

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-529598**(P2007-529598A)**

(43) 公表日 平成19年10月25日(2007.10.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 29/14 (2006.01)	CO8L 29/14	4F100
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098	4J002
B32B 17/10 (2006.01)	B32B 17/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-503938 (P2007-503938)	(71) 出願人	500276390
(86) (22) 出願日	平成17年3月8日 (2005.3.8)		ソリュテア・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月10日 (2006.11.10)		アメリカ合衆国、ミズーリ・63141、
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/007053		セント・ルイス、メリービル・センター・
(87) 国際公開番号	W02005/090459		ドライブ・575
(87) 国際公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)	(74) 代理人	100062007
(31) 優先権主張番号	10/801,052		弁理士 川口 義雄
(32) 優先日	平成16年3月16日 (2004.3.16)	(74) 代理人	100114188
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100140523
			弁理士 渡邊 千尋
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーシート及びガラスへのポリマーシートの接着を調節する方法

(57) 【要約】

本発明は、ポリ(ビニルブチラール)と酢酸ナトリウムを含むポリマーシート並びに該ポリマーシートを製造及び使用する方法の分野であり、より具体的には、本発明は、可塑性されたポリ(ビニルブチラール)と、酢酸ナトリウムと、及び接着調節剤とを含むポリマーシートの分野である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可塑化されたポリ（ビニルブチラール）
酢酸ナトリウム及び
マグネシウム塩を含み、

前記マグネシウム塩の力価が少なくとも 4 であり、前記酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価が少なくとも 20 であり、及び総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも 0.2 である、ポリマーシート。

【請求項 2】

前記酢酸ナトリウムに起因する前記アルカリ価が少なくとも 30 である、請求項 1 に記載のポリマーシート。 10

【請求項 3】

前記酢酸ナトリウムに起因する前記アルカリ価が少なくとも 40 である、請求項 1 に記載のポリマーシート。

【請求項 4】

前記酢酸ナトリウムに起因する前記アルカリ価が少なくとも 50 である、請求項 1 に記載のポリマーシート。

【請求項 5】

前記マグネシウム塩の前記力価が少なくとも 8 である、請求項 1 に記載のポリマーシート。 20

【請求項 6】

前記マグネシウム塩の前記力価が少なくとも 12 である、請求項 1 に記載のポリマーシート。

【請求項 7】

前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の前記比が少なくとも 0.3 である、請求項 1 に記載のポリマーシート。

【請求項 8】

前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の前記比が少なくとも 0.4 である、請求項 1 に記載のポリマーシート。

【請求項 9】

前記マグネシウム塩がマグネシウムビス（2 - 酪酸ブチル）である、請求項 1 に記載のポリマーシート。 30

【請求項 10】

可塑化されたポリ（ビニルブチラール）
酢酸ナトリウム
酢酸カリウム及び
マグネシウム塩を含み、

前記マグネシウム塩の力価が少なくとも 9.0 であり、総アルカリ価が少なくとも 20 であり、前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも 0.2 であり、ナトリウムの ppm に対するカリウムの ppm の比が 1.0 未満である、ポリマーシート。 40

【請求項 11】

前記アルカリ価が少なくとも 30 である、請求項 10 に記載のポリマーシート。

【請求項 12】

前記アルカリ価が少なくとも 40 である、請求項 10 に記載のポリマーシート。

【請求項 13】

前記アルカリ価が少なくとも 50 である、請求項 10 に記載のポリマーシート。

【請求項 14】

前記マグネシウム塩の前記力価が少なくとも 8 である、請求項 10 に記載のポリマーシート。 50

【請求項 15】

前記マグネシウム塩の前記力価が少なくとも10である、請求項10に記載のポリマーシート。

【請求項 16】

前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の前記比が少なくとも0.3である、請求項10に記載のポリマーシート。

【請求項 17】

前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の前記比が少なくとも0.4である、請求項10に記載のポリマーシート。

【請求項 18】

前記カリウムのppmに対する前記ナトリウムのppmの比が0.8未満である、請求項10に記載のポリマーシート。

10

【請求項 19】

前記マグネシウム塩がマグネシウムビス(2-エチル酪酸)である、請求項10に記載のポリマーシート。

【請求項 20】

酢酸ナトリウムとマグネシウム塩を含むポリ(ビニルブチラール)樹脂を形成すること融解物を形成するために、前記樹脂に可塑化剤を添加すること及び

前記融解物を用いてポリマーシートを形成することを含み、

前記マグネシウム塩の力価が少なくとも4であり、前記酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価が少なくとも20であり、及び前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも0.2である、ポリマーシートを製造する方法。

20

【請求項 21】

ガラスパネル及び

ポリマーシートを含み、

前記ポリマーシートが、

可塑化されたポリ(ビニルブチラール)；

酢酸ナトリウム及び

マグネシウム塩を含み、前記マグネシウム塩の力価が少なくとも4であり、前記酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価が少なくとも20であり、及び前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも0.2である、ラミネート加工されたガラスパネル。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ(ビニルブチラール)と酢酸ナトリウムを含むポリマーシート並びに該ポリマーシートを製造及び使用する方法の分野であり、より具体的には、本発明は、ポリ(ビニルブチラール)と、酢酸ナトリウムと、及び接着調節剤とを含むポリマーシートの分野である。

【背景技術】

40

【0002】

ポリ(ビニルブチラール)(PVB)は、安全ガラス又はポリマーラミネートなど、光透過性ラミネート中の中間層として使用することが可能なポリマーシートの製造において一般的に使用されている。安全ガラスとは、典型的には、ガラスの2つの板の間に配置されたポリ(ビニルブチラール)シートを含む透明なラミネートを表す。安全ガラスは、しばしば、建築及び自動車の開放部に透明なバリアを与えるために使用される。安全ガラスの主な機能は、開放部を貫通させることなく、物体からの衝撃によって生じたエネルギーなどを吸収することである。シート調合物への添加物には、衝撃が生じた場合に十分なエネルギー吸収を与えながら、ガラスの剥離を抑えるために接着の適切なレベルを維持できるように、ガラスへのシートの接着を変更するための少なくとも一つの接着調節剤(以下

50

、「ACA」と称する。)が含まれる。

【0003】

安全ガラスは、ガラスの2層とプラスチックの中間層(ポリ(ビニルブチラール)など)を組み立ててプレプレスとし、接着してプレラミネートとし、光学的に透明なラミネートに仕上げる工程によって形成することが可能である。組み立て段階は、ガラス片を置くことと、このガラス上にポリ(ビニルブチラール)シートを積層することと、該ポリ(ビニルブチラール)シート上に第二のガラス片を置くことと、次いで、ガラス層の周縁まで余分なポリ(ビニルブチラール)を切り取ることを含むことができる。

【0004】

プラスチックの中間層は、ポリ(ビニルブチラール)ポリマーを、一又は複数の可塑性剤及び必要に応じて使用される一又は複数の他の成分と混合し、この混合物に溶融加工を施してシート状にすることによって作製することが可能であり、典型的には、このシートは収集されて、保存及び輸送のために丸められる。

10

【0005】

ポリ(ビニルブチラール)樹脂を加工する工程では、ビニルアルコールとアルデヒド前駆体からのビニルアセタールの形成を触媒するために酸を使用することが可能である。アセタールの形成後、酸は、適切な塩基を用いて中和することが可能である。この工程は、ポリ(ビニルブチラール)樹脂の中に捕捉された残存アセテートを残すのが通常であり、これは、安定化及び接着品質の両方に影響を与え得る。しかしながら、ある種の接着特性及びその他の特性が最終ポリ(ビニルブチラール)に望まれる場合には、アセテートの残

20

【0006】

従って、生じたポリマーシートに悪影響を与えずに、ポリマー及びポリ(ビニルブチラール)シート、具体的にはポリ(ビニルブチラール)シートの特性を強化するためには、さらなる改良された組成物及び方法が必要とされる。

【発明の開示】

【0007】

本発明によって、ポリ(ビニルブチラール)と酢酸ナトリウムとを含むポリマーシートが開発され、より具体的には、酢酸ナトリウムと接着調節剤とを含有するポリ(ビニルブチラール)を含むポリマーシートが開発された。

30

本発明は、可塑性されたポリ(ビニルブチラール)と；酢酸ナトリウムと；及び、マグネシウム塩と、を含み、前記マグネシウム塩の力価が少なくとも4であり、前記酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価が少なくとも20であり、及び前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも0.2である、ポリマーシートを含む。

【0008】

本発明は、可塑性されたポリ(ビニルブチラール)と；酢酸ナトリウムと；酢酸カリウムと；及び、マグネシウム塩と、を含み、前記マグネシウム塩の力価が少なくとも9.0であり、総アルカリ価が少なくとも20であり、前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも0.2であり、ナトリウムのppmに対するカリウムのppmの比が1.0未満である、ポリマーシートを含む。

40

【0009】

本発明は、酢酸ナトリウムとマグネシウム塩を含むポリ(ビニルブチラール)樹脂を形成することと；融解物を形成するために、前記樹脂に可塑性剤を添加することと；及び、前記融解物を用いてポリマーシートを形成することと；を含み、前記マグネシウム塩の力価が少なくとも4であり、前記酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価が少なくとも20であり、及び前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも0.2である、ポリマーシートを製造する方法を含む。

【0010】

本発明は、ガラスパネルと；及び、ポリマーシートと、を含み、前記ポリマーシートが、可塑性されたポリ(ビニルブチラール)と；酢酸ナトリウムと；及び、マグネシウム塩

50

と、を含み、前記マグネシウム塩の力価が少なくとも4であり、前記酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価が少なくとも20であり、及び前記総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも0.2である、ラミネート加工されたガラスパネルを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明によって、安定化剤及び接着調節剤として機能する酢酸ナトリウムは、酢酸カリウムより弱い接着調節剤であることが発見された。この驚くべき結果によって、ポリマーシート中で、酢酸カリウムに比して、酢酸ナトリウムを割合的にさらに多量に使用できることが可能となる。本発明の様々な実施形態では、改善された黄色度指数を有し、及び、最終製品のパンメル値 (p u m m e l v a l u e) にも悪影響を及ぼすことなく、ある種の条件下での周縁ラミネート除去に対する抵抗性が改善された製品を作製するために、酢酸ナトリウムの比較的高い力価が使用される。

10

【0012】

さらに、多くのラミネート加工されたガラス中間層の慣用酢酸カリウム成分の全て又はかなりの部分を置き換えるために、酢酸ナトリウムの増加した量を使用することが可能である。通常、一連の所定の仕様で製品を製造するために使用することができる酢酸カリウムの量は、一つには、使用されるマグネシウム塩の量に依存するので、マグネシウム塩の接着調節剤も含有するポリマー中間層では、これらの結果は特に望ましい。本明細書を通じて記載されているように、本発明は、マグネシウム塩の減少を同時に必要とせずに、酢酸カリウムの量を除去又は低減するために酢酸ナトリウムが使用される実施形態を提供し、幾つかの実施形態では、マグネシウム塩の増加を可能とする。

20

【0013】

ポリ(ビニルブチラール)及び他のビニルアセタールは、本分野において公知であるように、様々な方法によって製造することが可能である。使用されている2つの方法は、溶媒法と水媒法である(例えば、Vinyl Acetal Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, Volume 8, pages 381-399, by B. E. Wade (2003)を参照。)何れの方法においても、ポリ(ビニルアセタール)と水を生成するために、無機又は有機酸触媒の存在下で、ポリ(ビニルアルコール)をアルデヒドと反応させる。アルデヒドとしてブチルアルデヒドを使用すると、得られるアセタールはポリ(ビニルブチラール)である。

30

【0014】

任意の適切な酸を使用することができ、一般的には、一次酸触媒(primary acid catalyst)と酢酸が含まれる。本発明の方法の様々な実施形態では、一次酸触媒として、硫酸が使用される。

【0015】

上記方法の何れにおいても、アセタールが形成された後に、例えば、水酸化物化合物の添加によって、残存する酸を中和することが可能である。例えば、米国特許第5,728,472号及び第3,271,325号に開示されているように、酸を中和するために、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの何れも使用することが可能である。これらの水酸化物を使用することによって、ポリマーマトリックス内に酢酸塩の残存力価がもたらされ得る(例えば、米国特許第2,496,480号を参照)。硫黄(例えば、一次酸触媒として硫酸を使用する場合)の残存酸化物の有害な作用による最終ポリマーの分解を防ぐので、この残存力価は、一般的には望ましい。

40

【0016】

中和剤としての水酸化カリウムの使用は、例えばガラスへのポリマーの接着性に影響を与えるというさらなる効果を最終ポリ(ビニルブチラール)に対して有する。最終ポリマーシートのこの粘着性は、多価の、金属置換された芳香族の、必要に応じてキレート作用を有する化合物(マグネシウム塩など)を含めることによってさらに改変することが可能

50

である。

【0017】

本発明は、酢酸カリウムのモル当量に比して高い酢酸ナトリウムのレベルは、様々な条件下で、ガラスへの粘着性が増加したポリマーシート与えるという予期できない結果に関する。従って、本発明は、酢酸ナトリウムの比較的高い力価を有するポリマーシート、並びに該ポリマーシートを製造する方法、及び最終製品中の酢酸ナトリウムの量を増加することによって、該ポリマーシート中の接着性を調節する方法を含む。

【0018】

様々な実施形態において、本発明は、ポリマーシートに所望の接着性を与えるのに十分な力価で、可塑化されたポリ(ビニルブチラール)及び酢酸ナトリウムを含むポリマーシートを含む。様々な実施形態において、ポリマーシート中の酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価は、少なくとも25、少なくとも30、少なくとも35、少なくとも37、少なくとも40、少なくとも43、少なくとも46、又は少なくとも50である。様々な実施形態において、ポリ(ビニルブチラール)樹脂を基準として、少なくとも100ppm、少なくとも120ppm、少なくとも140nm、少なくとも150ppm又は少なくとも160ppmで、最終ポリマーシート中にナトリウムが存在する。これらの実施形態では、カリウム及び酢酸カリウムは、非実質成分として存在することが可能である。

10

【0019】

本発明の一実施形態において、酢酸ナトリウムとマグネシウム塩の両方が、ポリマーシート中でACAとして使用される。これらの実施形態において、酢酸ナトリウムの接着調節が減少することによって、最終産物の所望の接着性を達成するために、必要に応じて酢酸ナトリウム及び/又はマグネシウム塩を比較的大量に使用することが可能となる。この結果は、最終産物中の酢酸カリウム及びマグネシウム塩の慣用濃度が、高温及び高湿度条件下で、周縁の層間剥離を引き起こし得る、フロントガラスなどの用途において特に望ましい。シート調合物は、中程度から高度の接着を与えるためのさらに優れた周縁安定性を得るために、より高いマグネシウム濃度とさらに高い総アルキル力価レベルによって最適化することが可能である。

20

【0020】

具体的には、酢酸ナトリウムとマグネシウム塩の両方を含む実施形態では、総アルカリ価に対するマグネシウム塩の力価の比は、少なくとも0.2、少なくとも0.3、少なくとも0.4、少なくとも0.5、少なくとも0.75、少なくとも1.0又は少なくとも1.2とすることが可能であり、マグネシウム塩の力価(以下に定義されているように決定される。)は、少なくとも4、少なくとも8、少なくとも12、少なくとも16、少なくとも20又は少なくとも24とすることができ、酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価(以下に定義されているように決定される。)は、少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも70又は少なくとも80とすることが可能である。これらの実施形態は、酢酸カリウムを全く有しないか、又は酢酸カリウムを実質的に有しない(酢酸カリウムに起因するアルカリ価が5未満)ことが可能である。

30

【0021】

本明細書において使用される「酢酸ナトリウムに起因するアルカリ力価」とは、酢酸ナトリウムの酸中和効果の結果である総アルカリ力価の部分を意味する。同様に、「酢酸カリウムに起因するアルカリ力価」とは、酢酸カリウムの酸中和効果の結果である総アルカリ力価の部分を意味する。これらの割合の決定は、以下に記載されている。

40

【0022】

本発明の他の実施形態では、酢酸ナトリウムとマグネシウム塩に加えて、ポリマーシートは、酢酸カリウムの非実質量でない量を含むことが可能である。これらの実施形態では、酢酸カリウムと酢酸ナトリウムは、ともに、接着調整剤及び安定化剤として機能し、総アルカリ価に対するマグネシウム塩の力価の比は、少なくとも0.2、少なくとも0.3、少なくとも0.4、少なくとも0.5、少なくとも0.75、少なくとも1.0又は少

50

なくとも1.2とすることが可能であり、マグネシウム塩の力価（以下に定義されているように決定される。）は、少なくとも4、少なくとも8、少なくとも12、少なくとも16、少なくとも20又は少なくとも24とすることができ、総アルカリ価（以下に定義されているように決定される。）は、少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも70又は少なくとも80とすることが可能であり、百万分率（ppm）で測定された、ナトリウムに対するカリウムの比は、1.0未満、0.8未満、0.6未満、0.4未満又は0.2未満とすることが可能である。

【0023】

本発明のこれらの実施形態とともに使用することが可能なマグネシウム塩には、サリチル酸マグネシウム、ニコチン酸マグネシウム、ジ-（2-アミノ安息香酸）マグネシウム、ジ-（3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸（naphthoate））マグネシウム及びビス（2-エチル酪酸）マグネシウムなど、米国特許第5,728,472号に開示されているものが含まれるが、これらに限定されるものではない。本明細書の他の箇所で、マグネシウム塩に対して与えられているppm、力価及び比は、上掲されているマグネシウム塩の各々に対して特異的に適用することが可能であり、特に、ビス（2-エチル酪酸）マグネシウムに対して適用することが可能である（chemical abstracts number 79992-76-0）。本発明の様々な実施形態において、前記マグネシウム塩は、ビス（2-エチル酪酸）マグネシウムである。

10

【0024】

本明細書において使用される「ポリマーシート」とは、ラミネート加工されたガラス構造中の中間層として使用するのに適した薄層中に、任意の適切な方法によって形成された任意のポリマー組成物を意味する。

20

【0025】

様々な実施形態において、本発明は、酢酸ナトリウム、マグネシウム塩及び必要に応じて使用される酢酸カリウムの任意の組み合わせを含むポリ（ビニルブチラール）樹脂を形成することと；融解物を形成するために、前記樹脂に可塑化剤を添加することと；及び、本明細書を通じて記載されている成分の任意の組み合わせを有するポリマーシートを、前記融解物を用いて形成することと、を含む、ポリマーシートを製造する方法を含む。具体的な実施形態において、該方法は、酢酸ナトリウムとマグネシウム塩を含むポリ（ビニルブチラール）樹脂を形成することと；融解物を形成するために、前記樹脂に可塑化剤を添加することと；及び、前記融解物を用いて前記ポリマーシートを形成することと；を含み、前記マグネシウム塩の力価が少なくとも4であり、前記酢酸ナトリウムに起因するアルカリ価が少なくとも20であり、及び総アルカリ価に対する前記マグネシウム塩の前記力価の比が少なくとも0.2である。

30

【0026】

本明細書において使用される「樹脂」とは、酸触媒作用及び続いて実施されるポリマー前駆体の中和から得られる混合物から取り出されたポリマー（例えば、ポリ（ビニルブチラール）成分）を表す。樹脂は、一般的には、ポリマー、例えば、ポリ（ビニルブチラール）に加えて、アセテート、塩及びアルコールなどの他の成分を有し得る。本明細書において「融解物」とは、可塑化剤及び必要に応じて使用される他の添加物との、樹脂の融解された混合物を表す。

40

【0027】

上記具体的な実施形態に加えて、上記方法は、本明細書の他の箇所でこれらの成分について掲載されている範囲で、マグネシウム塩及び酢酸塩の両方を含み、並びに必要に応じて使用される酢酸カリウムを含む、本明細書の他の箇所に記載されているポリマーシートの何れかを作製するために使用することも可能である。さらに、所望の最終製品を達成するために、本分野において公知であり、及び本明細書の他の箇所に記載されている他の成分を、工程中にポリマーシートに添加することが可能である。

【0028】

本明細書に記載されている本発明の方法の何れにおいても、酸の中和後に、酢酸ナトリ

50

ウム及び/又は酢酸カリウムをポリマー樹脂に添加することが可能である。本技術は、例えば、中和工程によって生じるレベルより高く、酢酸ナトリウムの力価又は濃度を上昇させることが望ましい場合に、使用することが可能である。

【0029】

本発明のポリマーシートの何れに対しても、中和工程用の水酸化ナトリウムに加えて、水酸化カリウムを使用することが可能であり、所望であれば、中和工程後に、酢酸カリウム及び/又は酢酸ナトリウムを別個に添加することが可能である。

【0030】

本明細書に開示されている工程によって作製されたポリマーシートは、本発明の一部であり、本発明の範囲に含まれる。

10

【0031】

本発明のポリマーシートは、任意の適切なポリマーを含むことができ、好ましい実施形態では、上記例示のとおり、前記ポリマーシートは、ポリ(ビニルブチラール)を含む。ポリマーシートのポリマー成分としてポリ(ビニルブチラール)を含む、本明細書に記載されている本発明の実施形態の何れにおいても、ポリマー成分がポリ(ビニルブチラール)からなり、又はポリ(ビニルブチラール)から実質的になる、別の実施形態が包含される。これらの実施形態では、ポリ(ビニルブチラール)からなり、又はポリ(ビニルブチラール)から実質的になるポリマーを有するポリマーシートとともに、本明細書に開示されている添加物のあらゆる変形物を使用することが可能である。

【0032】

一実施形態において、前記ポリマーシートは、部分的にアセタール化されたポリ(ビニルアルコール)を基礎とするポリマーを含む。別の一実施形態において、前記ポリマーシートは、ポリ(ビニルブチラール)、ポリウレタン、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(エチレン共酢酸ビニル)、ポリ(テレフタル酸エチレン)、混成物及び複合構造などのこれらの組み合わせからなる群から選択されるポリマーを含む。一実施形態において、前記ポリマーシートは、ポリ(ビニルブチラール)を含む。他の実施形態において、前記ポリマーシートは、可塑化されたポリ(ビニルブチラール)を含む。さらなる実施形態において、前記ポリマーシートは、ポリ(ビニルブチラール)と一又は複数の他のポリマーとを含む。適切なガラス転移温度を有する他のポリマーも使用することが可能である。ポリ(ビニルブチラール)に対して(例えば、可塑化剤、成分の百分率、厚さ、及び特性増強添加物に 30 対して(これらに限定されない。))、好ましい範囲、値及び/又は方法が具体的に記載されている本明細書のあらゆる節において、これらの範囲は、適宜、ポリマーシート中の成分として有用であるとして本明細書に開示されている他のポリマー、ポリマー複合物及びポリマー混成物に対しても適用される。

20

30

【0033】

ポリ(ビニルブチラール)を含む実施形態の場合、ポリ(ビニルブチラール)は、酸触媒の存在下で、ポリ(ビニルアルコール)をブチルアルデヒドと反応させた後に、触媒の中和、分離、安定化及び樹脂の乾燥を行う公知のアセタール化工程によって製造することが可能である。

【0034】

様々な実施形態において、ポリ(ビニルアルコール)を含むポリマーシートは、PVOHとして計算された10ないし35重量%(wt%)の水酸基、PVOHとして計算された13ないし30重量%の水酸基、PVOHとして計算された15ないし22重量%(wt%)の水酸基を含む。ポリマーシートは、酢酸ポリビニルとして計算された、15重量%未満、13重量%未満、11重量%未満、9重量%未満、7重量%未満、5重量%未満又は3重量%未満の残存エステル基も含むことができ、残りは、アセタール、好ましくは、ブチルアルデヒドアセタールであるが、必要に応じて、微量の他のアセタール基、例えば、2-エチルヘキサナール基(例えば、米国特許第5,137,954号参照)又はアセトアルデヒドを含む。

40

【0035】

50

様々な実施形態において、ポリマーシートは、30,000グラム/モル超、40,000グラム/モル超、50,000グラム/モル超、55,000グラム/モル超、60,000グラム/モル超、65,000グラム/モル、70,000グラム/モル超、120,000グラム/モル超、250,000グラム/モル超又は350,000グラム/モル超（g/モル又はダルトン）の分子量を有するポリ（ビニルブチラール）を含む。350g/mを超えるように分子量を増加させるために、ジアルデヒド又はトリアルデヒドの少量も、アセタール工程中に添加することも可能である（例えば、米国特許第4,902,464号；第4,874,814号；第4,814,529号；第4,654,179号参照）。本明細書において使用される「分子量」という用語は、加重平均分子量を意味する。本発明の方法のポリマーシートを製造するために、任意の適切な方法を使用することが可能である。ポリ（ビニルブチラール）を作製するための適切な方法の詳細は、当業者に公知である（例えば、米国特許第2,282,057号及び第2,282,026号を参照）。一実施形態では、「Vinyl Acetal Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition Volume 8, pages 381-399, by B. E. Wade (2003)」に記載されている溶媒法を使用することが可能である。別の実施形態では、同文献中に記載されている水媒法（aqueous method）を使用することが可能である。ポリ（ビニルブチラール）は、例えば、ButvarTM樹脂として、Solutia Inc.、St. Louis、Missouriから様々な形態で市販されている。

10

20

【0036】

最終産物中でのポリマーシートの性能を強化するために、ポリマーシート中に添加物を取り込ませ得る。このような添加物には、本分野において公知であるように、可塑化剤、染料、色素、安定化剤（例えば、紫外線安定化剤）、抗酸化剤、難燃剤、IR吸着剤、先述した添加剤の組み合わせなどが含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

本発明のポリマーシートの様々な実施形態において、ポリマーシートは、樹脂の100部当たり（phr）20ないし60、25ないし60、20ないし80又は10ないし70部の可塑化剤を含むことが可能である。もちろん、具体的な用途に対して適切な他の量を使用することは可能である。幾つかの実施形態において、可塑化剤は、20個より少ない、15個より少ない、12個より少ない、又は10個より少ない炭素原子の炭化水素セグメントを有する。

30

【0038】

ポリ（ビニルブチラール）シートのガラス転移温度（ T_g ）に影響を与えるために、可塑化剤の量を調整することが可能である。一般的に、添加される可塑化剤の量が多いほど、 T_g は減少する。本発明のポリ（ビニルブチラール）ポリマーシートは、40未満、35未満、30未満、25未満、20未満及び15未満の T_g を有することが可能である。

【0039】

ポリマーシートを形成するために、本発明のポリマー樹脂に、任意の適切な可塑化剤を添加することが可能である。本発明のポリマーシート中で使用される可塑化剤には、とりわけ、多塩基酸又は多価アルコールのエステルが含まれ得る。適切な可塑化剤には、例えば、ジ-（2-エチル酪酸）トリエチレングリコール、ジ-（2-エチルヘキサン酸）トリエチレングリコール、ジヘプタン酸トリエチレングリコール、ジヘプタン酸テトラエチレングリコール、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジオクチル、シクロヘキシルアジピン酸ヘキシル、アジピン酸ヘプチルとアジピン酸ノニルの混合物、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ヘプチルノニル、セバシン酸ジブチル、油で変性されたセバシン酸アルキド、及び米国特許第3,841,890号に開示されているようなリン酸エステルとアジピン酸エステルの混合物、米国特許第4,144,217号に開示されているようなアジピン酸エステルなどのポリマー性可塑化剤、並びに先述されているものの混合物及び組み

40

50

合わせが含まれる。使用可能な他の可塑化剤は、米国特許第5,013,779号に開示されているように、 C_4 ないし C_9 のアルキルアルコール及びシクロ C_4 ないし C_{10} アルコールと、アジピン酸ヘキシルなどの C_6 ないし C_8 アジピン酸エステルと、から作製される混合されたアジピン酸エステルである。

【0040】

ポリ(ビニルブチラール)ポリマー及び可塑化剤添加物は、当業者に公知の方法に従って、熱的に加工され、シート形状へと成形することが可能である。ポリ(ビニルブチラール)シートを形成する典型的な一つの方法は、シート金型(例えば、垂直次元に比べて、ある次元が実質的に大きな開口部を有する金型)に融解物を強制的に通過させることによって、樹脂、可塑化剤及び添加物を含む融解されたポリ(ビニルブチラール)(以下、「融解物」という。)を押し出すことを含む。ポリ(ビニルブチラール)シートを形成する別の典型的な方法は、融解物を金型からローラー上に流し込むことと、樹脂を固化することと、続いて、固化された樹脂をシートとして取り出すことを含む。何れの実施形態においても、シートの一方又は両方側に位置する表面の質感は、金型開口部の表面を調整することによって、又はローラー表面に質感を与えることによって調節することができる。シートの質感を調節するための他の技術には、材料のパラメータを変動することが含まれる(例えば、樹脂及び/又は可塑化剤の水分含量、融解温度、ポリ(ビニルブチラール)の分子量分布、又は前記パラメータの組み合わせ)。さらに、ラミネート加工工程中にシートの脱気を促進するために、前記シートは、一時的な表面の凹凸を画する空間的に離隔された突起を含むように成形することが可能であり、その後、ラミネート工程の温度及び圧力上昇によって、突起はシート中に溶融され、これによって滑らかな仕上がりが得られる。様々な実施形態において、前記ポリマーシートは、0.1ないし2.5ミリメートル、0.2ないし2.0ミリメートル、0.25ないし1.5ミリメートル及び0.3ないし1.5ミリメートル(mm)の厚さを有することができる。

10

20

【0041】

任意に組み合わせられた、本明細書に開示されている本発明の任意のポリマー組成物シートの積層物又はロールも、本発明に含まれる。

【0042】

ガラスの2つの層の間に本発明のポリマーシートを配置する工程と、3つの積層をラミネート加工する工程とを含む、フロントガラス及びラミネート加工されたその他のガラス製品を製造する方法も本発明に含まれる。

30

【0043】

さらに、本発明には、本発明のポリマーシートの何れかと接触して配置されたガラスの層(典型的には二酸化ケイ素を含む。)を含む、ラミネート加工された安全ガラスが含まれる。さらに、その間に中間層ポリマーシートが配置された少なくとも2つのガラスのシートを含み、前記ポリマーシートが、本発明の実施形態として本明細書中に開示されているポリマーシートの何れかである、ラミネート加工された安全ガラスが含まれる。

【0044】

本発明には、本発明のポリマーシートを含むフロントガラス、窓、及び他の最終ガラス製品も含まれる。

40

【0045】

ここで、本発明とともに使用するための、様々なポリマーシート及び/又はラミネート加工されたガラスの特性及び測定技術について記載する。

【0046】

ポリマーシート、特に、ポリ(ビニルブチラール)シートの透明度は、シートを透過されない光の定量値であるヘイズ値を測定することによって決定することが可能である。パーセントヘイズは、以下の技術に従って測定することが可能である。ASTM D1003-61(再認可1977)(2°の観測者角度で、Illuminant Cを使用する、手順A)に従って、ヘイズの量を測定する機械であり、Hunter Associates(Reston, NA)から入手可能なHazemeter Model D2

50

5を使用することが可能である。本発明の様々な実施形態において、パーセントヘイズは、5%未満、3%未満及び1%未満である。

【0047】

パンメル接着は、以下の技術に従って測定することが可能であり、ポリマーシートのガラスへの接着を定量するために、本明細書に「パンメル値」という用語が使用される場合には、パンメル値を測定するために以下の技術が使用される。標準的なオートクレーブラミネート加工条件を用いて、二枚重ねのガラスラミネート試料を調製する。約 - 17 (0 ° F) まで、ラミネートを冷却し、ガラスを破壊するために、ハンマーを用いて、手でラミネートを乱打する。次いで、ポリ(ビニルブチラール)シートに接着されていない割れたガラスを全て取り除き、ポリ(ビニルブチラール)シートに接着されていないまま残存しているガラスの量を、一群の標準と目で比較する。標準は、様々な程度で、ガラスがポリ(ビニルブチラール)シートに接着したまま残存している目盛りに対応する。特に、ゼロのパンメル標準では、ポリ(ビニルブチラール)シートに、全くガラスが残存していない。10のパンメル標準では、ポリ(ビニルブチラール)シートに、ガラスが100%接着して残存する。本発明のラミネート加工されたガラスパネルでは、様々な実施形態が、少なくとも3、少なくとも5、少なくとも8、少なくとも9又は10のパンメル値を有する。他の実施形態は、8以上10以下のパンメル値を有する。

【0048】

ポリマーシートの「黄色度指数(yellowness index)」は、以下の技術に従って測定することが可能である。実質的に平ら且つ平行である滑らかなポリマー表面を有する、厚さ1cmのポリマーシートの成形された透明なディスクを形成する。可視スペクトル中の分光学的光透過率から、ASTM法D 1925、「Standard Test Method for Yellowness Index of Plastics」に従って、指数を測定する。測定された試料の厚さを用いて、値を厚さ1cmに補正する。

【0049】

本明細書において使用される「力価」は、以下の方法を用いて、シート試料中の酢酸ナトリウム及び酢酸カリウム(本明細書において使用される、「総アルカリ価」)並びにマグネシウム塩に対して決定することが可能である。

【0050】

秤量された各シート試料中の樹脂の量を決定するために、以下の式が使用され、式中、PHRは、元のシート試料調製物中に存在する樹脂(可塑化剤及び樹脂に対する他のあらゆる添加物を含む。)100ポンド当たりのポンドとして定義される。

【0051】

シート試料中の樹脂のグラム = グラムシート試料 / [(100 + PHR) / 100]

【0052】

シート試料中の樹脂約5gは、最初に使用するシート試料の量を推測するために使用される目標質量であり、シート試料中の樹脂の計算された質量が各力価測定のために使用される。全ての滴定は、同一日に完了すべきである。

【0053】

ビーカー中のメタノール250mL中に、シート試料を溶解する。シート試料が完全に溶解されるためには、最大8時間を要することがあり得る。メタノールのみを加えたブランクも、ビーカー中に調製する。pH2.5で停止するようにプログラムされた自動pH滴定機を用いて、0.005000NのHClを用いて、試料及びブランクをそれぞれ滴定する。pH4.2を得るために、各試料及びブランクに添加されたHClの量を記録する。HCl力価は、以下に従って決定される。

【0054】

HCl力価 [mL 0.01N HCl / 100g樹脂] = 50 × (試料に対するHClのmL - ブランクに対するHClのmL) / 樹脂の計算されたグラム
マグネシウム塩の力価を決定するためには、以下の手順を使用する。

10

20

30

40

50

【0055】

塩化アンモニウム 5.4 g 及び水酸化アンモニウム 350 mL から調製され、メタノールで 1 L に希釈された pH 10.00 の緩衝溶液 12 mL 及び Erichrome Black T 指示薬 12 mL 及び各シート試料に添加する（これらは全て、上述のように、既に、HCl で滴定されている。）。次いで、0.3263 g のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム・二水和物 0.3263 g、5 mL の水から調製され、メタノールで 1 L に希釈された 0.000298 g/mL の EDTA 溶液に、滴定液を変更する。596 nm の光透過率によって、EDTA 滴定を測定する。溶液が明るい赤紫色 - ピンク色である間に、滴定が開始される前の試料又はブランクにおいて、まず、% 透過率を 100% に調整する。596 nm の透過率が一定になったら、EDTA 滴定が完了し、溶液は濃い藍色となるであろう。ブランク及び各シート試料に対して、藍色終末点を達成するために滴定された EDTA の容量を記録する。以下に従って、マグネシウム塩の力価を決定する。

10

【0056】

マグネシウム塩力価 [g 樹脂当たりのマグネシウム塩 1×10^{-7} モルとして] = [0.000298 g/mL EDTA \times (試料に対する EDTA の mL - ブランクに対する EDTA の mL)] / [(シート試料中の樹脂の g) \times 380.2 g/モル EDTA \times 0.0000001]

【0057】

この結果から、以下に従って、g 樹脂当たりの酢酸塩 1×10^{-7} モルとして、総アルカリ力価を計算することが可能である。

20

【0058】

総アルカリ力価 = シートの HCl 力価 - (2 \times 総マグネシウム塩の力価)

【0059】

酢酸ナトリウム又は酢酸カリウムの何れかに起因する総アルカリ力価の一部は、上述のように、総アルカリ力価をまず測定することによって測定することができる。総アルカリ力価を決定した後、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) によってポリマーシートに対する破壊分析を行うことが可能であり、カリウムに対する ppm 濃度及びナトリウムに対する ppm 濃度が得られる。

【0060】

酢酸ナトリウムに起因するアルカリ力価は、本明細書において、比 [ppm ナトリウム / (ppm ナトリウム + ppm カリウム)] を乗じた総アルカリ力価として定義される。

30

【0061】

酢酸カリウムに起因するアルカリ力価は、本明細書において、比 [ppm カリウム / (ppm ナトリウム + ppm カリウム)] を乗じた総アルカリ力価として定義される。

【0062】

本発明を使用することによって、卓越した劣化耐性特性を有する、ポリ (ビニルブチラール) シート及び他のポリマーシートを提供することが可能となった。本明細書に開示されている酢酸ナトリウム、並びに酢酸ナトリウム及びマグネシウム塩の力価の上昇によって、特に、ポリマーシートが高い温度及び水分含量に曝露される環境中で、ポリマーシートの接着品質を許容不能に変化させることなく、安定性の改善が得られる。

40

【0063】

典型的な実施形態を参照しながら本発明について記載してきたが、本発明の範囲から逸脱することなく、様々な変更を施し得ること、及び本発明の要素を均等物に置換し得ることが、当業者には自明であろう。さらに、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく、本発明の教示に従って、具体的な状況又は材料に適合するように数多くの修飾を施すことができる。したがって、本発明は、本発明を実施するために想定される最良の態様として開示されている具体的な実施形態に限定されるものではなく、本発明は、添付の特許請求の範囲に属する全ての実施形態を含むものとする。

【0064】

50

さらに、本発明の任意の単一要素に対して与えられている範囲、値又は特徴は何れも、適合する場合には、本明細書を通じて記載されているように、各要素に対して所定の値を有する実施形態を形成するために、本発明の他の任意の要素に対して与えられる任意の範囲、値又は特徴と互換的に使用することが可能であることが自明であろう。例えば、列記するのが面倒な本発明の範囲に属する数多くの順列を形成するために、適宜、可塑化剤に対して記載された任意の範囲に加えて、記載された任意の範囲で酢酸ナトリウムを含むポリマーシートを形成することが可能である。

【 0 0 6 5 】

要約書又は何れかの請求項に記載されている全ての数値の表記は、例示にすぎず、特許請求の範囲に記載されている発明を、何れかの数字で示された特定の一実施形態に限定するものと解釈すべきではない。

10

【 0 0 6 6 】

文献の記事、特許、出願及び書物など、本明細書中に引用されている各参考文献は、参照により、その全体が本明細書に組み込まれる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US2005/007053
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/098 B32B17/10 B32B27/30		
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) IPC 7 C08K B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/011538 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; SMITH, REBECCA, L; RYMER, DONALD,) 5 February 2004 (2004-02-05) claim 1; example 7	1-9, 20, 21
A	-----	10-19
Y	EP 0 373 139 A (MONSANTO COMPANY) 13 June 1990 (1990-06-13) page 4, line 41 - page 5, line 4; claims 1,8; example 1	1-9, 20, 21
A	-----	10-19
A	FR 1 487 497 A (MONSANTO COMPANY) 7 July 1967 (1967-07-07) page 5, column 2, lines 14-21; table V	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 11 May 2005		Date of mailing of the international search report 19/05/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Frison, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2005/007053

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004011538	A	05-02-2004	AU 2003257024 A1	16-02-2004
			CA 2494021 A1	05-02-2004
			EP 1529074 A2	11-05-2005
			WO 2004011538 A2	05-02-2004
EP 0373139	A	13-06-1990	US 4952457 A	28-08-1990
			AT 133896 T	15-02-1996
			AU 615358 B2	26-09-1991
			AU 4582889 A	07-06-1990
			BR 8906154 A	31-07-1990
			CA 2004482 A1	05-06-1990
			DE 68925627 D1	21-03-1996
			DE 68925627 T2	19-09-1996
			EP 0373139 A1	13-06-1990
			JP 2212140 A	23-08-1990
			KR 9109518 B1	21-11-1991
			MX 174046 B	18-04-1994
			FR 1487497	A

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72) 発明者 ウェイド, ブルース

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01089、ウエスト・スプリングフィールド、ブルーバード・レイン・37

(72) 発明者 デリコ, ジョン

アメリカ合衆国、コネチカット・06033、グラストンベリー、ワシントン・ストリート・62

(72) 発明者 トンプソン, ヘレン

アメリカ合衆国、コネチカット・06071、ソマーズ、グリーン・ツリー・レイン・54

(72) 発明者 ユー, マイケル

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01056、ラドロー、エリン・レイン・69

Fターム(参考) 4F100 AG00B AH08A AK23A BA02 GB07 GB32

4J002 BE061 EG026 EG037 EG077 FD206 FD207 GF00 GJ00 GL00 GN00