生じることを容易に防ぐことができる。これらの観点から、ポリビニルアルコール水溶液の濃度は、6～20質量%とすることがより好ましく、7～15質量%とすることが特に好ましい。

[0024] 上述したように、ポリビニルアルコールの水溶液に、アルデヒド類を添加して反応させることにより、ポリビニルアセタールを製造することができるが、その際に用いられる触媒としては、有機酸及び無機酸のいずれを用いてもよい。触媒としては、例えば、酢酸、p-トルエンスルホン酸、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸等が挙げられる。これらの中でも、十分な反応速度が達成され、反応後の洗浄が容易であることから、塩酸、硝酸および硫酸から選ばれる酸を触媒として用いることが好ましい。また、取り扱い性が容易なことから、塩酸を触媒として用いることがより好ましい。

触媒を添加した後のポリビニルアルコール水溶液における触媒の濃度は、用いる触媒の種類に応じて適宜調節できるが、塩酸、硫酸および硝酸の場合、0.01～5mol/Lであることが好ましい。触媒の濃度が0.01mol/L以上であれば、適度な反応速度を容易に維持でき、所望のアセタール化度、および、所望の物性を有するポリビニルアセタールを短時間で容易に得ることができる。また、触媒の濃度が5mol/L以下であれば、アセタール化反応を制御しやすく、アルデヒドの3量体の生成を容易に防ぐことができる。これらの観点から、上記触媒の濃度は、0.1～2mol/Lであることがより好ましい。

[0025] ここで、上記アルデヒド類としては、例えば、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、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド

ド、ベンズアルデヒドなどが使用できる。これらの中でも、炭素数 1 ～ 12 のアルデヒド化合物が好ましく、炭素数 1 ～ 6 の飽和アルキルアルデヒド化合物がさらに好ましく、炭素数 1 ～ 4 の飽和アルキルアルデヒド化合物が特に好ましい。本樹脂組成物を用いて得られるフィルムの力学物性の観点から、アルデヒド類としては、ブチルアルデヒドが最も好ましい。すなわち、ポリビニルアセタールとしては、ポリビニルブチラールを用いることが最も好ましい。

また、アルデヒド類は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。特に、ポリビニルアセタールのガラス転移温度を制御することができる点で、ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドを併用することが好ましい。さらに、多官能アルデヒド類やその他の官能基を有するアルデヒド類などを全アルデヒド類の 20 質量%以下の範囲で少量併用してもよい。

[0026] アセタール化反応の手順としては、公知の方法を採用することができる。例えば、ポリビニルアルコールの水溶液に上述した触媒を添加してから上記アルデヒド類を添加する方法、上記アルデヒド類を先に添加した後に上記触媒を添加する方法が挙げられる。また、添加するアルデヒド類または触媒を、一括添加、逐次添加または分割添加する方法や、触媒またはアルデヒド類を含む溶液に、ポリビニルアルコール水溶液と、アルデヒド類または触媒との混合溶液を添加する方法も挙げられる。

[0027] アセタール化反応の反応温度は、適宜選択することができ、特に制限はない。しかしながら、本樹脂組成物を用いて得られるフィルムの耐腐食性を向上させるために、反応後に洗浄しやすい多孔質状のポリビニルアセタールを生成させる観点から、反応の途中でポリビニルアセタール粒子が析出するまでは 0 ～ 40℃の比較的低温で反応を行うことが好ましく、5 ～ 20℃で反応を行うことがより好ましい。反応温度が 40℃以下であれば、ポリビニルアセタールが融着することを容易に防ぐことができ、多孔質形状のポリビニルアセタールを生成しやすくなる。反応温度が 0℃以上であれば、反応系の取り扱いが容易となり好ましい。また、0 ～ 40℃の比較的低温で反応を行

った後は、反応を追い込んで生産性を上げるため、反応温度を50～80℃とすることが好ましく、65～75℃とすることがより好ましい。

[0028] アセタール化反応を行った後に残存するアルデヒド類および触媒を除去する方法としては、公知の方法を適宜用いることができる。反応により得られたポリビニルアセタールは、アルカリ化合物により中和されるが、中和前に、ポリビニルアセタール中に残存するアルデヒド類をできるだけ除去しておくことが好ましい。このため、アルデヒド類の反応率が高くなる条件で反応を追い込む方法、水または水／アルコール混合溶媒等により十分に洗浄する方法、化学的にアルデヒドを処理する方法が有用である。中和に使用されるアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物やアンモニア、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン系化合物が挙げられる。これらの中でも、ガラスとの接着性への影響が小さいアルカリ金属の水酸化物が特に好ましい。

[0029] [多層構造粒子]

多層構造粒子は、透明性を維持したまま、優れた耐衝撃性を付与するために使用される。

本樹脂組成物における多層構造粒子の含有割合は、60質量%以下であることが好ましい。多層構造粒子の含有割合が60質量%以下であれば、適度な耐腐食性および接着性を容易に付与することができる。同様の観点から、多層構造粒子の含有割合は、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。また、多層構造粒子の含有割合は2質量%以上であることが好ましい。多層構造粒子の含有割合が2質量%以上であれば、組成物の耐衝撃性および耐破断性の向上に寄与できる。同様の観点から、多層構造粒子の含有割合は、4質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、15質量%以上であることが特に好ましい。

[0030] 本樹脂組成物に用いられる多層構造粒子は、外表面に向かって、2つ以上の層が順に配された多層構造を有する架橋ゴム粒子（コアシェルゴム粒子）

であることができる。当該多層構造は2層で構成されてもよいし、3層で構成されてもよいし、4層以上で構成されてもよい。例えば、多層構造粒子は、最外層と内層とを有する架橋ゴム粒子であることができる。

より具体的には、上記多層構造粒子としては、例えば、以下のものを用いることができる：芯（内層）が架橋ゴム重合体（Ⅰ）－外殻（最外層）が熱可塑性重合体（ⅠⅠ）等の2層重合体粒子；芯（内層）が重合体（ⅠⅠⅠ）－内殻（内層）が架橋ゴム重合体（Ⅰ）－外殻（最外層）が熱可塑性重合体（ⅠⅠ）等の3層重合体粒子；芯（内層）が架橋ゴム重合体（Ⅰ）－第1内殻（内層）が重合体（ⅠⅠⅠ）－第2内殻（内層）が架橋ゴム重合体（Ⅰ）－外殻（最外層）が熱可塑性重合体（ⅠⅠ）等の4層重合体粒子。このように、多層構造粒子は、さまざまな積層構造を有する粒子が使用可能であるが、これらの中でも、耐衝撃性の観点から、3層重合体粒子を多層構造粒子として用いることが好ましい。

[0031] 多層構造粒子において、耐衝撃性の向上の観点から、上記内層（内層が複数層ある場合は、それらの合計）と、上記最外層との質量割合は、30：70～95：5が好ましく、70：30～90：10がより好ましい。ここで、本明細書では、多層構造体粒子の最外層は粒子の最も外側にある層を、内層は最外層より内側にある全ての層を、それぞれ指すこととする。

また、内層において、架橋ゴム重合体（Ⅰ）を含有する層が占める割合は、耐衝撃性の向上の観点から、20～70質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。

[0032] 以下に、上記架橋ゴム重合体（Ⅰ）、熱可塑性重合体（ⅠⅠ）および重合体（ⅠⅠⅠ）の具体的な組成に関して説明する。

[0033] ・架橋ゴム重合体（Ⅰ）

架橋ゴム重合体（Ⅰ）は、ガラス転移温度が25℃未満の架橋構造を有する重合体であることができる。なお、多層構造粒子の各層のガラス転移温度は、多層構造粒子の各層を分離した後、それぞれを示差走査熱量計（DSC）で測定することで特定できる。その際の温度や昇温速度は、対象となる試

料に応じて適宜設定できる。また、多層構造粒子の各層のガラス転移温度は、JIS K 7121 : 2012に準拠した測定条件により特定できる。具体的には、試料（例えば、各層を構成する材料）を室温（例えば、25℃）～200℃まで一度昇温し、次いで、-70℃以下まで冷却し、その後、-70℃～200℃までを10℃/分で昇温させる条件にて、示差走査熱量測定法にてDSC曲線を測定する。そして、2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度を、当該試料のガラス転移温度とする。

[0034] また、架橋ゴム重合体（I）は、柔軟性を付与し耐衝撃性を向上させる観点から、アクリル酸エステル単量体に由来する構造単位およびビニル単量体に由来する構造単位のいずれか一方または両方を有する重合体であることが好ましい。上記ビニル単量体としては、例えば、スチレン等の芳香族ビニル単量体、ブタジエン等の脂肪族ジエン単量体を用いることができる。

[0035] より具体的には、架橋ゴム重合体（I）は、架橋ゴム重合体（I）の全質量（100質量%）に対して、アクリル酸アルキル単量体に由来する構造単位を、70～98質量%含むことが好ましく、75～90質量%含むことがより好ましく、80～85質量%含むことが更に好ましい。上記含有量範囲を満たすことによって、架橋ゴム重合体（I）がより柔軟なゴム材料となり、耐衝撃性を容易に付与できる。なお、アクリル酸アルキル単量体が有するアルキル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。

[0036] また、架橋ゴム重合体（I）は、架橋ゴム重合体（I）の全質量に対して、ビニル単量体（例えば、芳香族ビニル単量体）に由来する構造単位を、2～30質量%含むことが好ましく、10～25質量%含むことがより好ましく、15～20質量%含むことが更に好ましい。上記含有量範囲を満たすことによって、架橋ゴム重合体（I）の屈折率を樹脂マトリクスと合うように容易に調整でき、高い透明性を容易に付与できる。

[0037] さらに、架橋ゴム重合体（I）は、架橋ゴム重合体（I）の全質量に対して、架橋性単量体に由来する構造単位を、1～5質量%含むことが好ましく

、1～3質量%含むことがより好ましい。上記含有量範囲を満たすことによって、適度な架橋密度を容易に得ることができ、ゴム材料としての振る舞いがより良好となる。

上記架橋性単量体としては、例えば、メタクリル酸アリルなどのジビニル単量体を用いることができる。

また、架橋ゴム重合体(Ⅰ)は、本開示の効果が得られる範囲で、上述した以外の成分を含むこともできる。

[0038] ・熱可塑性重合体(ⅠⅠ)

熱可塑性重合体(ⅠⅠ)は、ガラス転移温度が25℃以上の架橋構造を有する重合体であることができる。熱可塑性重合体(ⅠⅠ)は、樹脂マトリクスとの相溶性の観点から、メタクリル酸エステル単量体に由来する構造単位を有する重合体であることが好ましい。

より具体的には、熱可塑性重合体(ⅠⅠ)は、熱可塑性重合体(ⅠⅠ)の全質量(100質量%)に対して、メタクリル酸アルキル単量体に由来する構造単位を、80～100質量%含むことが好ましく、85～97質量%含むことがより好ましく、90～96質量%含むことが更に好ましい。これらの含有量範囲を満たすことによって、樹脂マトリクスとの相溶性がより良好となり好ましい。なお、メタクリル酸アルキル単量体としては、本開示の効果が得られる範囲で適宜選択できるが、硬度の観点から、アルキル基の炭素原子数が1～8であるメタクリル酸アルキルが好ましく、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

[0039] また、熱可塑性重合体(ⅠⅠ)は、熱可塑性重合体(ⅠⅠ)の全質量に対して、アルキル基の炭素原子数が1～8であるアクリル酸アルキル単量体に由来する構造単位を、0～20質量%含むことが好ましく、3～15質量%含むことがより好ましく、4～10質量%含むことが更に好ましい。上記含有量範囲を満たすことによって、樹脂マトリクスとの相容性が一層向上する。

[0040] ・重合体(ⅠⅠⅠ)

重合体 (111) は、ガラス転移温度が 25℃以上である架橋構造を有する重合体であることができる。重合体 (111) は、硬度の観点から、メタクリル酸エステル単量体に由来する構造単位を有する重合体（例えば、ポリメタクリレート）を含むことが好ましい。

より具体的には、重合体 (111) は、重合体 (111) の全質量 (100質量%) に対して、メタクリル酸アルキル単量体に由来する構造単位を、80～99.95質量%含むことが好ましく、85～98質量%含むことがより好ましく、90～96質量%含むことが更に好ましい。これらの含有量範囲を満たすことによって、硬度がより良好となり好ましい。なお、メタクリル酸アルキルとしては、本開示の効果を得られる範囲で適宜選択できるが、硬度の観点から、アルキル基の炭素原子数が 1～8 であるメタクリル酸アルキルが好ましく、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

[0041] また、重合体 (111) は、良好な硬度を有する観点から、重合体 (111) の全質量に対して、以下の構造単位を有することが好ましい。すなわち、アルキル基の炭素原子数が 1～8 であるアクリル酸アルキル単量体に由来する構造単位を 0～19.95質量%、および架橋性単量体に由来する構造単位を 0.05～2質量%含むことが好ましい。さらに、同様の観点から、アルキル基の炭素原子数が 1～8 であるアクリル酸アルキル単量体に由来する構造単位を 2～15質量%、および、架橋性単量体に由来する構造単位を 0.05～1.5質量%含むことがより好ましい。また、同様の観点から、アルキル基の炭素原子数が 1～8 であるアクリル酸アルキル単量体に由来する構造単位を 4～10質量%、および、架橋性単量体に由来する構造単位を 0.1～1質量%含むことが更に好ましい。

上記架橋性単量体としては、例えば、メタクリル酸アリルなどのジビニル単量体を用いることができる。

さらに、重合体 (111) は、本開示の効果が得られる範囲で、上述した以外の成分を含むこともできる。

[0042] 図 1 には、多層構造粒子 4 の外表面に向かって、第 1 層 1（例えば、第 1

硬質層)、第2層2(例えば、軟質層)および第3層3(例えば、第2硬質層)をこの順で含む多層構造(3層構造)を有する架橋ゴム粒子が示されている。

多層構造粒子の具体的な構成は、本開示の効果が得られる範囲で適宜選択できるが、例えば、多層構造粒子が有する層のうちの少なくとも1層が、メタクリル酸エステル単量体に由来する構造単位を有する重合体を含んでいてもよい。

また、多層構造粒子が有する層のうちの少なくとも1層が、アクリル酸エステル単量体に由来する構造単位およびビニル単量体に由来する構造単位のいずれか一方または両方を有する重合体を含んでいてもよい。

さらに、第1層1および第3層3はいずれも、ガラス転移温度が25℃以上である重合体(ポリマー)を含んでいてもよいし、第2層2は、ガラス転移温度が25℃未満である重合体を含んでいてもよい。

多層構造粒子は、性能バランスの観点から、第1層1を5～55質量%、第2層2を20～50質量%、第3層3を5～65質量%の割合で含むことが好ましい。

[0043] 多層構造粒子は、透明性の観点から、隣り合う層の屈折率の差が、好ましくは0.005未満であり、より好ましくは0.004未満、更に好ましくは0.003未満になるように各層に含有される重合体を選択することが好ましい。

[0044] 多層構造粒子の平均粒子径は、好ましくは0.05～1μmであり、より好ましくは0.07～0.5μmであり、更に好ましくは0.1～0.4μmであり、特に好ましくは0.15～0.3μmである。このような範囲内の平均粒子径を有する多層構造粒子を用いると、少量の配合で、靱性を容易に発現できるとともに、適度な剛性や表面硬度を容易に付与できる。なお、本明細書における平均粒子径は、光散乱法によって測定される体積基準の粒径分布における算術平均値である。

[0045] 多層構造粒子の製造方法は特に制限されず、公知の方法で行うことができ

る。しかしながら、粒子径制御の観点から、乳化重合法を用いることが好ましい。具体的には、芯（内層）を構成する単量体の乳化重合を行ってシード粒子を得た後、このシード粒子の存在下で、各層を構成する単量体を逐次添加して、最外層までの重合を行うことによって多層構造粒子を得ることができる。

[0046] 乳化重合法に用いられる乳化剤としては、例えば、アニオン系乳化剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩；ノニオン系乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなど；ノニオン・アニオン系乳化剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム等のアルキルエーテルカルボン酸塩；が挙げられる。これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、ノニオン系乳化剤およびノニオン・アニオン系乳化剤の例示化合物におけるエチレンオキシド単位の平均繰り返し単位数は、適度な乳化剤の発泡性を維持するために、30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、10以下であることが更に好ましい。

[0047] 乳化重合に用いられる重合開始剤は特に限定されず、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系開始剤；パースルホキシレート／有機過酸化物、過硫酸塩／亜硫酸塩等のレドックス系開始剤を用いることができる。

[0048] 乳化重合で得られるポリマーラテックスからの多層構造粒子の分離取得は、塩析凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法などの公知の方法によって行うことができる。これらの中でも、多層構造粒子に含まれる不純物を水洗により容

易に除去できる点から、塩析凝固法および凍結凝固法が好ましく、凍結凝固法がより好ましい。凍結凝固法は凝集剤を用いないので、耐水性に優れたフィルムが得られやすい。凝固工程前にポリマーラテックスに混入した異物を除去するため、目開き $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金網などでポリマーラテックスを濾過することが好ましい。樹脂マトリクスとの溶融混練において均一に分散させ易いという観点から、多層構造粒子を $1,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子として取り出すことが好ましく、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子として取り出すことがより好ましい。なお、凝集粒子の形態は特に限定されず、例えば、最外層部分で相互に融着した状態のペレット状でもよいし、パウダー状やグラニュー状の粉体でもよい。

[0049] [分散剤]

分散剤は、多層構造粒子の凝集を抑制し、樹脂組成物の透明性と耐衝撃性を維持しながら、耐破断性能を向上させるために使用される。

本樹脂組成物における分散剤の含有割合は、 $30\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。分散剤の含有割合が $30\text{ 質量}\%$ 以下であれば、樹脂マトリクスの性能を損なうことなく利用できる。マトリクス性能維持の観点から、分散剤の含有割合は、 $20\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ 質量}\%$ 以下であることがさらに好ましい。また、分散剤の含有割合は $2\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましい。分散剤の含有割合が $2\text{ 質量}\%$ 以上であれば、多層構造粒子の分散性を向上できる。混練粒子の分散性向上の観点から、分散剤の含有割合は、 $5\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $7\text{ 質量}\%$ 以上であることがさらに好ましい。

[0050] 本樹脂組成物に用いられる分散剤は、多層構造粒子の凝集を抑制する効果があるものであれば、特に限定なく、使用できる。分散剤の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリー4ーメチルペンテンー1、ポリノルボルネン等のポリオレフィン樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、

MBS樹脂等のスチレン系樹脂；ポリメタクリレート、ポリアクリレート、（メタ）アクリレート共重合体、メチルメタクリレートスチレン共重合体等の（メタ）アクリル酸エステル系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマー等のポリアミド；ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコーン変性樹脂；アクリルゴム、シリコーンゴム；SEPS、SEBS、SIS等のスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDM等のオレフィン系ゴムなどが挙げられる。

これらの中でも、本樹脂組成物に含まれる他の成分、すなわち、ポリビニルアセタールおよび多層構造粒子と、溶解度パラメーターが近く、屈折率が近い値（例えば、1.45～1.55）を示す重合体を分散剤として用いることが好ましい。このような重合体を分散剤として用いることで、透明性と耐破断性に優れたフィルムを作製できる樹脂組成物を得ることができる。なお、例えば、ポリビニルブチラルの屈折率は、1.49である。このような屈折率を有する重合体の具体例としては、ポリメタクリレート、ポリアクリレートおよび（メタ）アクリレート共重合体等の（メタ）アクリル酸エステル系重合体を挙げることができる。本樹脂組成物中の（メタ）アクリル酸エステル系重合体の配合量は適宜設定できるが、耐破断性を向上させる観点から、多層構造粒子100質量部に対して、（メタ）アクリル酸エステル系重合体を10～100質量部含むことが好ましい。ここで、（メタ）アクリル酸エステル系重合体とは、メタクリル酸エステル単独重合体（ホモポリマー）、アクリル酸エステル単独重合体（ホモポリマー）、（複数種のメタクリル酸エステルを用いた）メタクリル酸エステル共重合体、（複数種のアクリル酸エステルを用いた）アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステルーメタクリル酸エステル共重合体（例えば、メタクリル酸メチルーアクリル

ル酸メチルの共重合体)、アクリル酸エステルと他の成分との共重合体、メタクリル酸エステルと他の成分との共重合体等を含むものである。その中でもアクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体が特に好ましい。

なお、共重合体中のアクリル酸エステル単位の含有割合は、1質量%以上、20質量%以下であることが好ましい。アクリル酸エステル単位の含有割合が上記範囲内である場合、加工時の熱的安定性および硬度保持と分散性のバランスが特に良い。当該バランス維持の観点から、アクリル酸エステル単位の含有割合は、3質量%以上、15質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上、10質量%以下であることがさらに好ましい。

[0051] 分散剤の数平均分子量は、10,000~500,000であることが好ましく、15,000~400,000であることがより好ましく、20,000~200,000であることが更に好ましく、25,000~100,000であることが特に好ましい。分散剤の数平均分子量が前記範囲内であることにより、好適な分散性を容易に発現することができる。

[0052] 分散剤の形態は特に制限されないが、多層構造体と混合して利用する観点から、粒子形状であることが好ましい。より具体的には、粒子状の分散剤（例えば、アクリル用分散剤共重合体粒子）を多層構造粒子（例えば、コアシェルゴム（CSゴム））と混合した後、ポリビニルアセタールと混練することで、より良好な分散性、低ヘーズ、欠点の少ない樹脂組成物を容易に取得できる。

その際、分散剤の平均粒子径は、好ましくは0.05~1 μ mであり、より好ましくは0.07~0.5 μ mであり、更に好ましくは0.1~0.3 μ mである。このような範囲内の平均粒子径を有する分散剤を用いると、多層構造粒子の分散性が一層良くなる。

[0053] 分散剤の製造方法は特に制限されず、公知の方法で行うことができるが、乳化重合法が好適であり、例えば、前記多層構造粒子と同様の製造方法を用いることができる。

[0054] [その他成分]

本樹脂組成物は、本開示の効果を損なわない範囲で、必要に応じて各種の添加剤、例えば、高分子加工助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、耐衝撃助剤など、上述した成分以外の他の添加剤を添加してもよい。なお、本樹脂組成物を用いて作製されるフィルムの力学物性および表面硬度の観点から、本樹脂組成物には、発泡剤、充填剤、艶消し剤、光拡散剤、軟化剤、可塑剤の添加量は少量（例えば、樹脂組成物中、0.1～10質量％）であることが好ましい。

[0055] [樹脂組成物の組成]

本樹脂組成物において、ポリビニルアセタールと、多層構造粒子と、分散剤との配合割合（質量比）は、ポリビニルアセタール自体の特性を損なわない範囲で特に制限されず、適宜設定できる。各成分の好ましい含有割合に関しては、上述の説明を参照されたい。

[0056] [混練方法]

本樹脂組成物を調製する方法は特に制限されず、公知の方法を適宜用いることができるが、各成分を熔融混練して混合する方法が好ましい。混合操作は、例えば、ニーダールダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの既知の混合または混練装置を使用して行うことができる。特に、混練性、生産性の観点から、二軸押出機を使用することが好ましい。熔融混練する際のせん断速度は10～1,000/秒であることが好ましい。混合・混練時の温度は、通常、150～320℃であり、好ましくは、200～300℃である。二軸押出機を使用し熔融混練する場合、着色抑制の観点から、ベントを使用し、減圧下での熔融混練または窒素気流下での熔融混練を行うことが好ましい。このようにして、本樹脂組成物を、例えばペレット状の形態で得ることができる。

[0057] 多層構造粒子と分散剤の混合物は、多層構造粒子と分散剤の分散液（エマルジョン）を個別に塩析凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法などの公知の分離取得方法により単離した後に混合する方法、及び多層構造粒子と分散剤のエマルジョン同士を混合して調製した後に上記方法等の公知の分離取得方法に

よって分離する方法がある。本樹脂組成物はいずれの方法を用いた混合物を用いても作製可能であるが、後者の方がより好ましい。前者の方法を用いた混合物の場合、十分な分散状態となるには樹脂との溶融混練時に強いせん断を与える、あるいは長時間せん断を与え続ける必要がある為、せん断発熱による組成物の劣化が懸念される。一方、後者の方法を用いた混合物の場合、上記せん断発熱の組成物への影響は少なくなる。より具体的には、この方法により得られた多層構造粒子と分散剤との混合物を、ポリビニルアセタールとともに、上述した溶融混練に供することで、樹脂組成物を作製することができる。本手法を採用することにより、熱劣化を抑制しつつ多層構造粒子の良好な分散性を有する樹脂組成物を容易に得ることができる。

[0058] <フィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラス>

本開示に係るフィルム（以降、本フィルムとも記す）は、上述した本開示に係る樹脂組成物を含む。本フィルムは、本樹脂組成物を成形することにより得られ、本樹脂組成物から構成されることができる。本フィルムの製造方法は、特に限定されず、公知の方法を適宜使用できる。例えば、本フィルムは、Ｔダイ法、インフレーション法、溶融流延法、カレンダー法等の公知の方法を用いて作製できる。良好な表面平滑性、低ヘーズのフィルムが得られる観点から、本樹脂組成物を溶融混練してＴダイから溶融状態で押し出し、その両面を鏡面ロール表面または鏡面ベルト表面に接触させて成形する工程を含むことが好ましい。

[0059] 本樹脂組成物を用いて作製される本フィルムは、透明性、耐荷重特性、耐候性、耐衝撃性、さらには耐腐食性に優れる。

本フィルムは、これらの優れた特性を活かして、単独で用いてもよいし、積層体を構成する各層（内層や最外層）またはそれらの層の一部として用いてもよい。本開示に係る積層体（以降、本積層体とも記す）は、本フィルムを備えていればよく、その形状や構成、用途等は特に限定されない。本積層体は、本フィルムとともに熱可塑性樹脂層を有することが好ましい。この熱可塑性樹脂層を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート

樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ABS樹脂、エチレンービニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、アクリル系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

[0060] また、本樹脂組成物は、上述した優れた特徴を活かして、合わせガラス用中間膜にも好適に使用できる。具体的には、無機ガラスまたは有機ガラスからなる2枚以上のガラスの間に、本樹脂組成物を用いて作製されるフィルムを挿入して積層することで、合わせガラス用中間膜を作製できる。このような合わせガラス用中間膜は、その少なくとも一部を機能性材料と接触させた合わせガラスに好適に用いることができる。

[0061] 上記機能性材料は、金属を含むものが好ましい。機能性材料としては、例えば、熱センサー、光センサー、圧力センサー、薄膜静電容量センサー、液晶表示フィルム、エレクトロクロミック機能膜、遮熱材料、エレクトロルミネッセンス機能膜、発光ダイオード、カメラ、ICタグ、アンテナ、およびそれらを接続するための電極、配線等が挙げられる。

実施例

[0062] 以下に、複数の例により本発明をさらに詳しく説明するが、本開示はこれらの例により何ら限定されるものではない。

まず、各例により得られたフィルムの評価方法を以下に説明する。

[0063] [ヘーズ]

各例で得たフィルムを50mm×50mmに切り出して試験片とし、JIS K 7136に準拠した方法にて、温度23℃でヘーズ(%)を測定した。なお、ヘーズ値は5%以下であることが望ましい。

[0064] [弾性率]

各例で得たフィルムを10mm×60mmの短冊片に切り出し、オートグラフ（島津製作所製、商品名：AG-1S 5kN）を用いて20mm/m

i nの速度で引張試験を行った。チャック間距離は30 mmとした。得られた応力-歪曲線の初期弾性変形領域における傾きから弾性率 (MP a) を算出した。

[0065] [破断ひずみ]

各例で得たフィルムを10 mm×60 mmの短冊片に切り出し、オートグラフ (島津製作所製、商品名: A G-1 S 5 k N) を用いて20 mm/m i nの速度で引張試験を行った。チャック間距離は30 mmとした。破断時の変位から破断ひずみ (%) を算出した。

[0066] [T E M画像]

後述する実施例及び比較例で得られたフィルムをミクロトームを用いて切り取り作製した薄片サンプルを15質量%リンタングステン酸水溶液に15分浸漬させて染色した後、透過型電子顕微鏡 (T E M) (日本電子株式会社製、商品名: J S M-7 6 0 0 F) を用い、加速電圧25 k Vで構造を観察した。

[0067] [製造例1]

(ポリビニルブチラール (P V B) の合成)

攪拌機を取り付けた2 m³反応器に、P V A (ポリビニルアルコール; 平均重合度1000、けん化度99モル%) の7.5質量%水溶液1700 k g、ブチルアルデヒド74.6 k g及び2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール0.13 k gを仕込み、全体を14℃に冷却した。ここに、濃度20質量%の塩酸水溶液160.1 Lを添加して、P V Aのブチラール化を開始した。添加終了後から10分後に昇温を開始し、90分かけて65℃まで昇温し、さらに120分反応を行った。その後、室温まで冷却して析出したP V Bをろ過した後、P V Bに対して10倍量のイオン交換水で10回洗浄した。その後、0.3質量%水酸化ナトリウム水溶液を用いて十分に中和を行い、さらにP V Bに対して10倍量のイオン交換水で10回洗浄し、脱水した後、乾燥させ、P V Bを得た。得られたP V Bのアセタール化度は70モル%、ビニルアルコール成分は29モル%、ビニルアセテート成分は1

モル％であった。得られたPVBについて、JIS K 7142のA法に基づき屈折率を測定したところ、1.491であった。

[0068] [実施例1]

(多層構造粒子の調整)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、イオン交換水1050質量部、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.3質量部および炭酸ナトリウム0.7質量部を仕込み、反応器内を窒素ガスで十分に置換した。次いで、内温を80℃にした。そこに、過硫酸カリウム0.25質量部を投入し、5分間攪拌した。これに、メタクリル酸メチル95.4質量％、アクリル酸メチル4.4質量％およびメタクリル酸アリル0.2質量％からなる単量体混合物245質量部を60分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合転化率が98％以上になるようにさらに30分間重合反応を行った（第1層の合成）。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.32質量部を投入して5分間攪拌した。その後、アクリル酸ブチル80.5質量％、スチレン17.5質量％およびメタクリル酸アリル2質量％からなる単量体混合物315質量部を60分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合転化率が98％以上になるようにさらに30分間重合反応を行った（第2層の合成）。

次に、同反応器内に、過硫酸カリウム0.14質量部を投入して5分間攪拌した。その後、メタクリル酸メチル95.2質量％、アクリル酸メチル4.4質量％およびn-オクチルメルカプタン0.4質量％からなる単量体混合物140質量部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合転化率が98％以上になるようにさらに60分間重合反応を行い（第3層の合成）、多層構造粒子を含むラテックス（A）を得た。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造粒子の粉体を得た。なお、当該多層構造粒子に含まれる、第1層および第3層の上述した方法で測定したガラス転移温度は、25℃以上であり、第2層のガラス転移温度は25℃未満であった。また

、当該多層構造粒子における、各層の質量割合（質量％）は、第１層：３５質量％、第２層：４５質量％、および第３層：２０質量％であった。

[0069] （共重合体粒子（分散剤）の調整）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管及び還流冷却器を備えた反応器を用いた。反応器内を窒素雰囲気にした。係る反応器内に、イオン交換水２，７００質量部を投入した。さらに、ポリオキシエチレン（EO＝３）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム（日光ケミカルズ社製；商品名：ニッコールECT－３NEXT）１．８質量部及び炭酸ナトリウム２．１質量部を投入した。これらを攪拌しながら混合溶解することで、pH＝８の水性媒体を得た。水性媒体の温度を、７５℃を目標に昇温させた。

上記とは別に、所定の容器に、メタクリル酸メチル９２質量％、アクリル酸メチル７質量％、アクリル酸ベンジル１質量％、n－オクチルメルカプタン０．４２質量％からなる単量体混合物２，０００質量部及びポリオキシエチレン（EO＝３）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム４．５質量部を計量した。これらをビーカー中で混合溶解することで、乳化剤の添加された単量体混合物を調製した。

反応器内の水性媒体の温度が７５℃になった段階で、反応器中に、過硫酸カリウム１．８質量部を投入した。その後、上記単量体混合物を１．４３質量％／分の速度で連続的に供給することで、重合反応を行った。ここで単量体混合物全量を１００質量％とする。単量体混合物の全量の供給が終了したのち、水性媒体を攪拌しながら７５℃に６０分間保持することで、重合反応を完遂させた。重合の完遂後、重合反応物を４０℃まで冷却したのち、３２５メッシュの金網で濾過することで、共重合体粒子（分散剤）を含むラテックス（B）を得た。係るエマルジョンを凍結することで、共重合体粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで（メタ）アクリル系共重合体の粉体を得た。得られた（メタ）アクリル樹脂は、メタクリル酸メチル単位の含有量が９２質量％、アクリル酸メチルとアクリル酸ベンジル単位の含有量が８質量％、数平均分子量が３８，０００、ガラス転移温

度は108℃であった。

[0070] (混合粉体の調整)

得られたラテックス(A)及び(B)を混合し、分散液を作製した後、凍結させることで凝固させた。次いで水洗および乾燥して、多層構造粒子および共重合粒子を含む混合粉体を分離取得した。混合比率は、多層構造粒子67質量部に対して、共重合体粒子(分散剤)を33質量部とした。多層構造粒子の平均粒子径は0.23 μ m、共重合体粒子の平均粒子径は0.13 μ mであった。

[0071] (混合粉体とPVBの混練およびプレス)

ポリビニルアセタールとして、製造例1で得られたPVBを用いた。そして、このPVB90質量部に対し、上記多層構造粒子を含む混合粉体を10質量部(多層構造粒子：共重合体粒子=7：3(質量比))加えて、温度：210℃で3分間溶融混練した後、プレス成形機を用いて、温度：210℃でプレス成形して、平均膜厚0.1mmのフィルムを得た。

[0072] [実施例2]

実施例1において、混練時の比率をPVB70質量部、上記多層構造粒子を含む混合粉体を30質量部(多層構造粒子：共重合体粒子=20：10(質量比))としたことを除いて、実施例1と同様に実施し、フィルムを作製した。

[0073] [実施例3]

実施例1において、混練時の比率をPVB30質量部、上記多層構造粒子を含む混合粉体を70質量部(多層構造粒子：共重合体粒子=47：23(質量比))としたことを除いて、実施例1と同様に実施し、フィルムを作製した。

[0074] [比較例1]

実施例2において、混合粉体の調整を行わず、凍結、凝固、水洗、乾燥して上記多層構造粒子の粉体を得て、混練時の比率をPVB80質量部、多層構造粒子の粉体20質量部にしたことを除いて、実施例2と同様に実施し、

フィルムを作製した。

[0075] [比較例 2]

混合粉体の調整と、PVBの混練とを行わず、上記PVB樹脂単体のみを用いたことを除き、実施例 2 と同様に実施し、フィルムを作製した。

[0076] 各例の評価結果を表 1 に示す。

[0077] [表1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
樹脂組成	PVB	90	70	30	80	100
	多層構造粒子	7	20	47	20	–
	共重合体粒子	3	10	23	–	–
性能	ヘーズ (%)	1.7	2.9	1.5	1.7	1.7
	弾性率 (MPa)	1082	999	757	1133	1270
	破断ひずみ (%)	60	120	80	30	20

[0078] 実施例及び比較例で得られたフィルムのヘーズ、弾性率及び破断ひずみを測定したところ、実施例 1～3におけるヘーズ値 (%) は、比較例 1～2と比較してほぼ同等であり、透明性を維持していた。また、実施例 1～3で得られたフィルムは、適度な弾性率 (MPa)、すなわち、硬度を有していた。なお、実施例 1～3における破断ひずみは、比較例 1～2と比較していずれも大きく向上した。すなわち、分散剤の添加により、多層構造粒子の分散性が向上し、破断要因の発生が抑制されたことが分かった。なお、実施例 1～3で得られたフィルムにおける耐衝撃性能は、3.7～5.4 (J/mm) であり、良好な耐衝撃性能を有していることが分かった。なお、当該数値は、以下の方法により測定した。すなわち、実施例 1～3で得たフィルムをインパクトテスター (安田精機製作所製、商品名: No. 181 フィルムインパクトテスター) に設置し、当該フィルムを破壊したときのエネルギーを測定した。そして、そのエネルギー (J) をフィルム厚み (mm) で割り、耐衝撃性能 (J/mm) とした。

[0079] 図 2 A および図 3 A はそれぞれ、比較例 1 及び実施例 2 のフィルム断面の

TEM画像（拡大倍率：20,000倍）であり、図2Bおよび図3Bはそれぞれ、比較例1及び実施例2のフィルム断面のTEM画像（拡大倍率：3,000倍）である。TEMで $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の範囲の構造を10領域観察し、多層構造粒子が10個以上密集している領域を凝集塊とした時、図2Aおよび図2B、ならびに図3Aおよび図3Bより、比較例1では多層構造粒子の著しい凝集塊（凝集塊面積 $100\mu\text{m}^2$ 以上となる）が観察された一方、実施例2では多層構造粒子の凝集塊は小さく、合計でも $100\mu\text{m}^2$ 以下であった。よって分散剤の添加によって多層構造粒子の分散性向上が明らかに良好であることが分かった。

[0080] 以上のことより、多層構造粒子と分散剤の添加によって、ポリビニルアセタール樹脂組成物の透明性を維持したまま、良好な耐衝撃性能を保持した上で、優れた耐破断性をも付与できることが分かった。また、本樹脂組成物は、加工性が良好であり、製膜した際の安定性に優れる可能性が高い。

産業上の利用可能性

[0081] 本開示によれば、樹脂本来が有する透明性を維持したまま、より優れた耐破断性をも付与できる、ポリビニルアセタールを用いた樹脂組成物を提供できる。さらに、これらの特性を有する、当該樹脂組成物を用いたフィルム、積層体、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを提供できる。

[0082] この出願は、2022年12月28日に出願された日本出願特願2022-212325を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0083] 1 第1層
2 第2層
3 第3層
4 多層構造粒子

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアセタールと、多層構造粒子と、分散剤とを含む、
ことを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリビニルアセタールが、ポリビニルブチラールである、請求
項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記多層構造粒子が、外表面に向かって、2つ以上の層が順に配さ
れた多層構造を有し、該多層構造粒子が有する層のうちの少なくとも
1層が、メタクリル酸エステル単量体に由来する構造単位を有する重
合体を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記多層構造粒子が、外表面に向かって、2つ以上の層が順に配さ
れた多層構造を有し、該多層構造粒子が有する層のうちの少なくとも
1層が、アクリル酸エステル単量体に由来する構造単位およびビニル
単量体に由来する構造単位のいずれか一方または両方を有する重合体
を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記多層構造粒子が、外表面に向かって、第1層、第2層および第
3層をこの順に含む多層構造を有し、
前記多層構造粒子中に、前記第1層を5～55質量%、前記第2層
を20～50質量%、前記第3層を5～65質量%の割合で含む、請
求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記分散剤が、(メタ)アクリル酸エステル系重合体を含む、請求
項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記分散剤が、粒子形状を有する、請求項1～6のいずれか一項に
記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記ポリビニルアセタールを20～96質量%、前記多層構造粒子
を2～60質量%、前記分散剤を2～30質量%含む、請求項1～7
のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記多層構造粒子および前記分散剤を含む分散液から分離取得され
る混合物を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むことを特徴とするフィルム。
- [請求項11] 透過型電子顕微鏡で $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の範囲の構造を10領域観察し、前記多層構造粒子が10個以上密集している領域を凝集塊とした時、すべての多層構造粒子の凝集塊面積が $100\mu\text{m}^2$ 以下である請求項10に記載のフィルム。
- [請求項12] 請求項10または11に記載のフィルムを備えることを特徴とする積層体。
- [請求項13] 請求項1～9のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むことを特徴とする合わせガラス用中間膜。
- [請求項14] 請求項13に記載の合わせガラス用中間膜を備えることを特徴とする合わせガラス。

[図1]

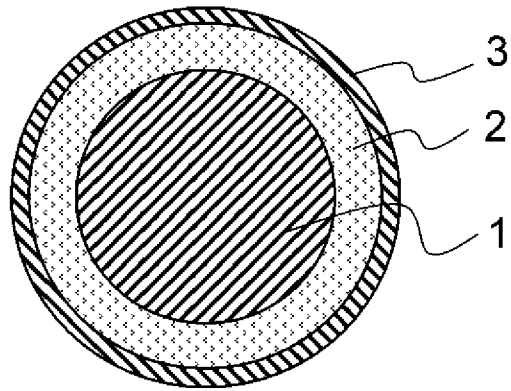
4

Fig.1

[図2A]

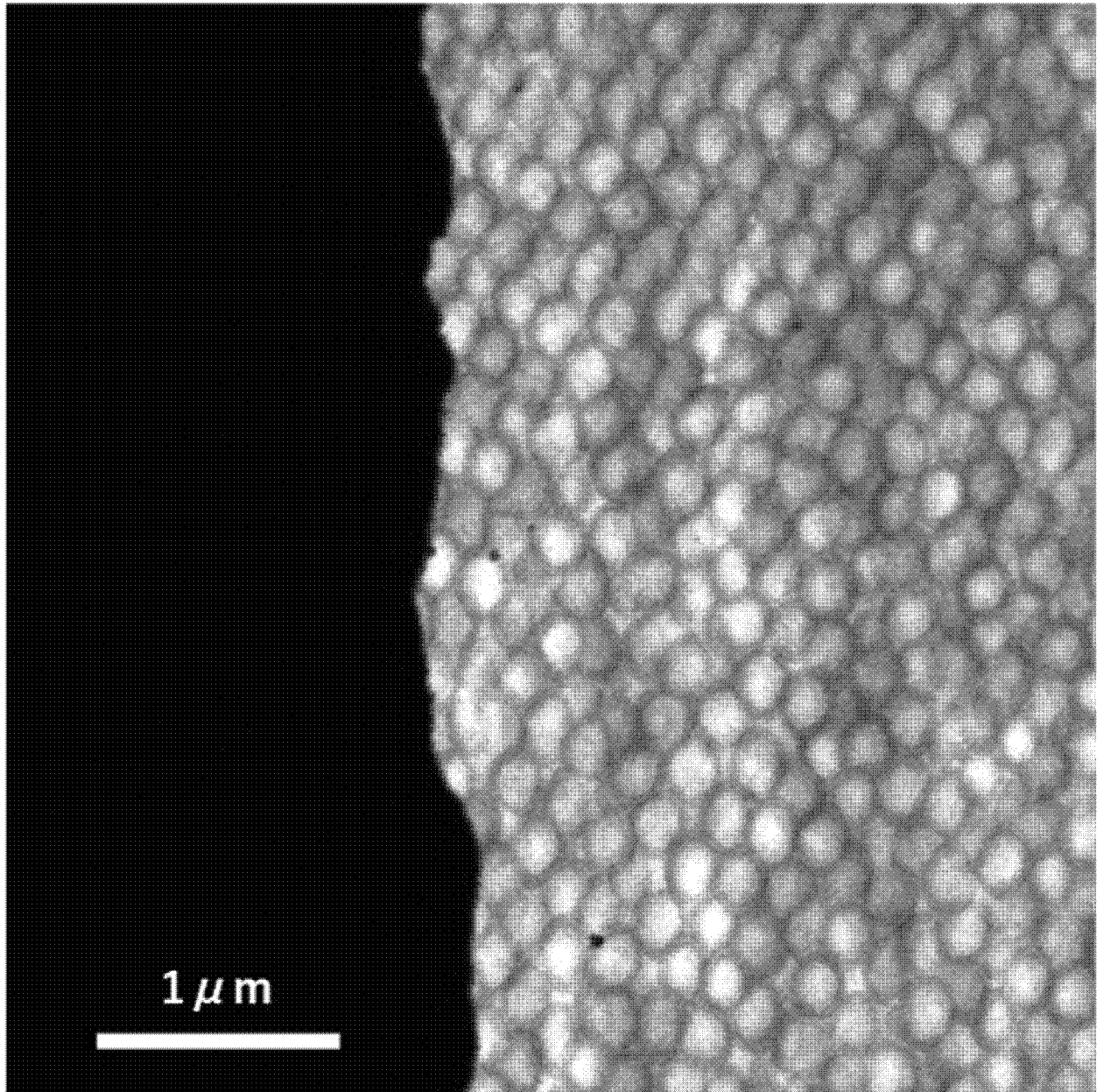


Fig.2A

[図2B]

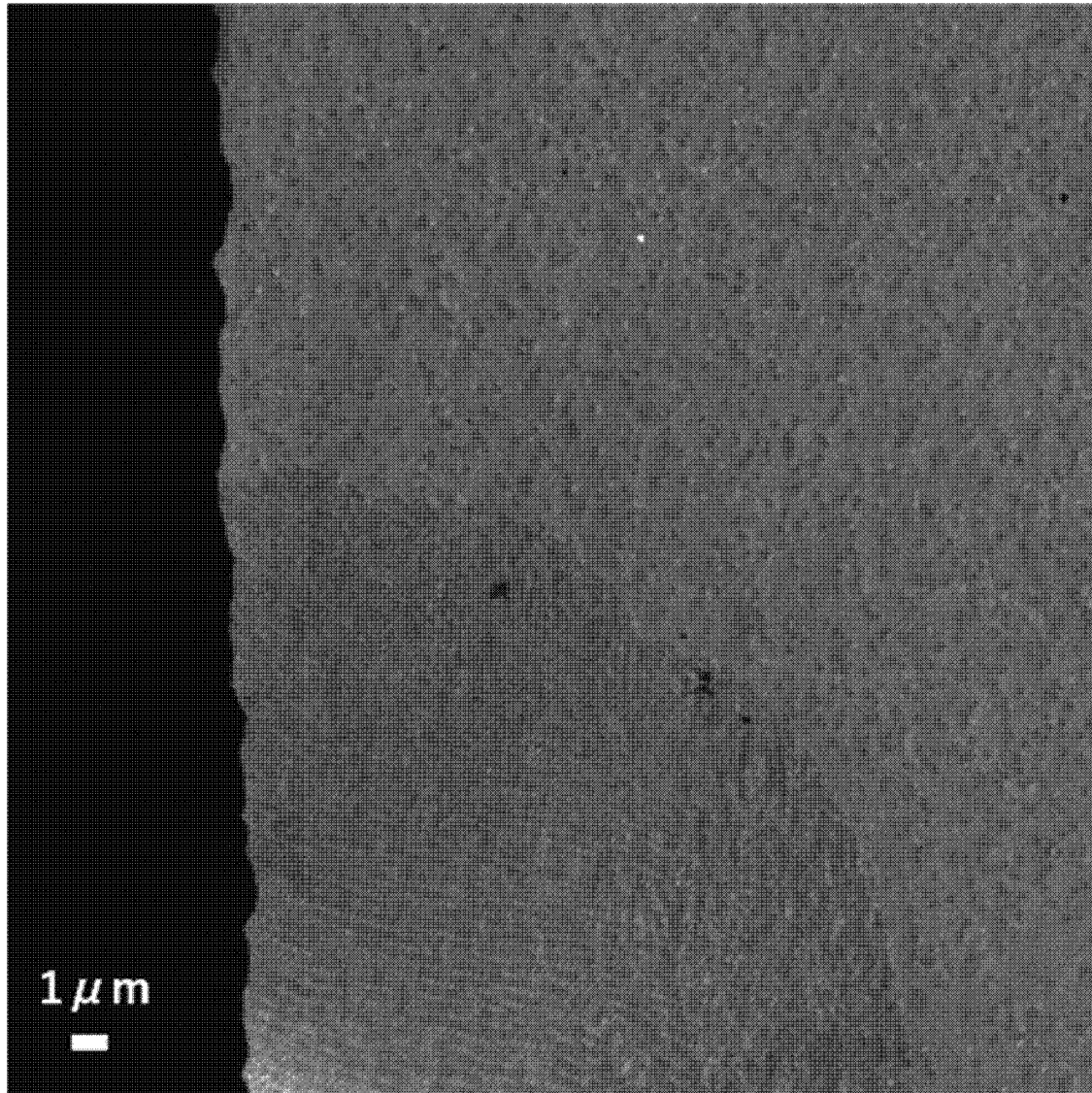


Fig.2B

[図3A]

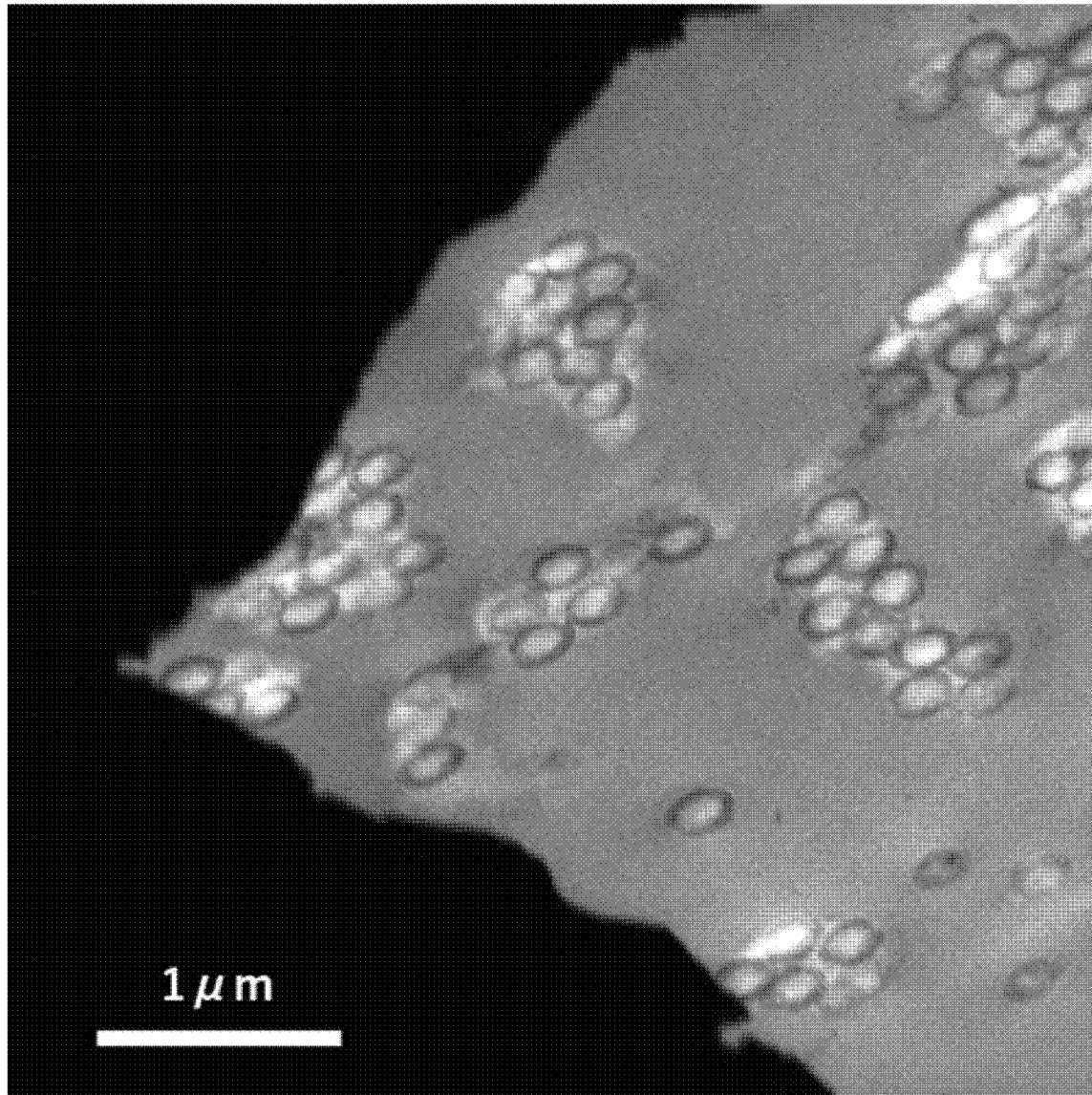


Fig.3A

[図3B]

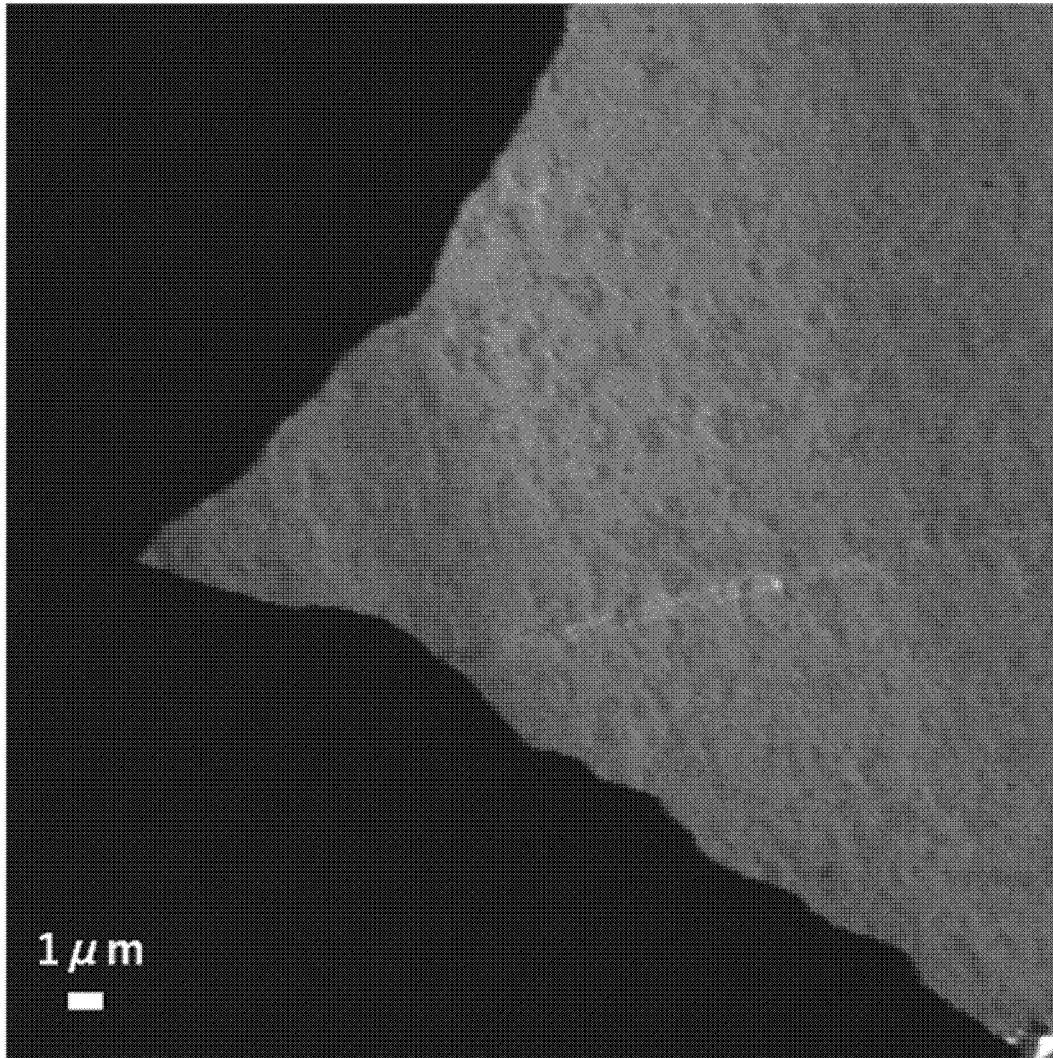


Fig.3B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 29/14**(2006.01)i; **C03C 27/12**(2006.01)i; **C08F 265/04**(2006.01)i; **C08L 33/04**(2006.01)i

FI: C08L29/14; C08L33/04; C08F265/04; C03C27/12 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L29/14; C03C27/12; C08F265/04; C08L33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-040654 A (KANEGAFUCHI CHEM IND. CO., LTD.) 13 February 2003 (2003-02-13) claims 1-14, paragraph [0003], example 1	1-14
Y	JP 2017-165630 A (FUJIKURA KASEI CO., LTD.) 21 September 2017 (2017-09-21) claim 1, paragraph [0005], example 6	1-14
Y	JP 2009-513725 A (POLYMERS AUSTRALIA PTY LTD) 02 April 2009 (2009-04-02) claim 1, paragraphs [0034], [0077], example 1	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2024

Date of mailing of the international search report

06 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046896

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-040654	A	13 February 2003	(Family: none)	
JP	2017-165630	A	21 September 2017	(Family: none)	
JP	2009-513725	A	02 April 2009	US 2006/0235127 A1	
				claim 1, paragraphs [0040],	
				[0094], example 1	
				WO 2004/113436 A1	
				EP 1636310 A1	
				CN 1809612 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 29/14(2006.01)i; C03C 27/12(2006.01)i; C08F 265/04(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i FI: C08L29/14; C08L33/04; C08F265/04; C03C27/12 D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L29/14; C03C27/12; C08F265/04; C08L33/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-040654 A（鐘淵化学工業株式会社）13.02.2003（2003-02-13） [請求項1]-[請求項14], 段落[0003], 実施例1	1-14
Y	JP 2017-165630 A（藤倉化成株式会社）21.09.2017（2017-09-21） [請求項1], 段落[0005], 実施例6	1-14
Y	JP 2009-513725 A（ポリマーズ オーストラリア プロプライエタリー リミテッド） 02.04.2009（2009-04-02） [請求項1], 段落[0034], [0077], 実施例1	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.01.2024	国際調査報告の発送日 06.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/046896

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-040654	A	13.02.2003	(ファミリーなし)	
JP	2017-165630	A	21.09.2017	(ファミリーなし)	
JP	2009-513725	A	02.04.2009	US 2006/0235127 A1	
				請求項1,段落[0040],	
				[0094],実施例1	
				WO 2004/113436 A1	
				EP 1636310 A1	
				CN 1809612 A	