

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5469287号
(P5469287)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月7日(2014.2.7)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 0 2
B 3 2 B 17/10 (2006.01)	B 3 2 B 17/10
C 0 3 C 27/12 (2006.01)	C 0 3 C 27/12 D
C 0 8 F 8/28 (2006.01)	C 0 8 F 8/28
C 0 8 F 16/38 (2006.01)	C 0 8 F 16/38

請求項の数 8 (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-549649 (P2013-549649)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月25日(2013.10.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/079023
 審査請求日 平成25年10月28日(2013.10.28)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (74) 代理人 100113181
 弁理士 中務 茂樹
 (74) 代理人 100180600
 弁理士 伊藤 俊一郎
 (72) 発明者 楠藤 健
 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
 会社クラレ内
 (72) 発明者 油井 太我
 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
 会社クラレ内

審査官 増田 亮子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複層フィルム及びそれからなる合わせガラス用中間膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アセタール化度が55～80モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が0.1～1.5モル%であり粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタール(I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を含有する層(X)と、

アセタール化度が70～85モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が5～15モル%であり粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタール(II)、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩、並びに可塑剤を含有する層(Y)とを有し、

層(Y)の両外側に層(X)が配置され、かつ

下記式(1)及び(2)を満たす複層フィルム。

$$(A - B) / A < 0.80 \quad (1)$$

$$1.00 \times 10^{-2} < (b / y) / (a / x) < 2.00 \times 10^{-1} \quad (2)$$

式中、

A：230 において3時間加熱された前記複層フィルムをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量

a：ピークトップ分子量(A)におけるシグナル強度

B：230 において3時間加熱された前記複層フィルムをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、吸光光度検出器(測定波長280nm)で測定されるポリ

マー成分のピークトップ分子量

b : ピークトップ分子量 (B) におけるシグナル強度

x : 単分散のポリメタクリル酸メチルをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度

y : 前記単分散のポリメタクリル酸メチルをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、吸光光度検出器 (測定波長 220 nm) で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度

である。

【請求項 2】

下記式 (3) 及び (4) を満たす請求項 1 に記載の複層フィルム。 10

$$(A - C) / A < 0 . 8 0 \quad (3)$$

$$5 . 0 0 \times 1 0 ^ { - 3 } < (c / y) / (a / x) < 7 . 0 0 \times 1 0 ^ { - 2 } \quad (4)$$

式中、

A : 前記式 (1) と同じ

a、x、y : 前記式 (2) と同じ

C : 230 において 3 時間加熱された前記複層フィルムをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定したときの、吸光光度検出器 (測定波長 320 nm) で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量

c : ピークトップ分子量 (C) におけるシグナル強度

である。 20

【請求項 3】

ポリビニルアセタール (I) 及びポリビニルアセタール (II) がポリビニルブチラールである請求項 1 又は 2 に記載の複層フィルム。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複層フィルムからなる合わせガラス用中間膜。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラス。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複層フィルムの回収物を溶融混練してから製膜する単層フィルムの製造方法。 30

【請求項 7】

前記回収物、アセタール化度が 55 ~ 85 モル% でありビニルエステル単量体単位の含有量が 0.1 ~ 1.5 モル% であり粘度平均重合度が 1400 ~ 5000 であるポリビニルアセタール (III)、及び可塑剤を溶融混練してから製膜する請求項 6 に記載の単層フィルムの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複層フィルムの回収物、アセタール化度が 55 ~ 85 モル% でありビニルエステル単量体単位の含有量が 0.1 ~ 1.5 モル% であり粘度平均重合度が 1400 ~ 5000 であるポリビニルアセタール (III)、可塑剤、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、並びにアルカリ金属塩及び / 又はアルカリ土類金属塩を溶融混練してから製膜してなる層 (Y') の両外側に、 40

ポリビニルアセタール (I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を溶融混練してから製膜してなる層 (X) を配置する複層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱線遮蔽性及び遮音性を有する複層フィルムに関する。また、本発明は当該複層フィルムからなる合わせガラス用中間膜、及び当該中間膜を用いた合わせガラスに関 50

する。さらに、本発明は、前記複層フィルムの回収物を用いたフィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコール（以下「PVA」と略記する場合がある）とアルデヒド化合物を用いて、酸性条件下、水中にて、アセタール化反応することにより得られる。ポリビニルアセタールからなるフィルムは強靱であること、親水性のヒドロキシ基と疎水性のアセタール基を併せ持つユニークな構造であることなどから、様々な用途に用いられており、種々のポリビニルアセタールが提案されている。その中でも、PVAとホルムアルデヒドから製造されるポリビニルホルマール、PVAとアセトアルデヒドから製造される狭義のポリビニルアセタール、及びPVAとブチルアルデヒドから製造されるポリビニルブチラールは、商業的に重要な位置を占めている。

10

【0003】

特に、ポリビニルブチラールは、自動車や建築物の合わせガラス用の中間膜等として広く用いられており、商業的に特に重要な位置を占めている。

【0004】

一方で、ポリビニルアセタールは、加熱により着色しやすい；ポリビニルアセタールのフィルム中に異物（未溶解分）が生じやすいなどの問題を有していた。これらの問題を解決するために、種々の提案がなされている。

【0005】

特許文献1及び2には、高温高圧下にて特定の水酸化物イオン濃度でアセタール化することにより、ポリビニルアセタールの着色を抑制する方法が記載されている。また、特許文献3には、アセタール化反応して中和した後に還元剤を添加することにより、得られるポリビニルアセタールの着色を抑制する方法が記載されている。しかしながら、特許文献1～3に記載された方法により得られたポリビニルアセタールを用いて作製されたフィルム中に異物が生じやすかった。特許文献4には、アセタール化反応後の中和反応において、得られた樹脂粒子のスラリーの濃度を調整することにより、粗粒子の発生を抑制する方法が記載されている。また、特許文献5には、アセタール化反応に用いる、酸触媒と界面活性剤との関係を規定することにより粗粒子の発生を抑制する方法が記載されている。しかしながら、特許文献4及び5に記載された方法により得たポリビニルアセタールを用いて作製されたフィルム中には異物が生じやすかった。また、当該フィルムは加熱により着色し易かった。このようなことから、上述した問題が全て解決されたポリビニルアセタールが強く求められている。

20

30

【0006】

また、近年、合わせガラス用中間膜用途において、さまざまな高機能化製品の開発が行われている。例えば、合わせガラス用中間膜に高い遮音性能及び遮熱性能を付与する目的で、ポリビニルアセタール及び可塑剤の含有量比等異なる複数のポリビニルアセタール層が積層され、その中心層が熱線遮蔽粒子を含有する合わせガラス用中間膜が開示されている（例えば、特許文献6～9参照）。当該複層合わせガラス用中間膜においては、一般に、各層に含まれる可塑剤量が異なるようにするため、各層に平均残存水酸基量が異なるポリビニルアセタールが使用される。

40

【0007】

ところで、合わせガラス用中間膜は生産コストの観点から、一般に押出機を用いて製造される。そして、前記複層合わせガラス用中間膜は、共押出法により生産されるが。これらの方法で合わせガラス用中間膜を生産する場合、膜端部の端材（トリム）が一定量発生するほか、組成や厚さが不均一なため製品として使用することが難しいオフスペック品も得られる。

【0008】

単層合わせガラス用中間膜のトリムやオフスペック品をリサイクルする場合、加熱によって、得られるフィルムが着色する問題や、得られるフィルム中に異物（未溶解分）が発

50

生する問題があった。一方、各層で組成が異なる複層合わせガラス用中間膜のトリムやオフスペック品をリサイクルする際には、これらの問題に加えて、各成分が相溶しにくいいため、透明性が低下する問題もあった。特に前述した遮音性と遮熱性が付与された複層合わせガラス用中間膜をリサイクルする場合、各層を構成する平均残存水酸基量が異なるポリビニルアセタールを相溶させることが困難であった。そのため、得られる合わせガラス用中間膜は、透明性に劣る問題があった。加えて、当該中間膜をリサイクルする場合、中心層の熱線遮蔽粒子を再分散させることが困難であった。この点も透明性悪化を招く一因になっていた。

【0009】

昨今の省エネルギー化、資源の有効活用などの観点から、フィルム製造工程全体の収率向上が非常に重要な課題となっている。そのため、これまで困難であった熱線遮蔽粒子を含有する複層合わせガラス用中間膜などのリサイクルも求められており、上述した課題の解決が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2011-219670号公報

【特許文献2】特開2011-219671号公報

【特許文献3】特開平5-140211号公報

【特許文献4】特開平5-155915号公報

【特許文献5】特開2002-069126号公報

【特許文献6】特開2003-252657号公報

【特許文献7】WO2008-122608号公報

【特許文献8】特開2004-143008号公報

【特許文献9】WO2012-077689号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、十分な熱線遮蔽性と遮音性とを有し、加熱による着色が少なく、異物（未溶解分）が少ないうえに、リサイクル性にも優れた複層フィルムを提供することを目的とする。また、当該複層フィルムを中間膜として用いた合わせガラスを提供することを目的とする。さらに、前記複層フィルムの回収物を用いたフィルムの製造方法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】

【0012】

上記課題は、アセタール化度が55～80モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が0.1～1.5モル%であり粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタール(I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を含有する層(X)と、アセタール化度が70～85モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が5～15モル%であり粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタール(II)、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩、並びに可塑剤を含有する層(Y)とを有し、層(Y)の両外側に層(X)が配置され、かつ下記式(1)及び(2)を満たす複層フィルムを提供することによって解決される。

$$(A - B) / A < 0.80 \quad (1)$$

$$1.00 \times 10^{-2} < (b / y) / (a / x) < 2.00 \times 10^{-1} \quad (2)$$

【0013】

式中、

A：230 において3時間加熱された前記複層フィルムをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記することがある）測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量

10

20

30

40

50

a : ピークトップ分子量 (A) におけるシグナル強度
 B : 230 において3時間加熱された前記複層フィルムをGPC測定したときの、吸光度検出器 (測定波長 280 nm) で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量
 b : ピークトップ分子量 (B) におけるシグナル強度
 x : 単分散のポリメタクリル酸メチル (以下、ポリメタクリル酸メチルをPMMAと略記することがある) をGPC測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度
 y : 前記単分散のPMMAをGPC測定したときの、吸光度検出器 (測定波長 220 nm) で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度
 である。

10

【0014】

ただし、複層フィルム及びPMMAのGPC測定において、
 移動相 : 20 mmol / l トリフルオロ酢酸ナトリウム含有ヘキサフルオロイソプロパノール (以下、ヘキサフルオロイソプロパノールをHFIPと略記することがある。)
 試料濃度 : 1.00 mg / ml
 試料注入量 : 100 µl
 カラム温度 : 40
 流速 : 1.0 ml / 分
 である。

【0015】

前記複層フィルムが、下記式 (3) 及び (4) を満たすことが好適である。

$$(A - C) / A < 0.80 \quad (3)$$

$$5.00 \times 10^{-3} < (c / y) / (a / x) < 7.00 \times 10^{-2} \quad (4)$$

20

【0016】

式中、

A : 前記式 (1) と同じ

a、x、y : 前記式 (2) と同じ

C : 230 において3時間加熱された前記複層フィルムをGPC測定したときの、吸光度検出器 (測定波長 320 nm) で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量

c : ピークトップ分子量 (C) におけるシグナル強度

30

である。

【0017】

ポリビニルアセタール (I) 及びポリビニルアセタール (II) がポリビニルブチラール (以下、PVBと略記することがある) であることが好適である。

【0018】

前記複層フィルムからなる合わせガラス用中間膜が本発明の好適な実施態様である。当該合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラスも本発明の好適な実施態様である。

【0019】

前記複層フィルムの回収物を熔融混練してから製膜する単層フィルムの製造方法も本発明の好適な実施態様である。このとき、前記回収物、アセタール化度が55 ~ 85モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が0.1 ~ 1.5モル%であり粘度平均重合度が1400 ~ 5000であるポリビニルアセタール (III)、及び可塑剤を熔融混練してから製膜することがより好適である。

40

【0020】

前記複層フィルムの回収物、アセタール化度が55 ~ 85モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が0.1 ~ 1.5モル%であり粘度平均重合度が1400 ~ 5000であるポリビニルアセタール (III)、可塑剤、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、並びにアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を熔融混練してから製膜してなる層 (Y') の両外側に、ポリビニルアセタール (I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を熔融混練してから

50

製膜してなる層 (X) を配置する複層フィルムの製造方法も本発明の好適な実施態様である。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明の複層フィルムは、十分な熱線遮蔽性と吸音性とを有し、加熱による着色が少なく、異物 (未溶解分) が少ないうえに、リサイクル性にも優れている。したがって、当該複層フィルムは、合わせガラス用中間膜として有用である。さらに、当該複層フィルムの回収物を用いた製造方法によって得られるフィルムは、着色が少なく、なおかつ異物 (未溶解分) が少ないため優れた透明性を有する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

【図 1】本発明の複層フィルムにおいて、分子量と示差屈折率検出器 (R I) で測定された値との関係、及び分子量と吸光光度検出器 (U V) (測定波長 2 8 0 n m) で測定された吸光度との関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

本発明の複層フィルムは、アセタール化度が 5 5 ~ 8 0 モル % でありビニルエステル単量体単位の含有量が 0 . 1 ~ 1 . 5 モル % であり粘度平均重合度が 1 4 0 0 ~ 5 0 0 0 であるポリビニルアセタール (I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を含有する層 (X) と、アセタール化度が 7 0 ~ 8 5 モル % でありビニルエステル単量体単位の含有量が 5 ~ 1 5 モル % であり粘度平均重合度が 1 4 0 0 ~ 5 0 0 0 であるポリビニルアセタール (II)、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及び / 又はアルカリ土類金属塩、並びに可塑剤を含有する層 (Y) とを有し、層 (Y) の両外側に層 (X) が配置され、かつ下記式 (1) 及び (2) を満たすものである。

$$(A - B) / A < 0 . 8 0 \quad (1)$$

$$1 . 0 0 \times 1 0 ^ { - 2 } < (b / y) / (a / x) < 2 . 0 0 \times 1 0 ^ { - 1 } \quad (2)$$

【 0 0 2 4 】

式中、

A : 2 3 0 において 3 時間加熱された前記複層フィルムを G P C 測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量

a : ピークトップ分子量 (A) におけるシグナル強度

B : 2 3 0 において 3 時間加熱された前記複層フィルムを G P C 測定したときの、吸光光度検出器 (測定波長 2 8 0 n m) で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量

b : ピークトップ分子量 (B) におけるシグナル強度

x : 単分散の P M M A を G P C 測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度

y : 前記単分散の P M M A を G P C 測定したときの、吸光光度検出器 (測定波長 2 2 0 n m) で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度

である。

【 0 0 2 5 】

ただし、複層フィルム及び P M M A の G P C 測定において、

移動相 : 2 0 m m o l / l トリフルオロ酢酸ナトリウム含有 H F I P

試料濃度 : 1 . 0 0 m g / m l

試料注入量 : 1 0 0 μ l

カラム温度 : 4 0

流速 : 1 . 0 m l / 分

である。

【 0 0 2 6 】

本発明における G P C 測定では、示差屈折率検出器及び吸光光度検出器を有し、これらの検出器による測定を同時に行うことができる G P C 装置を使用する。吸光光度検出器の

10

20

30

40

50

検出部のセルは、セル長（光路長）が10mmのものが好ましい。吸光光度検出器は、特定波長の紫外光の吸収を測定するものでもよいし、特定範囲の波長の紫外光の吸収を分光測定するものでもよい。測定に供された複層フィルムは、GPCカラムによって各分子量成分に分離される。示差屈折率検出器によるシグナル強度は、概ねフィルム成分の濃度（ g/l ）に比例する。一方、吸光光度検出器により検出される成分は、所定の波長を吸収する構造を有するもののみである。前記GPC測定により、フィルムの各分子量成分ごとの、濃度および所定の波長における吸光度を測定することができる。

【0027】

前記GPC測定において測定される複層フィルム及びPMMAの溶解に用いる溶媒及び移動相として、20mmol/lの濃度のトリフルオロ酢酸ナトリウム含有HFIPを用いる。HFIPは、本発明の複層フィルム及びPMMAを溶解させることができる。また、トリフルオロ酢酸ナトリウムを添加することにより、カラム充填剤へのフィルム成分やPMMAの吸着が防止される。前記GPC測定における流速やカラム温度は使用するカラムの種類等によって適宜調整する。前記GPC測定における流速は通常1.0ml/分であり、カラム温度は通常40である。

10

【0028】

前記GPC測定において使用されるGPCカラムは、本発明の複層フィルム中の成分を分子量ごとに分離できるものであれば特に限定されない。具体的には、昭和電工株式会社製「GPC HFIP-806M」等が好適に用いられる。

【0029】

本発明において、標準PMMAとは、単分散のPMMAである。標準PMMAとして、通常、GPC測定による分子量測定の検量線作成用の標品として使用される単分散のPMMAを使用できる。分子量の異なる数種類の標準PMMAを測定し、GPC溶出容量と標準PMMAの分子量から検量線を作成する。本発明においては、示差屈折率検出器による測定には当該検出器を用いて作成した検量線を使用し、吸光光度検出器による測定には当該検出器（測定波長220nm）を用いて作成した検量線を使用する。これらの検量線を用いてGPC溶出容量から分子量に換算し、ピークトップ分子量（A）及びピークトップ分子量（B）を求める。

20

【0030】

前記GPC測定の前に、複層フィルムを230において3時間加熱する。本発明においては、以下の方法で複層フィルムを加熱する。複層フィルムを圧力2MPa、230にて、3時間熱プレスすることにより加熱を行う。これにより、加熱処理後の試料の色相の差異を吸光度（すなわち、吸光光度検出器で検出されるシグナル強度）の差異に明確に反映させる。加熱に供するフィルムの厚みは、600~800 μm であり、通常の合わせガラス中間膜の厚みである概ね760 μm であることが好ましい。

30

【0031】

加熱された複層フィルムを前述した溶媒（トリフルオロ酢酸ナトリウム含有HFIP）に溶解させて測定試料を得る。測定試料の濃度は1.00mg/mlとし、注入量は100 μl とする。但し、複層フィルム中のポリビニルアセタール（I）又はポリビニルアセタール（II）の粘度平均重合度が2400を超える場合、排除体積が増大するため、測定試料の濃度が1.00mg/mlでは再現性良く測定できない場合がある。その場合には、適宜希釈した試料（注入量100 μl ）を用いる。吸光光度検出器及び示差屈折率検出器で検出されるシグナル強度は試料の濃度に比例する。したがって、希釈した試料の濃度と実測された各シグナル強度を用いて、測定試料の濃度が1.00mg/mlの場合の各シグナル強度に換算する。

40

【0032】

図1は、本発明の複層フィルムをGPC測定して得られた、分子量と示差屈折率検出器で測定されたシグナル強度との関係、及び分子量と吸光光度検出器（測定波長280nm）で測定されたシグナル強度（吸光度）との関係を示したグラフである。図1を用いて本発明におけるGPC測定についてさらに説明する。図1において、「RI」で示されるク

50

ロマトグラムは、溶出容量から換算したフィルム成分の分子量（横軸）に対して、示差屈折率検出器で測定されたシグナル強度をプロットしたものである。当該クロマトグラム中の分子量10万付近に見られるピークがポリマー成分のピークである。本発明において、このようなポリマー成分のピークの位置における分子量をポリマー成分のピークトップ分子量（A）とし、ピークトップ分子量（A）におけるシグナル強度をシグナル強度（a）とする。本発明のフィルムは、粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタールを含有するため、通常、ポリマー成分のピークトップ分子量（A）は3500を超える。なお、図1において、分子量1500付近に見られるピークはフィルムに含有される可塑剤のピークである。クロマトグラム中にピークトップ分子量が3500を超えるピークが複数存在する場合には、ピーク高さが最も高いピークの位置における分子量をピークトップ分子量（A）とする。

10

【0033】

図1において、「UV」で示されるクロマトグラムは、溶出容量から換算したフィルム成分の分子量（横軸）に対して、吸光光度検出器（測定波長280nm）で測定されたシグナル強度（吸光度）をプロットしたものである。当該クロマトグラム中の分子量5万付近に見られるピークがポリマー成分のピークである。本発明において、このようなポリマー成分のピークの位置における分子量をポリマー成分のピークトップ分子量（B）とし、ピークトップ分子量（B）におけるシグナル強度（吸光度）をシグナル強度（b）とする。本発明の複層フィルムは、粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタール（I）及びポリビニルアセタール（II）を含有するため、通常、ポリマー成分のピークトップ分子量（B）は3500を超える。クロマトグラム中にピークトップ分子量が3500を超えるピークが複数存在する場合には、ピーク高さが最も高いピークの位置における分子量をピークトップ分子量（B）とする。

20

【0034】

本発明の複層フィルムは、上述した方法によりGPC測定されたときの、示差屈折率検出器で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量（A）と、吸光光度検出器（測定波長280nm）で測定されるポリマー成分のピークトップ分子量（B）が下記式（1）を満たす。

$$(A - B) / A < 0.80 \quad (1)$$

【0035】

ピークトップ分子量（A）は、複層フィルム中のポリマー成分の分子量の指標となる値である。一方、ピークトップ分子量（B）は、ポリマー成分中に存在する、280nmに吸収を有する成分に由来する。通常、ピークトップ分子量（B）よりもピークトップ分子量（A）のほうが大きいため、(A - B) / Aは正の値になる。ピークトップ分子量（B）が大きくなれば、(A - B) / Aは小さくなり、ピークトップ分子量（B）が小さくなれば、(A - B) / Aは大きくなる。すなわち、(A - B) / Aが大きい場合には、ポリマー成分中の低分子量成分に波長280nmの紫外線を吸収する成分が多いことを意味する。

30

【0036】

(A - B) / Aが0.80以上の場合、上述の通り、低分子量成分に波長280nmの紫外線を吸収する成分が多くなる。この場合には、得られる複層フィルム中の異物（未溶解分）が増加する。そのため、当該複層フィルムの回収物（トリム、オフスペック品等）を用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）も増加し、当該フィルムの透明性が低下する。(A - B) / Aは、好ましくは0.75未満であり、より好ましくは0.70未満である。

40

【0037】

本発明の複層フィルムは下記式（2）を満たす。

$$1.00 \times 10^{-2} < (b / y) / (a / x) < 2.00 \times 10^{-1} \quad (2)$$

【0038】

式（2）中、aは、前記GPC測定における、ピークトップ分子量（A）における示差

50

屈折率検出器で測定されるシグナル強度である。bは、ピークトップ分子量(B)における吸光光度検出器(測定波長280nm)で測定されるシグナル強度(吸光度)である。

【0039】

式(2)中、xは、単分散のPMMAをGPC測定したときの、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度である。yは、前記単分散のPMMAをGPC測定したときの、吸光光度検出器で(測定波長220nm)で測定されるピークトップ分子量におけるシグナル強度(吸光度)である。単分散のPMMAのGPC測定は、加熱された複層フィルムの代わりに単分散のPMMAを用いること及び吸光光度検出器の測定波長を220nmに変更すること以外は、前述した複層フィルムのGPC測定と同様に行う。シグナル強度(x)は、シグナル強度(a)と同様にして求められる。シグナル強度(y)は、シグナル強度(b)と同様にして求められる。x及びyを求める際に使用する単分散のPMMAとして、重量平均分子量約85000であるPMMAが好ましい。

10

【0040】

$(b/y)/(a/x)$ は、複層フィルムのポリマー成分中の、波長280nmの紫外光を吸収する構造を有する成分の含有量の指標となる。この値が大きい場合は、当該含有量が多いことを意味する。上述したとおり、示差屈折率検出器によるシグナル強度は概ねフィルム成分の濃度(g/l)に比例する。一方、吸光光度検出器により検出されるものは、測定波長である280nmに吸収を有する成分のみであり、吸光光度検出器によるシグナル強度(吸光度)は、280nmに吸収を有する成分の濃度に比例する。通常、示差屈折率検出器のシグナル強度は「ミリボルト」、吸光光度検出器のシグナル強度(吸光度)は「アブソーバンスユニット(A.U.)」で表示される。

20

【0041】

但し、示差屈折率検出器により測定されるシグナル強度(a)及び吸光光度検出器により得られるシグナル強度(b)は、GPC装置の機種や測定条件によって異なるため、両者の比を単純に比較することは難しい。それに対して、本発明では、以下に説明するとおり、示差屈折率検出器により得られるシグナル強度と、吸光光度検出器により得られるシグナル強度の比を、GPC装置の機種や測定条件による差がなく求められる。

【0042】

本発明では、示差屈折率検出器による単分散のPMMAのシグナル強度(x)に対する示差屈折率検出器による複層フィルムのシグナル強度(a)の比(a/x)と、吸光光度検出器による単分散のPMMAのシグナル強度(y)に対する吸光光度検出器による複層フィルムのシグナル強度(b)の比(b/y)とをそれぞれ求める。そして、両者の比 $(b/y)/(a/x)$ を求め、これを波長280nmの紫外光を吸収する構造を有する成分の含有量の指標とする。このように、単分散のPMMAのシグナル強度を基準に用いることで、装置の機種や測定条件に関わらず、同じ指標により評価できる。

30

【0043】

本発明の複層フィルムは、下記式(2')を満たすことが好ましく、下記式(2'')を満たすことがより好ましい。

$$1.50 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 1.50 \times 10^{-1} \quad (2')$$

$$2.00 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 1.00 \times 10^{-1} \quad (2'')$$

40

【0044】

$(b/y)/(a/x)$ が 1.00×10^{-2} 以下である場合、上述の通り、複層フィルムのポリマー成分中に波長280nmの紫外光を吸収する成分が少ない。そのため、複層フィルム中の異物(未溶解分)が増加する。そのため、当該複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルム中の異物(未溶解分)も増加し、当該フィルムの透明性が低下する。逆に、 $(b/y)/(a/x)$ が 2.00×10^{-1} 以上である場合、フィルムのポリマー成分中に波長280nmの紫外光を吸収する成分が多い。そのため、得られる複層フィルムが加熱により着色する。また、当該複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルムが着色する。

50

【 0 0 4 5 】

本発明の複層フィルムにおける、着色の抑制および異物（未溶解分）の低減のバランスに優れる観点からは、前記GPC測定における、示差屈折率検出器で測定されるピークトップ分子量（A）と、吸光光度検出器（測定波長320nm）で測定されるピークトップ分子量（C）が下記式（3）

$$(A - C) / A < 0.80 \quad (3)$$

を満たすことが好ましい。

【 0 0 4 6 】

ピークトップ分子量（C）は、吸光光度検出器における測定波長が320nmであること以外はピークトップ分子量（B）と同様にして測定される。ピークトップ分子量（C）は、複層フィルム中のポリマー成分中に存在する、320nmに吸収を有する成分に由来する。通常、ピークトップ分子量（C）よりもピークトップ分子量（A）のほうが大きいいため、(A - C) / Aは正の値になる。ピークトップ分子量（C）が大きくなれば、(A - C) / Aは小さくなり、ピークトップ分子量（C）が小さくなれば、(A - C) / Aは大きくなる。すなわち、(A - C) / Aが大きい場合には、ポリマー成分中の低分子量成分に320nm波長の紫外線を吸収する成分が多いことを意味する。

【 0 0 4 7 】

(A - C) / Aが0.80以上の場合、上述の通り、低分子量成分に波長320nmの紫外線を吸収する成分が多くなる。この場合には、得られる複層フィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。当該異物（未溶解分）が増加した場合、複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）も増加し、当該フィルムの透明性が低下するおそれがある。(A - C) / Aは、より好ましくは0.75未満であり、さらに好ましくは0.70未満である。

【 0 0 4 8 】

本発明の複層フィルムは、下記式（4）を満たすことが好ましい。

$$5.00 \times 10^{-3} < (c / y) / (a / x) < 7.00 \times 10^{-2} \quad (4)$$

【 0 0 4 9 】

式（4）中、a、x及びyは、上記式（2）と同じである。cは、ピークトップ分子量（C）における吸光光度検出器（測定波長320nm）で測定されるシグナル強度（吸光度）である。

【 0 0 5 0 】

ここで、(c / y) / (a / x)は、複層フィルムのポリマー成分中の、波長320nmの紫外光を吸収する構造を有する成分の含有量の指標となる。この値が大きい場合は、当該含有量が多いことを意味する。そして、吸光光度検出器における測定波長が320nmであること以外は、上述の(b / y) / (a / x)と同様にして求められる。

【 0 0 5 1 】

本発明フィルムは、下記式（4'）を満たすことがより好ましく、下記式（4''）を満たすことがさらに好ましい。

$$7.00 \times 10^{-3} < (c / y) / (a / x) < 6.00 \times 10^{-2} \quad (4')$$

$$1.00 \times 10^{-2} < (c / y) / (a / x) < 5.00 \times 10^{-2} \quad (4'')$$

【 0 0 5 2 】

(c / y) / (a / x)が 5.00×10^{-3} 以下である場合、上述の通り、複層フィルムのポリマー成分中に波長320nmの紫外光を吸収する成分が少ない。そのため、複層フィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。当該異物（未溶解分）が増加した場合、複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルム中の異物（未溶解分）も増加し、当該フィルムの透明性が低下するおそれがある。逆に、(c / y) / (a / x)が 7.00×10^{-2} 以上である場合、フィルムのポリマー成分中に波長320nmの紫外光を吸収する成分が多い。そのため、得られる複層フィルムが加熱により着色し易くなるおそれがある。また、当該複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルムが着色し易くなるおそれがある。

【 0 0 5 3 】

本発明において、ポリビニルアセタールの粘度平均重合度は、J I S - K 6 7 2 6 に準じて測定される原料のP V Aの粘度平均重合度で表される。すなわち、P V Aをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30 の水中で測定した極限粘度[]から次式により求めることができる。P V Aの粘度平均重合度と、それをアセタール化して得られるポリビニルアセタールの粘度平均重合度とは、実質的に同じである。

$$P = ([] \times 10000 / 8.29)^{(1 / 0.62)}$$

【 0 0 5 4 】

ポリビニルアセタール(I)及びポリビニルアセタール(II)の粘度平均重合度は1400~5000であり、1500~3500が好ましい。粘度平均重合度が1400に満たない場合には、複層フィルムの強度が不足する。逆に、重合度が5000を超える場合には溶解粘度が高くなりすぎて製膜が困難になる。

10

【 0 0 5 5 】

本発明において用いられるポリビニルアセタール(I)のアセタール化度は55~80モル%である。アセタール化度が55モル%未満である場合、可塑剤などとの相溶性が低下する。また、複層フィルム中の異物(未溶解分)が増加する。また、当該複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルム中の異物(未溶解分)も増加し、当該フィルムの透明性が低下する。ポリビニルアセタール(I)のアセタール化度は、好ましくは60モル%以上であり、より好ましくは65モル%以上である。一方、アセタール化度が80モル%を超える場合には、着色しやすくなる場合がある。ポリビニルアセタール(I)のアセ

20

【 0 0 5 6 】

本発明において用いられるポリビニルアセタール(II)のアセタール化度は70~85モル%である。アセタール化度が85モル%を超える場合には、アセタール化反応の効率が著しく低下する。また、複層フィルムが加熱により着色する。さらに、当該複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルムも着色する。ポリビニルアセタール(II)のアセタール化度は好ましくは80モル%以下である。一方、アセタール化度が70モル%未満である場合、フィルム中の異物(未溶解分)が増加する場合がある。

【 0 0 5 7 】

得られる複層フィルムの耐着色性と異物(未溶解分)量とのバランスに優れる点からは、ポリビニルアセタール(I)のアセタール化度とポリビニルアセタール(II)のアセタール化度の差(II-I)が2モル%以上であることが好ましく、4モル%以上であることがより好ましい。

30

【 0 0 5 8 】

なお、本発明においてアセタール化度はポリビニルアセタールを構成する全単量体単位に対する、アセタール化されたビニルアルコール単量体単位の割合を表す。原料のP V A中のビニルアルコール単量体単位のうち、アセタール化されなかったものは、得られるポリビニルアセタール中において、ビニルアルコール単量体単位として残存する。

【 0 0 5 9 】

本発明において用いられるポリビニルアセタール(I)のビニルエステル単量体単位の含有量は0.1~1.5モル%である。ビニルエステル単量体単位の含有量が0.1モル%に満たない場合、ポリビニルアセタールを安定に製造することができず、製膜できない。ビニルエステル単量体単位の含有量は、好ましくは0.3モル%以上であり、より好ましくは0.5モル%以上であり、さらに好ましくは0.7モル%以上である。一方、ビニルエステル単量体単位の含有量は、好ましくは1.2モル%以下である。

40

【 0 0 6 0 】

本発明において用いられるポリビニルアセタール(II)のビニルエステル単量体単位の含有量は5~15モル%である。ビニルエステル単量体単位の含有量はビニルエステル単量体単位の含有量が15モル%を超える場合には、得られる複層フィルムが加熱により着色する。さらに、当該複層フィルムの回収物を用いて製造されるフィルムも着色する。ポ

50

リビニルアセタール(II)のビニルエステル単量体単位の含有量は、好ましくは13モル%以下であり、より好ましくは10モル%以下である。一方、ビニルエステル単量体単位の含有量は、好ましくは6モル%以上であり、より好ましくは7モル%以上である。ポリビニルアセタール(II)のビニルエステル単量体単位の含有量が上記範囲であることにより、層(Y)が軟質層となり、本発明の複層フィルムは、実用的な力学的強度を維持したまま、優れた遮音性能を有する。

【0061】

本発明において用いられるポリビニルアセタール(I)のビニルアルコール単量体単位の含有量が18.5~44.9モル%であることが好ましい。本発明において用いられるポリビニルアセタール(II)のビニルアルコール単量体単位の含有量が5~25モル%であることが好ましい。

10

【0062】

また、本発明において、ポリビニルアセタール(I)のビニルアルコール単量体単位の含有量(モル%)が、ポリビニルアセタール(II)のビニルアルコール単量体単位の含有量(モル%)よりも、多いことが好ましい。層(X)及び層(Y)のビニルアルコール単量体単位の含有量に差異を設けることにより、層(Y)に対する界面活性剤の親和性が層(X)に対する親和性よりも高くなる結果、界面活性剤のブリードアウトを効果的に抑制することができる。ポリビニルアセタール(I)のビニルアルコール単量体単位の含有量とポリビニルアセタール(II)のビニルアルコール単量体単位の含有量との差(I-II)が5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましい。一方、前記差(I-II)が30モル%以下であることが好ましい。

20

【0063】

本発明において用いられるポリビニルアセタール(I)及びポリビニルアセタール(II)中の、アセタール化された単量体単位、ビニルエステル単量体単位及びビニルアルコール単量体単位以外の単量体単位の含有量は、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5モル%以下である。

【0064】

本発明において用いられるポリビニルアセタール(I)及びポリビニルアセタール(II)は、通常、PVAをアセタール化することにより製造する。

【0065】

ポリビニルアセタールの製造に用いられる原料PVAのけん化度は80~99.9モル%が好ましく、より好ましくは82~99.7モル%であり、更に好ましくは85~99.5モル%であり、特に好ましくは87~99.3モル%である。原料PVAのけん化度が80モル%に満たない場合、得られる複層フィルム中の異物(未溶解分)が増加するおそれや、得られる複層フィルムが加熱により着色し易くなるおそれがある。一方、けん化度が99.9モル%を超える場合、PVAを安定に製造することができない場合がある。PVAのけん化度はJIS-K6726に準じて測定される。

30

【0066】

原料PVAは、カルボン酸のアルカリ金属塩を含有しても良く、その含有量はアルカリ金属の質量換算で0.50質量%以下が好ましく、0.37質量%以下がより好ましく、0.28質量%以下が更に好ましく、0.23質量%以下が特に好ましい。原料PVA中のカルボン酸のアルカリ金属塩の含有量が0.50質量%を超える場合、得られる複層フィルムが着色しやすくなるおそれがある。カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量(アルカリ金属の質量換算)は、PVAを白金ルツボにて灰化したのち、得られた灰分をICP発光分析により測定して得たアルカリ金属イオン量から求めることができる。

40

【0067】

原料PVAの製造に用いられるビニルエステルモノマーとしては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサティック酸ビニル等が挙げられ、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

50

【 0 0 6 8 】

また、原料PVAは、ビニルエステルモノマーを2-メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で重合させ、得られるポリビニルエステルをけん化することによっても製造することもできる。この方法により、チオール化合物に由来する官能基が末端に導入されたPVAが得られる。

【 0 0 6 9 】

ビニルエステル単量体を重合する方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その方法の中でも、無溶媒で行う塊状重合法またはアルコールなどの溶媒を用いて行う溶液重合法が通常採用される。本発明の効果を高める点では、低級アルコールと共に重合する溶液重合法が好ましい。低級アルコールとしては、特に限定はされないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなど炭素数3以下のアルコールが好ましく、通常、メタノールが用いられる。塊状重合法や溶液重合法で重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式および連続式のいずれの方式にても実施可能である。重合反応に使用される開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-バレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネート、パーオキシジカーボネートなどの有機過氧化物系開始剤など本発明の効果を損なわない範囲で公知の開始剤が挙げられる。中でも、60 での半減期が10~110分の有機過氧化物系開始剤が好ましく、特にパーオキシジカーボネートを用いることが好ましい。重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5 ~ 200 の範囲が適当である。

【 0 0 7 0 】

ビニルエステル単量体をラジカル重合させる際には、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、必要に応じて、共重合可能な単量体を共重合させることができる。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の-オレフィン；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸またはその誘導体；アクリル酸またはその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸またはその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル類；アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有-オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等のカチオン基を有する単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラ

ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリエトキシシラン等のシリル基を有する単量体などが挙げられる。これらのビニルエステル単量体と共重合可能な単量体の使用量は、その使用される目的および用途等によっても異なるが、通常、共重合に用いられる全ての単量体を基準にした割合で20モル%以下、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。

【0071】

上述の方法により得られたポリビニルエステルをアルコール溶媒中でけん化することによりPVAが得られる。

10

【0072】

ポリビニルエステルのけん化反応の触媒としては通常アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。アルカリ性物質の使用量は、ポリビニルエステルのビニルエステル単量体単位を基準にしたモル比で0.002~0.2の範囲内であることが好ましく、0.004~0.1の範囲内であることが特に好ましい。けん化触媒は、けん化反応の初期に一括して添加しても良いし、けん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で添加しても良い。

【0073】

けん化反応に用いることができる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく用いられる。その使用にあたり、メタノールの含水率が好ましくは0.001~1重量%、より好ましくは0.003~0.9重量%、特に好ましくは0.005~0.8重量%に調整される。

20

【0074】

けん化反応は、好ましくは5~80℃、より好ましくは20~70℃の温度で行われる。けん化反応に必要なとされる時間は、好ましくは5分間~10時間、より好ましくは10分間~5時間である。けん化反応は、バッチ法および連続法のいずれの方式によっても実施可能である。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存するけん化触媒を中和しても良い。使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、および酢酸メチルなどのエステル化合物などが挙げられる。

30

【0075】

けん化反応時に添加したアルカリ金属を含有するアルカリ性物質は、通常、けん化反応の進行により生じる酢酸メチルなどのエステルにより中和されるか、酢酸などのカルボン酸添加などにより中和される。このとき、酢酸ナトリウムなどのカルボン酸のアルカリ金属塩が生じる。上述したとおり、原料のPVAはカルボン酸のアルカリ金属塩を所定量含有することが好ましい。

【0076】

このようなPVAを得るために、けん化後にPVAをメタノールなどの低級アルコールを含む洗浄液で洗浄しても良い。前記洗浄液は、低級アルコール100質量部に対して20質量部以下の水を含んでいてもよい。また、前記洗浄液は、けん化工程において生成する酢酸メチルなどのエステルを含んでいてもよい。このときの、エステルの含有量としては、特に制限はないが、低級アルコール100質量部に対して、1000質量部以下が好ましい。洗浄に用いる洗浄液の添加量としては、けん化により得られる、アルコールによってPVAが膨潤したゲル100質量部に対して、100質量部~10000質量部が好ましく、150質量部~5000質量部がより好ましく、200質量部~1000質量部が更に好ましい。洗浄液の添加量が100質量部に満たない場合には、カルボン酸のアルカリ金属塩量が上記範囲を超えるおそれがある。一方、洗浄液の添加量が10000質量部を超える場合には、添加量を増やすことによる洗浄効果の改善が見込めない。洗浄の方法としては、特に限定はないが、例えば、槽内にPVA(膨潤したゲル)と洗浄液とを加

40

50

え、5～100 で、5分～180分程度、攪拌あるいは静置し脱液する工程を、カルボン酸のアルカリ金属塩の含有量が上記範囲になるまで繰り返すバッチ方式が挙げられる。また、おおよそバッチ方式と同温度、同時間で、塔頂からPVAを連続的に添加するとともに、塔底より洗浄液を連続的に添加し、両者を接触交流させる連続方式も挙げられる。

【0077】

原料PVAに含有されるカルボン酸のアルカリ金属塩としては、上述したけん化工程で使用するアルカリ触媒、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチレートなどをカルボン酸で中和して得られるもの、また、重合工程で使用する酢酸ビニルなどの原料ビニルエステル単量体の加水分解を抑制する目的で添加されるカルボン酸が、けん化工程で中和されて得られるもの、ラジカル重合を停止させるために添加する禁止剤として共役二重結合を有するカルボン酸を用いた場合に、当該カルボン酸がけん化工程で中和されて得られるもの、あるいは意図的に添加されたものなどが含まれる。具体例としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、グリセリン酸ナトリウム、グリセリン酸カリウム、リンゴ酸ナトリウム、リンゴ酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、乳酸ナトリウム、乳酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、マロン酸ナトリウム、マロン酸カリウム、コハク酸ナトリウム、コハク酸カリウム、マレイン酸ナトリウム、マレイン酸カリウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、グルタル酸ナトリウム、グルタル酸カリウム、アビエチン酸ナトリウム、アビエチン酸カリウム、ソルビン酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、2,4,6-オクタトリエン-1-カルボン酸ナトリウム、2,4,6-オクタトリエン-1-カルボン酸カリウム、エレオステアリン酸ナトリウム、エレオステアリン酸カリウム、2,4,6,8-デカテトラエン-1-カルボン酸ナトリウム、2,4,6,8-デカテトラエン-1-カルボン酸カリウム、レチノイン酸ナトリウム、レチノイン酸カリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0078】

こうして得られたPVAをアセタール化してフィルムの製造に用いられるポリビニルアセタールを製造する。アセタール化の方法は特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。80～100 に加熱してPVAを水に溶解させた後、10～60分かけて徐々に冷却することにより、PVAの3～40質量%水溶液を得る。温度が-10～30まで低下したところで、前記水溶液にアルデヒドおよび酸触媒を添加し、温度を一定に保ちながら、30～300分間アセタール化反応を行う。その際、一定のアセタール化度に達したポリビニルアセタールが析出する。その後反応液を30～300分かけて25～80まで昇温し、その温度を10分～25時間保持する（この温度を追い込み時反応温度とする）。次に反応溶液に、必要に応じてアルカリなどの中和剤を添加して酸触媒を中和し、水洗、乾燥することにより、ポリビニルアセタールが得られる。

【0079】

一般的に、このような反応や処理の工程においてポリビニルアセタールからなる凝集粒子が生じ、粗粒子を形成しやすい。このような粗粒子が生じた場合には、バッチ間のばらつきの原因になるおそれがある。それに対して、後述する所定の方法を用いて製造したPVAを原料とした場合、従来品より粗粒子の生成が抑制され、その結果、得られるポリビニルアセタールを熔融製膜した際に、異物（未溶解分）が低減されたフィルムを得ることができる。

【0080】

アセタール化反応に用いる酸触媒としては特に限定されず、有機酸および無機酸のいずれでも使用可能であり、例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、硫酸、塩酸等が挙げられる。これらの中でも塩酸、硫酸、硝酸が好ましく用いられる。また一般には、硝酸を用いた場合は、アセタール化反応の反応速度が速くなり、生産性の向上が望める一方、得られるポリビニルアセタールの粒子が粗大になりやすく、バッチ間のばらつきが大きくなる傾向があるが、本発明のPVAを原料とした場合、粗粒子の生成が抑制され、結果

として、得られたポリビニルアセタールを溶融製膜した際に、異物（未溶解分）が低減されたフィルムを得ることができる。

【0081】

ポリビニルアセタールのアセタール化反応に用いられるアルデヒドは特に限定されないが、従来公知の炭素数1～8のアルデヒドが好ましく、炭素数4～6のアルデヒドがより好ましく、n-ブチルアルデヒドが特に好ましい。本発明においては、アルデヒドを2種類以上併用して得られるポリビニルアセタールを使用することもできる。

【0082】

本発明において、複層フィルムのGPC測定により求められる各値がそれぞれ上述した範囲に入るように調整する方法としては、1)ポリビニルアセタールに酸化防止剤を添加して製膜する方法、2)所定の方法を用いて製造したPVAをポリビニルアセタール(I)及びポリビニルアセタール(II)の原料として用いる方法が挙げられる。これらの方法を適宜組み合わせてもよい。

【0083】

上記1)の方法で用いられる酸化防止剤は、特に限定されないが、例えばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【0084】

フェノール系酸化防止剤の例としては、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジt-アミル-6-(1-(3,5-ジt-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどのアクリレート系化合物；2,6-ジt-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジt-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-)ジt-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3,9-ビス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジt-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジt-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、トリエチレングリコールビス(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)などのアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジt-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-t-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジt-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物などがある。

【0085】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジt-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3,5-ジt-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-

10

20

30

40

50

ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - デシロキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物；4, 4' - ブチリデン - ビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル - ジトリデシルホスファイト)、4, 4' - イソプロピリデン - ビス(フェニル - ジアルキル(C12 ~ C15)ホスファイト)、4, 4' - イソプロピリデン - ビス(ジフェニルモノアルキル(C12 ~ C15)ホスファイト)、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ジトリデシルホスファイト - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン、テトラキス(2, 4 - ジt - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンホスファイトなどのジホスファイト系化合物などがある。中でもモノホスファイト系化合物が好ましい。

【0086】

硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3' - チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス - (- ラウリル - チオプロピオネート)、3, 9 - ビス(2 - ドデシルチオエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどがある。

【0087】

これらの酸化防止剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。酸化防止剤の配合量は、特に制限はないが、ポリビニルアセタール100質量部に対して0.001 ~ 5質量部、好ましくは0.01 ~ 1質量部の範囲である。酸化防止剤の量が0.001質量部未満である場合には十分な効果が発現しないことがあり、また5質量部を超える場合、配合量を増やすことによる効果の向上が望めない。

【0088】

上記2)の方法に用いられるPVAの製造方法として、下記A) ~ H)が挙げられる。

【0089】

A) 原料ビニルエステルモノマーに含まれるラジカル重合禁止剤を予め取り除いたビニルエステルモノマーを重合に用いる。

【0090】

B) 原料ビニルエステルモノマー中に含まれる不純物の合計含有量が、好ましくは1 ~ 1200ppm、より好ましくは3 ~ 1100ppm、さらに好ましくは5 ~ 1000ppmであるビニルエステルモノマーをラジカル重合に用いる。不純物としては、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレインなどのアルデヒド；同アルデヒドが溶媒のアルコールによりアセタール化したアセトアルデヒドジメチルアセタール、クロトンアルデヒドジメチルアセタール、アクロレインジメチルアセタールなどのアセタール；アセトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステルなどが挙げられる。

【0091】

C) アルコール溶媒中にて原料ビニルエステルモノマーをラジカル重合し、未反応モノマーを回収再利用する一連の工程にて、アルコールや微量の水分によるモノマーの加水分解や加水分解を抑制するために、有機酸、具体的にはグリコール酸、グリセリン酸、リンゴ酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸；マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、シュウ酸、グルタル酸などの多価カルボン酸などを添加し、分解により生じるアセトアルデヒドなどのアルデヒドの生成を極力抑制する。有機酸の添加量としては、原料ビニルエステルモノマーに対して、好ましくは1 ~ 500ppm、より好ましくは3 ~ 300ppm、さらに好ましくは5 ~ 100ppmである。

【0092】

D) 重合に用いる溶媒として、不純物の合計含有量が、好ましくは1 ~ 1200ppm、より好ましくは3 ~ 1100ppm、さらに好ましくは5 ~ 1000ppmであるものを用いる。溶媒中に含まれる不純物としては、原料ビニルエステルモノマー中に含まれる不純物として上述したものが挙げられる。

【0093】

10

20

30

40

50

E) ビニルエステルモノマーをラジカル重合する際に、ビニルエステルモノマーに対する溶媒の比を高める。

【0094】

F) ビニルエステルモノマーをラジカル重合する際に使用するラジカル重合開始剤として、有機過酸化物を用いる。有機過酸化物としては、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどが挙げられ、特に、60 での半減期が10~110分のパーオキシジカーボネートを用いることが好ましい。

10

【0095】

G) ビニルエステルモノマーのラジカル重合後に、重合を抑制するために禁止剤を添加する場合、残存する未分解のラジカル重合開始剤に対して5モル当量以下の禁止剤を添加する。禁止剤の種類としては、分子量が1000以下の共役二重結合を有する化合物であって、ラジカルを安定化させて重合反応を阻害する化合物が挙げられる。具体的には、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-*t*-ブチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ペンタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ペンタジエン、3-エチル-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1-メトキシ-1,3-ブタジエン、2-メトキシ-1,3-ブタジエン、1-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-ニトロ-1,3-ブタジエン、クロロプレン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、1-プロモ-1,3-ブタジエン、2-プロモ-1,3-ブタジエン、フルベン、トロポン、オシメン、フェランドレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アピエチン酸等の炭素-炭素二重結合2個の共役構造よりなる共役ジエン；1,3,5-ヘキサトリエン、2,4,6-オクタトリエン-1-カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素-炭素二重結合3個の共役構造よりなる共役トリエン；シクロオクタテトラエン、2,4,6,8-デカテトラエン-1-カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素-炭素二重結合4個以上の共役構造よりなる共役ポリエンなどのポリエンが挙げられる。なお、1,3-ペンタジエン、ミルセン、ファルネセンのように、複数の立体異性体を有するものについては、そのいずれを用いても良い。さらに、*p*-ベンゾキノ、ヒドロキノ、ヒドロキノモノメチルエーテル、2-フェニル-1-プロペン、2-フェニル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、3,5-ジフェニル-5-メチル-2-ヘプテン、2,4,6-トリフェニル-4,6-ジメチル-1-ヘプテン、3,5,7-トリフェニル-5-エチル-7-メチル-2-ノネン、1,3-ジフェニル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン、3,5-ジフェニル-5-メチル-3-ヘプテン、1,3,5-トリフェニル-1-ヘキセン、2,4,6-トリフェニル-4,6-ジメチル-2-ヘプテン、3,5,7-トリフェニル-5-エチル-7-メチル-3-ノネン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン等の芳香族系化合物が挙げられる。

20

30

40

【0096】

H) 残存するビニルエステルモノマーが極力除去されたポリビニルエステルのアルコール溶液をけん化反応に用いる。好ましくは残存モノマーの除去率99%以上、より好ましくは99.5%以上、更に好ましくは99.8%以上のものを用いる。

50

【 0 0 9 7 】

A) ~ H) を適宜組み合わせることで所望の P V A が得られる。こうして得られる P V A をポリビニルアセタール (I) 及びポリビニルアセタール (II) の原料として用いることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

層 (X) 及び層 (Y) に含有される可塑剤は、本発明の効果を損なわず、ポリビニルアセタールとの相溶性に問題がなければ特に制限はない。前記可塑剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。前記可塑剤として、両末端に水酸基を有するオリゴアルキレングリコールと脂肪族カルボン酸とのジエステル、アルキレンジカルボン酸と脂肪族一価アルコールとのジエステルが好ましい。両末端に水酸基を有するオリゴアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 2 - プロピレングリコールの二量体および三量体、1, 3 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコールの二量体および三量体、1, 2 - ブチレングリコール、1, 2 - ブチレングリコールの二量体および三量体、1, 4 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコールの二量体および三量体、1, 2 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 2 - デカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオールなどが挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2 - エチルヘキサ酸、ノナン酸、デカン酸などが挙げられる。ここで、オリゴアルキレングリコールと脂肪族カルボン酸との組み合わせは任意であり、複数のオリゴアルキレングリコールと複数のカルボン酸との組み合わせでも良い。これらの中でも、トリエチレングリコールと2 - エチルヘキサ酸のジエステルが取り扱い性 (成形時の揮発性) などの観点で好ましい。特にトリエチレングリコール - ジ2 - エチルヘキサノエートが好ましい。また、アルキレンジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸などが挙げられる。脂肪族一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、ノナール、デカノール、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - プロポキシエタノール、2 - ブトキシエタノールなどが挙げられる。ここで、アルキレンジカルボン酸と脂肪族一価アルコールの組み合わせは任意であり、複数のアルキレンジカルボン酸と複数の脂肪族一価アルコールとの組み合わせでも良い。

【 0 0 9 9 】

前記可塑剤として、水酸基を有する脂肪族エステル化合物、水酸基を有する脂肪族エーテル化合物などの水酸基を有する脂肪族化合物を用いることもできる。これらの化合物中の水酸基の数は、好ましくは2個以上であり、より好ましくは2 ~ 3個である。水酸基を有する脂肪族エステル化合物とはエステル結合を少なくとも1つ含み、かつ水酸基を有する化合物であり、また水酸基を有する脂肪族エーテル化合物とはエーテル結合を少なくとも1つ含み、かつ水酸基を有する化合物である。

【 0 1 0 0 】

水酸基を有する脂肪族エステル化合物は特に限定されないが、リシノール酸メチル、リシノール酸ブチル、リシノール酸2 - エチルヘキシル、リシノール酸 (2 - ヒドロキシエチル)、グリセリンモノリシノール酸エステル、グリセリンジリシノール酸エステル、グリセリントリリシノール酸エステル、グリセリンジリシノール酸エステルモノオレイン酸エステル、オレイン酸 (2 - ヒドロキシエチル)、2 - エチルヘキサ酸 (2 - ヒドロキシエチル)、リシノール酸 { 2 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] エチル }、2 - エチルヘキサ酸 { 2 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] エチル }、リシノール酸メチル、リシノール酸エチル、リシノール酸ブチル、リシノール酸オクチル、6 - ヒドロキシヘキサ酸オクチル、12 - ヒドロキシステアリン酸メチル、ひまし油な

10

20

30

40

50

どの他、水酸基を有するポリエステル化合物が挙げられる。なお、ひまし油とはひまの種子から得られるグリセリントリカルボン酸エステルであって、カルボン酸エステル部分の大部分、通常80～95質量%がリシノール酸エステルであり、残りがパルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステルなどで構成される。

【0101】

水酸基を有するポリエステル化合物としては、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合共重合体であって水酸基を有する脂肪族ポリエステル、ヒドロキシカルボン酸の重合体であって水酸基を有する脂肪族ポリエステル、水酸基を有する脂肪族ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

10

【0102】

多価カルボン酸と多価アルコールの縮合共重合体であって水酸基を有する脂肪族ポリエステルは、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールを多価アルコール過剰下で縮重合させることにより得られる。

【0103】

脂肪族多価カルボン酸としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸などの脂肪族2価カルボン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,3,5-ペンタトリカルボン酸などの脂肪族3価カルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。中でも脂肪族2価カルボン酸、特に炭素数6～10の脂肪族2価カルボン酸が好適である。また、脂肪族多価アルコールとしては、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-ノナンジオール、1,8-ノナンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2-シクロヘキサジジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族2価アルコール；グリセリンなどの脂肪族3価アルコール；エリトリトール、ペンタエリトリトールなどの脂肪族4価アルコールなどが挙げられるが、これらに限定されない。中でも脂肪族2価アルコールが、得られるポリエステルの耐熱性にも優れる観点から好適である。

20

【0104】

ヒドロキシカルボン酸の重合体であって水酸基を有する脂肪族ポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸を縮重合させることにより得られる。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、リシノール酸などが挙げられる。またこれらヒドロキシカルボン酸が分子内縮合したラクトン化合物も原料として使用できる。ラクトン化合物としては、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、4-メチル- ϵ -バレロラクトンなどが挙げられるが、これらに限定されない。ラクトン化合物を用いる場合は開環重合によりポリエステルを得ることができる。中でも、ポリエステルの耐熱性にも優れる観点から、6-ヒドロキシカルボン酸または ϵ -カプロラクトンが好ましい。

30

40

【0105】

水酸基を有する脂肪族エーテル化合物としては、エチレングリコールモノヘキシルエーテルや、水酸基を有する脂肪族ポリエーテル化合物などが挙げられる。中でも、水酸基を有する脂肪族ポリエーテル化合物が好ましい。水酸基を有する脂肪族ポリエーテル化合物は、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコールなどの脂肪族多価アルコールの重合体であってかつ水酸基を有する化合物であり、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが好ましい。

【0106】

水酸基を有する脂肪族化合物の分子量は特に限定されないが、好ましくは200～2000、より好ましくは220～1000、さらに好ましくは250～700である。また

50

前記化合物の水酸基価に基づく数平均分子量は特に限定されないが、200～2000であることが好ましく、220～1700であることがより好ましく、240～1500であることがさらに好ましい。水酸基価に基づく数平均分子量が200より小さいと、当該化合物の沸点が十分に高くない場合があり、揮発性が高いことが問題になることがある。水酸基価に基づく数平均分子量が2000より大きいと、当該化合物とポリビニルアセタールとの相溶性が不十分となることがある。なお水酸基価に基づく数平均分子量は、(水酸基を有する化合物1分子あたりの水酸基の数) / (水酸基を有する化合物1gあたりの水酸基の物質質量 [mol/g]) = 1000 × (水酸基を有する化合物1分子あたりの水酸基の数) / ((水酸基を有する化合物の水酸基価) / 56) で得られる値である。ここで、水酸基を有する脂肪族化合物を2種類以上混合して使用する場合は水酸基を有する化合物1分子あたりの水酸基の数は、その混合物に含まれる水酸基を有する化合物1分子あたりの平均値を指す。

10

【0107】

水酸基を有する脂肪族化合物の水酸基価は特に限定されないが、50～600mg KOH/gであることが好ましく、70～500mg KOH/gであることがより好ましく、100～400mg KOH/gであることがさらに好ましい。水酸基価が50mg KOH/gより小さいと得られる複層フィルムの透明性が低下するおそれがある。一方、水酸基価が600mg KOH/gを超えると、ポリビニルアセタールとの相溶性が低下して透明性が低下したり、また複層フィルムからブリードが起こったりするおそれがある。ここで、本発明における水酸基価は、JIS K1557-1(2007)に記載された方法で測定をして得られる値である。なお、水酸基を有する化合物を2種類以上混合して使用する場合は水酸基価は、その混合物(本発明の複層フィルムの各層における可塑剤の混合比率と同じ混合比率の水酸基を有する化合物の混合物)の水酸基価を指す。

20

【0108】

層(X)及び層(Y)に含有される可塑剤として、ポリアルキレングリコールと芳香族アルコールとのエーテル化合物、ポリアルキレングリコールと芳香族カルボン酸とのエステル化合物などの芳香環を有する化合物を用いることもできる。当該化合物の分子量は特に限定されないが、好ましくは200～2000、より好ましくは220～1500、さらに好ましくは250～1000である。

【0109】

ポリアルキレングリコールと芳香族アルコールとのエーテル化合物の具体例としては、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンエチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-プロピルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンi-プロピルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンi-プロピルメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ブチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンi-ブチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンt-ブチルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルが挙げられる。当該ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルがモノエーテルであることが好ましい。当該ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの芳香環上のアルキル基の炭素数が4以下であることも好ましい。

30

40

【0110】

さらにポリアルキレングリコールと芳香族アルコールとのエーテル化合物として、ポリオキシエチレンモノベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテルなどの複数の芳香環を有する芳香族アルコールとポリアルキレングリコールとのエーテル化合物も挙げられる。また、ポリオキシエチレンナフチルエーテルなどの縮合芳香環を有する芳香族アルコールとポリアルキレングリコールとのエーテル化合物も挙げられる。これらのエーテル化合物がモノエーテルであることが好ましい。さらに、2,2-ビス(4-ポリオキシエチレンオキシフェニル)プロパンなどの複数のポリエチレングリコールでエーテル化された化合物も挙げられる。

50

【0111】

ポリアルキレングリコールと芳香族カルボン酸とのエステル化合物の具体例としては、安息香酸やフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸などの芳香族カルボン酸とポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコールとのエステル化合物が挙げられる。

【0112】

上述した芳香環を有する化合物の中でも、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、複数の芳香環を有する芳香族アルコールとポリオキシエチレンとのエーテル化合物及び縮合芳香環を有する芳香族アルコールとポリアルキレングリコールとのエーテル化合物が好ましく、これらがモノエーテルであることが更に好ましい。

10

【0113】

本発明において使用される、可塑剤の水に対する溶解性は、特に限定されないが、20における水100gへの溶解量が100g以下であることが好ましい。可塑剤の溶解量がこのような範囲である場合、得られる複層フィルムが水に接した場合に、当該可塑剤が水により溶出しにくくなるので好ましい。20における水100gへの前記可塑剤の溶解量が50g以下であることがより好ましく、10g以下であることがさらに好ましく、2g以下であることが特に好ましい。

【0114】

本発明の複層フィルムにおける可塑剤の含有量は、各層ごとに、ポリビニルアセタール(I)またはポリビニルアセタール(II)100質量部に対して、20~100質量部であることが好ましい。20質量部未満では、複層フィルムや当該複層フィルムを中間膜として用いた合わせガラスの耐衝撃性が不十分となることがある。逆に100質量部を超えると、可塑剤がブリードアウトして、得られる複層フィルムの透明性が低下したり、ガラスに対する接着性が損なわれることがある。

20

【0115】

また、層(Y)におけるポリビニルアセタール(II)100質量部に対する可塑剤の含有量と、層(X)におけるポリビニルアセタール(I)100質量部に対する可塑剤の含有量との差が5質量部以上であることが、遮音性能の観点から好ましい。前記含有量の差は、7.5質量部以上がより好ましく、10質量部以上がさらに好ましい。また、前記含有量の差は、50質量部以下が好ましい。

30

【0116】

層(X)は、紫外線吸収剤を含有する。熱線遮蔽微粒子を含有する層(Y)の外側に位置する層(X)に紫外線吸収剤を含有させることにより、熱線遮蔽微粒子の紫外線曝露を防ぎ、粒子の光触媒活性に起因する樹脂の劣化や粒子の変質を抑制することができる。また、紫外線吸収剤は層(Y)にも含有されていてもよい。

【0117】

層(X)に含有される紫外線吸収剤としては特に限定されるものではないが、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ビス(, 'ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ t -ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ t -ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ t -アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、4-(3-(3,5-ジ t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1-(2-(3-(3,5-ジ t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2,2,6,6

40

50

- テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤；2,4-ジ t -ブチルフェニル-3,5ジ t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤；マロン酸〔(4-メトキシフェニル)-メチレン〕-ジメチルエステル等のマロン酸エステル系紫外線吸収剤、2-エチル-2'-エトキシ-オキサリアニリド等のシュウ酸アニリド系紫外線吸収剤などが挙げられる。市販の紫外線吸収剤としては、例えばチバ・ジャパン社製 Tinuvin P、Tinuvin 213、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 328、Tinuvin 329、Tinuvin 571等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、チバ・ジャパン社製 Tinuvin 1577等のトリアジン系紫外線吸収剤、チバ・ジャパン社製 CHIMASSORB 81等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、クラリアント社製 Hostavin PR-25等のマロン酸エステル系紫外線吸収剤が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、この他にも、ヒンダードアミン系化合物等公知の光安定剤を併用してもよい。

10

【0118】

層(X)における上記紫外線吸収剤の含有量としては特に限定されないが、ポリビニルアセタール(I)および可塑剤の合計量100質量部に対して、0.01~5質量部であることが好ましい。添加量が0.01質量部未満の場合は、十分な紫外線遮蔽効果が期待できない場合がある。より好ましくは0.05質量部以上、さらに好ましくは0.1質量部以上である。また、添加量が5質量部を超えると、複層フィルムの着色が著しく不適となる場合がある。より好ましくは2質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下である。

20

【0119】

層(X)を構成するポリビニルアセタール(I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を含む樹脂組成物のガラス転移温度は特に限定されず、目的に応じて適宜選択可能であるが、0~50の範囲であることが好ましく、5~45であることがより好ましく、10~40であることがさらに好ましい。本発明の複層フィルムを合わせガラス中間膜として使用する場合にガラス転移温度が上記範囲であることが好ましい。

【0120】

層(Y)は、熱線遮蔽微粒子を熱線遮蔽性付与の目的で含有する。この場合に用いられる熱線遮蔽微粒子は、機能として少なくとも近赤外波長領域の光線を吸収する性質を有するものであれば特に限定はされず、例えば錫ドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、アルミニウムドープ酸化亜鉛、インジウムドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛、酸化タングステン、六ホウ化ランタン、六ホウ化セリウム、無水アンチモン酸亜鉛、硫化銅等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、性能、安全性、原料入手性、価格等の観点から無水アンチモン酸亜鉛を含むことが好ましい。なお、熱線遮蔽微粒子は、必要に応じて層(X)にも含有されていてもよい。

30

【0121】

上記熱線遮蔽微粒子は、層(Y)中の、ポリビニルアセタール(II)および可塑剤の合計量100質量部に対して、0.001~5質量部含有することが好ましい。含有量が0.001質量部未満になると期待する熱線遮蔽効果が得られないおそれがある。より好ましくは0.002質量部以上、さらに好ましくは0.005質量部以上である。また、含有量が5質量部を超えると、複層フィルムの透明性が損なわれるおそれがある。より好ましくは2質量部以下である。

40

【0122】

層(Y)は、前記熱線遮蔽微粒子の分散剤として界面活性剤を含有する。界面活性剤が熱線遮蔽微粒子の表面に吸着することによって表面が疎水化され、ポリビニルアセタール(II)や可塑剤と複合した際に生じる粒子の凝集を効果的に抑制することができる。

【0123】

前記界面活性剤は、本発明の主旨に反しない限り特に限定されないが、リン酸エステル

50

が好ましい。当該リン酸エステルとしては特に限定されるものではなく、一塩基酸もしくは二塩基酸のリン酸エステルが好適に用いられる。例えばビクケミー社製 Disperbyk-102、Disperbyk-103、Disperbyk-106、Disperbyk-107、Disperbyk-108、Disperbyk-110、Disperbyk-111、Disperbyk-181、Disperbyk-182、Disperbyk-183、Disperbyk-184、Disperbyk-185、Disperbyk-187、Disperbyk-190、Disperbyk-191、Disperbyk-192、第一工業製薬社製プライサーフA208B、プライサーフA208F、プライサーフA210B、プライサーフA212C、プライサーフA213B、プライサーフA215C、プライサーフA212C、プライサーフA219B、プライサーフAL、プライサーフM208F、アデカ社製アデカコールTS-230E、アデカコールCS-141E、アデカコールCS-1361E、アデカコールCS-279、アデカコールPS-440E、アデカコールPS-810E、アデカコールPS-807、アデカコールPS-984等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0124】

層(Y)中の界面活性剤の含有量は、層(Y)中の、ポリビニルアセタール(II)および可塑剤の合計量100質量部に対して0.005~2質量部であることが好ましい。含有量が0.005質量部未満であると、分散効果が十分に得られない場合がある。より好ましくは0.05質量部以上、さらに好ましくは0.1質量部以上である。また、2質量部を超えると、界面活性剤のブリードアウトが著しく、ガラスに対する接着力が安定的に保持されない場合がある。より好ましくは1.8質量部以下である。

20

【0125】

本発明の複層フィルムにおいては、層(Y)が熱線遮蔽微粒子及び界面活性剤の影響により劣化し易いため、層(Y)に樹脂劣化抑制の目的でアルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩を配合する。

【0126】

上記アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩としては特に限定されないが、塩を形成するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム等が挙げられる。また、塩を形成する酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸等の直鎖カルボン酸や、2-エチルブタン酸、2-エチルヘキサン酸等の分枝カルボン酸等の有機酸、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0127】

層(Y)における上記アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩の含有量は、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩に由来するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の含有量の総計が、ポリビニルアセタール(II)100質量部に対して0.006~0.2質量部であることが好ましい。0.006質量部未満であると、界面活性剤に由来する樹脂の劣化を十分に抑制できない場合がある。より好ましくは0.008質量部以上である。また、含有量が0.2質量部を超えると、熱線遮蔽微粒子の凝集が促進され、結果として得られる複層フィルムの透明性が失われる場合がある。より好ましくは0.1質量部以下である。

40

【0128】

層(Y)を構成するポリビニルアセタール(II)、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩、並びに可塑剤を含む樹脂組成物のガラス転移温度は特に限定されず、目的に応じて適宜選択可能であるが、0~45の範囲であることが好ましく、0~35であることがより好ましく、0~30であることがさらに好ましい。本発明の複層フィルムを合わせガラス中間膜として使用する場合にガラス転移温度が上記範囲であることが好ましい。

【0129】

50

層（X）及び層（Y）は、本発明の主旨に反しない限り、接着性改良剤、顔料、染料、安定剤、滑剤、難燃剤、加工助剤、帯電防止剤、着色剤、耐衝撃助剤、充填剤、耐湿剤、その他従来公知の添加剤を含んでいても良い。

【0130】

本発明の複層フィルムを構成する層（X）を得る方法は特に限定されないが；ポリビニルアセタール（I）、紫外線吸収剤及び可塑剤を有機溶剤に溶解又は分散させたものを製膜した後、前記有機溶剤を留去する方法；ポリビニルアセタール（I）、紫外線吸収剤及び可塑剤を含む樹脂組成物を熔融成形する方法等が挙げられる。なかでも、生産性等の観点から後者が好ましい。

【0131】

前記熔融成形方法により層（X）を得る場合、紫外線吸収剤を添加する方法は特に限定されないが、あらかじめ可塑剤に紫外線吸収剤を溶解あるいは懸濁させた状態でポリビニルアセタール（I）に添加することが好ましい。また、原料を混合する方法としては特に制限はないが、生産性等の観点から熔融混練により混合することが好ましい。熔融混練の方法としては特に限定されず、一軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー、オープンロール、ニーダー等の公知の混練機を用いることができる。熔融混練時の樹脂温度は150～250が好ましく、170～230がより好ましい。樹脂温度が高くなりすぎるとポリビニルアセタール（I）が分解を起こし、製膜後のフィルム中の揮発性物質の含有量が多くなる。逆に温度が低すぎると、混練機での揮発除去が不十分となり、製膜後のフィルム中の揮発性物質の含有量は多くなる。揮発性物質を効率的に除去するためには、混練機内を減圧することによりベント口から揮発性物質を除去することが好ましい。

【0132】

混合された溶融物は、フィルム状に熔融成形される。成形方法としては公知の方法を採用することができる。上記熔融混練装置に直接Tダイを装着してフィルムを製造することもできるし、一旦樹脂組成物ペレットを製造してから、別途フィルムを成形しても構わない。

【0133】

本発明の複層フィルムを構成する層（Y）を得る方法は特に限定されないが；ポリビニルアセタール（II）、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩、並びに可塑剤を有機溶剤に溶解又は分散させたものを製膜した後、前記有機溶剤を留去する方法；ポリビニルアセタール（II）、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩、並びに可塑剤を含む樹脂組成物を熔融成形する方法等が挙げられる。なかでも、生産性等の観点から後者が好ましい。熔融成形する方法において、ポリビニルアセタール（II）に対して、熱線遮蔽微粒子の分散液および可塑剤を熔融混練し、フィルム状に成形する工程を含むことが好ましく、熱線遮蔽微粒子の分散液と、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩とを、別々に混合した後、熔融成形することがより好ましい。別々に混合することにより、熱線遮蔽微粒子の凝集が抑制され、結果としてヘイズがさらに低いフィルムを得ることができる。

【0134】

ポリビニルアセタール（II）に対して、熱線遮蔽微粒子と、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩とを別々に混合する手法としては、例えば；遮蔽微粒子と、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩とを、そのままの状態別々にポリビニルアセタール（II）に添加する手法；熱線遮蔽微粒子の分散液と、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩とを、別々にポリビニルアセタール（II）に混合する手法；アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩の溶液と、熱線遮蔽微粒子とを、別々にポリビニルアセタール（II）に混合する手法；熱線遮蔽微粒子の分散液と、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩の溶液とを、別々にポリビニルアセタール（II）に混合する手法；熱線遮蔽微粒子を含むポリビニルアセタール（II）の成形体と、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩の溶液とを混合する手法；アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩を含むポリビニルアセタールの成形体と、熱線遮蔽微粒子

10

20

30

40

50

の分散液とを混合する手法等が挙げられる。これらの中でも、上述のとおり、熱線遮蔽微粒子を分散液として混合する方法が好ましく、熱線遮蔽微粒子の分散液と、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩の溶液とを、別々にポリビニルアセタール(II)に混合する方法がより好ましい。

【0135】

また、界面活性剤は、熱線遮蔽微粒子の分散液、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩の溶液のいずれに添加されていてもよいが、熱線遮蔽微粒子の分散性の観点から、少なくとも熱線遮蔽微粒子の分散液に含まれていることが好ましい。界面活性剤を含む熱線遮蔽微粒子の分散液を得る方法としては、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤及び溶媒を混合した後粉碎処理を施す手法、熱線遮蔽微粒子及び溶媒を含み、粉碎処理が施された分散液に界面活性剤を添加する手法、界面活性剤に、熱線遮蔽微粒子および溶媒を含み、粉碎処理が施された分散液を添加する手法のいずれでもよい。また、熱線遮蔽微粒子の分散液、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩の溶液、可塑剤およびポリビニルアセタール(II)を混合する順序は特に限定されない。

10

【0136】

熱線遮蔽微粒子の分散液に含まれる溶媒としては特に限定されるものではなく、汎用の有機溶媒、水、あるいは可塑剤等を用いることができる。汎用の有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサン、トルエン、アセトニトリル等が挙げられる。

20

【0137】

また、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩の溶液に含まれる溶媒としては特に限定されるものではなく、熱線遮蔽微粒子の分散液と同様の溶媒を溶液として使用できる。アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩の水溶液を可塑剤中に懸濁させたものを添加することもできる。

【0138】

層(Y)を得るに際して、原料を混合する方法としては特に制限はないが、生産性等の観点から溶融混練により混合することが好ましい。溶融混練の方法としては特に限定されず、層(X)の原料を溶融混練するために使用される混練機として上述したものが用いられる。

30

【0139】

混合された溶融物は、フィルム状に溶融成形される。成形方法としては層(X)の製造に用いられる溶融成形方法として上述した方法が用いられる。

【0140】

複層フィルムを製造する方法としては、一般的な成形方法が適用できる。即ち、各層の樹脂組成物をダイあるいはフィードブロックへ共押し出しする手法、各層を別々にフィルム成形し、その後貼り合わせる手法などが挙げられる。

【0141】

本発明の複層フィルムを構成する層(X)の厚さに特に限定はない。層(X)の厚さは0.05~1.2mmが好ましく、0.07~1mmがより好ましく、0.1~0.7mmがさらに好ましい。厚さが0.05mm未満の場合、複層フィルムの力学強度が低下するおそれがあり、1.2mmを超えると複層フィルムの柔軟性が不十分となるおそれがある。このようなことから、層(X)の厚さが0.05~1.2mmから外れた場合には、本発明の複層フィルムを合わせガラスの中間膜としての使用した場合に、得られる合わせガラスの安全性が低下する場合がある。

40

【0142】

本発明の複層フィルムを構成する層(Y)の厚さに特に限定はない。層(Y)の厚さは0.01~1mmが好ましく、0.02~0.8mmがより好ましく、0.05~0.5

50

mmがさらに好ましい。厚さが0.01mm未満の場合、本発明の複層フィルムを合わせガラスの中間膜として使用した合わせガラスの遮音性能が低下することがある。厚さが1mmを超えた場合、厚くすることによる複層フィルムの力学強度が望めない。

【0143】

また、層(X)の厚さに対する層(Y)の厚さの比(Y/X)は特に限定されないが、力学強度や遮音性発現の観点から0.05~4が好ましく、0.07~2がより好ましく、0.1~0.8がさらに好ましい。

【0144】

本発明の複層フィルムは、層(Y)の両外側に層(X)が配置されてなる。すなわち、最外層のいずれもが層(X)である。特に、本発明の複層フィルムを合わせガラス用中間膜として使用する場合には、最外層がともに層(X)であると、複層フィルムとガラスとの接着性を適切に調節できるため、このような層構成にすることのメリットが大きい。層構成の例としては、層(X)/層(Y)/層(X)、層(X)/層(Y)/層(X)/層(Y)/層(X)などが挙げられる。

【0145】

本発明の複層フィルムの厚みに特に限定はないが、0.2~3mmが好ましく、0.25~2.5mmがより好ましく、0.3~2mmがさらに好ましい。厚みが0.2mm未満の場合、力学強度が不十分になるおそれがある。厚みが3mmを超える場合、柔軟性が不十分となるおそれがある。

【0146】

本発明の複層フィルムからなる合わせガラス用中間膜が本発明の好適な実施態様である。本発明の合わせガラス用中間膜を、ガラスとの接着性を適切に調節する必要がある用途に使用する場合、層(X)に接着性調整剤が含有されていてもよい。接着性調整剤としては従来公知のものが使用可能であるが、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、2-エチルブタン酸、2-エチルヘキサン酸などの有機酸のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などが用いられる。これらは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせで使用できる。接着性調整剤の最適な含有量は、使用する接着性調整剤により異なるが、得られるフィルムのガラスへの接着力が、パンメル試験(Pumme l t e s t ; 国際公開公報第WO2003/033583号等に記載)において一般には3~10になるように調整することが好ましい。特に高い耐貫通性を必要とする場合は3~6になるように含有量を調整することが好ましく、高いガラス飛散防止性を必要とする場合は7~10になるように含有量を調整することが好ましい。高いガラス飛散防止性が求められる場合は、接着性調整剤を添加しないことも有用な方法である。通常、層(X)における接着性調整剤の含有量としては、0.0001~1質量%であることが好ましく、0.0005~0.1質量%がより好ましく、0.001~0.03質量%が更に好ましい。

【0147】

また、上記接着性を調整するための他の調整剤としてはシランカップリング剤が挙げられる。層(X)におけるシランカップリング剤の含有量は、0.01~5質量%が好ましい。

【0148】

前記合わせガラス用中間膜の表面の形状は特に限定されないが、ガラスとラミネートする際の取り扱い性(泡抜け性)を考慮すると、ガラスと接触する面にメルトフラクチャー、エンボスなど、従来公知の方法で凹凸構造が形成されていることが好ましい。エンボス高さについては特に制限はないが、5 μ m~500 μ mであることが好ましく、7 μ m~300 μ mであることがより好ましく、10 μ m~200 μ mであることが更に好ましい。エンボス高さが5 μ mに満たない場合には、ガラスへのラミネートの際にガラスと中間膜との間にできる気泡を効率よく除去できない場合があり、500 μ mを超える場合にはエンボスの形成が難しい。またエンボスを中間膜の片面に施してもよいし、両面でもよいが、通常、両面に施すのが好ましい。

【0149】

エンボスの凹凸模様は、上述した特定の条件を満たすものであれば特に限定されず、規則的に分布していてもよく、ランダムに分布していてもよい。

【0150】

このようなエンボスを形成するには、従来と同様に、エンボスロール法、異形押出法、メルトフラクチャーを利用した押出リップエンボス法等が採用される。特に均一で微細な凹凸が形成されたエンボスフィルムを安定的に得るにはエンボスロール法が好適である。

【0151】

エンボスロール法で用いられるエンボスロールは例えば、所望の凹凸模様を有する彫刻ミル（マザーミル）を用い、この凹凸模様を金属ロール表面に転写することにより作製できる。また、レーザーエッチングを用いても作製できる。さらに上記のようにしてロール表面に微細な凹凸模様を形成した後、その表面に酸化アルミニウムや酸化珪素やガラスビズなどの研削材を用いてブラスト処理を行ってさらに微細な凹凸模様を形成することもできる。

【0152】

またエンボスロール法で用いられるエンボスロールは離形処理を施すことが好ましい。離形処理がないロールを用いた場合、条件によってはロールから剥離できないトラブルが発生しやすい。離形処理はシリコーン処理、テフロン（登録商標）処理、プラズマ処理、等の公知の技術が利用できる。

【0153】

前記合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラスが本発明の好適な実施態様である。当該合わせガラスは、前記中間膜を少なくとも2枚のガラス板で挟み、中間膜を加熱し接着させることによって製造することができる。前記合わせガラスに使用するガラスは特に限定されず、フロート板ガラス、強化板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、熱線吸収板ガラスなどの無機ガラスのほか、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネートなどの従来公知の有機ガラス等が使用できる。これらは無色、有色、あるいは透明、非透明のいずれであってもよい。また、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。ガラスの厚みは特に限定されないが、100mm以下であることが好ましい。上記ガラスの形状については特に制限はなく、単純な平面状の板ガラスであっても、自動車フロントガラスなどの曲率を有するガラスであってもよい。

【0154】

前記合わせガラスは従来公知の方法で製造が可能であり、例えば真空ラミネーター装置を用いる方法、真空バッグを用いる方法、真空リングを用いる方法、ニップロールを用いる方法等が挙げられる。またこれらの方法を用いて仮圧着させた後に、得られた積層体をオートクレーブに投入する方法も挙げられる。

【0155】

真空ラミネーター装置を用いる場合、その作製条件の一例を示すと、 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPaの減圧下、 $100 \sim 200$ 、特に $130 \sim 160$ の温度でガラスと中間膜がラミネートされる。真空バッグまたは真空リングを用いる方法は、例えば、欧州特許第1235683号明細書に記載されており、例えば約 2×10^{-2} MPaの圧力下、 $130 \sim 145$ でラミネートされる。

【0156】

ニップロールを用いた製造方法としては、上述した、層(X)の製造に用いられるポリビニルアセタール(I)、紫外線吸収剤及び可塑剤を含む樹脂組成物の流動開始温度以下の温度でロールにより脱気した後、さらに流動開始温度に近い温度で圧着を行う方法が挙げられる。具体的には、例えば、赤外線ヒーターなどで $30 \sim 70$ に加熱した後、ロールで脱気し、さらに $50 \sim 120$ に加熱した後ロールで圧着させる方法が挙げられる。

【0157】

上述の方法を用いて圧着させた後にオートクレーブに投入してさらに圧着を行う場合、オートクレーブ工程の運転条件は、合わせガラスの厚さや構成により適宜選択されるが、

10

20

30

40

50

例えば 1.0 ~ 1.5 MPa の圧力下、130 ~ 145 の温度で 0.5 ~ 3 時間処理することが好ましい。

【0158】

本発明の複層フィルムは、加熱による着色が少なく、異物（未溶解分）も少ない。したがって、本発明の複層フィルムは、リサイクル性に優れている。以下、当該複層フィルムの回収物を用いたフィルムの製造方法について説明する。

【0159】

本発明の複層フィルムの回収物（以下、「本発明の複層フィルムの回収物」を「回収物」と略記することがある）を熔融混練してから製膜する単層フィルムの製造方法も本発明の好適な実施態様である。このとき、前記回収物、アセタール化度が 55 ~ 85 モル% でありビニルエステル単量体単位の含有量が 0.1 ~ 1.5 モル% であり粘度平均重合度が 1400 ~ 5000 であるポリビニルアセタール（III）、及び可塑剤を熔融混練してから製膜することがより好適である。

10

【0160】

ポリビニルアセタール（III）の粘度平均重合度は 1400 ~ 5000 であり、1500 ~ 3500 が好ましい。粘度平均重合度が 1400 に満たない場合には、得られる複層フィルムの強度が不足する。逆に、重合度が 5000 を超える場合には熔融粘度が高くなりすぎて製膜が困難になる。

【0161】

ポリビニルアセタール（III）のアセタール化度は 55 ~ 85 モル% である。アセタール化度が 55 モル% 未満である場合、可塑剤などとの相溶性が低下する。また、得られる複層フィルム中の異物（未溶解分）が増加するおそれがある。アセタール化度は好ましくは 60 モル% 以上であり、より好ましくは 65 モル% 以上である。一方、アセタール化度が 85 モル% を超える場合には、アセタール化反応の効率が著しく低下する。また、得られるフィルムが着色しやすくなるおそれがある。アセタール化度は好ましくは 80 モル% 以下である。

20

【0162】

ポリビニルアセタール（III）のビニルエステル単量体単位の含有量は 0.1 ~ 1.5 モル% である。ビニルエステル単量体単位の含有量が 0.1 モル% に満たない場合、ポリビニルアセタールを安定に製造することができず、製膜できない。ビニルエステル単量体単位の含有量は好ましくは 0.7 モル% 以上であり、より好ましくは 6 モル% 以上であり、更に好ましくは 7 モル% 以上である。一方、ビニルエステル単量体単位の含有量が 1.5 モル% を超える場合には、得られる複層フィルムが着色する。ビニルエステル単量体単位の含有量は好ましくは 1.3 モル% 以下であり、より好ましくは 1.0 モル% 以下であり、更に好ましくは 1.0 モル% 以下である。ビニルエステル単量体単位の含有量がこれらの範囲にあることにより、後述する、前記回収フィルムを用いた複層フィルムに用いられる層（Y'）が軟質層となり、得られる複層フィルムは、実用的な力学的強度を維持したまま、優れた遮音性能を有する

30

【0163】

本発明において用いられるポリビニルアセタール（III）のビニルアルコール単量体単位の含有量が 5 ~ 44.9 モル% であることが好ましい。

40

【0164】

本発明において用いられるポリビニルアセタール（III）中の、アセタール化された単量体単位、ビニルエステル単量体単位及びビニルアルコール単量体単位以外の単量体単位の含有量は、好ましくは 20 モル% 以下、より好ましくは 10 モル% 以下であり、さらに好ましくは 5 モル% 以下である。

【0165】

本発明において用いられるポリビニルアセタール（III）は、ポリビニルアセタール（I）及びポリビニルアセタール（II）の製造方法として上述した方法と同様にして製造することが好ましい。

50

【0166】

ポリビニルアセタール(III)として、上述したポリビニルアセタール(I)及びポリビニルアセタール(II)を用いることが好ましい。単層フィルムの強度をより向上させる観点からは、ポリビニルアセタール(III)として、ポリビニルアセタール(I)を用いることが好ましい。

【0167】

通常、ポリビニルアセタールの製膜は、例えば押出機にギアポンプなどの計量機およびTダイなどのダイを備え付けた製膜装置にて実施される。一般的に、製膜の際には、フィルムの両端部(トリム)は切り取られる。このようなトリムを回収し、再利用することは省エネルギー化、資源の有効活用や収率向上の観点から非常に重要である。また、表面に凹凸を有するフィルムの製造の際に生じた製品として使用することが難しいオフスペック品や、組成や厚さが不均一なため製品として使用することが難しいオフスペック品も、トリム同様に再利用できるため有用である。本発明の複層フィルムで使用されるポリビニルアセタール(I)及びポリビニルアセタール(II)は、アセタール化反応の際に粗粒子の生成が抑制され、その結果、得られるポリビニルアセタールを熔融製膜した際に、異物(未溶解分)が低減されたフィルムを得ることができる。また、本発明の複層フィルムは熱処理した際の着色が少ないことから、上記トリムやオフスペック品等の回収物を有効に再利用できる。

【0168】

前記回収物に対して新たに添加される可塑剤として、層(X)の製造に用いられるものとして上述したものが使用される。新たに添加される可塑剤としては、得られる単層フィルムの透明性が優れるものであれば、前述の可塑剤のいずれも使用できる。新たに添加されるポリビニルアセタール(III)100質量部に対して、前記回収物の量が50質量部を超える場合には、添加する可塑剤のうち10質量部以上が、水酸基を有する脂肪族エステル化合物、水酸基を有する脂肪族エーテル化合物、水酸基を有する脂肪族ポリエステル化合物、ポリアルキレングリコールと芳香族アルコールとのモノエーテル化合物またはポリアルキレングリコールと芳香族カルボン酸とのモノエステル化合物を用いることが好ましい。

【0169】

前記回収物と新たに添加されるポリビニルアセタール(III)の量の比率については特に限定されず、任意に変更できる。通常、ポリビニルアセタール(III)100質量部に対して、前記回収物は、1~10000質量部である。

【0170】

前記回収物に対して添加される可塑剤の含有量は、特に限定されないが、新たに添加されるポリビニルアセタール(III)100質量部に対して、20~100質量部であることが好ましい。20質量部未満では、得られるフィルムや当該フィルム用いて製造される合わせガラスの耐衝撃性が不十分となることがある。逆に100質量部を超えると、可塑剤がブリードアウトして、得られるフィルムの透明性が低下したり、ガラスに対する接着性が損なわれたりすることがある。

【0171】

前記回収物を用いた単層フィルムの製造方法において採用される熔融混練方法や製膜方法として、層(X)を製造する際に用いる方法として上述した方法が使用される。回収物を再び押出機に投入する方法として、トリムやオフスペック品のフィルムをロールに巻き取ったものを、そのまま巻き出して押出機に再投入する方法；トリムやオフスペック品をロールに巻き取ったものを一定の大きさにカットした後、押出機に再投入する方法などが挙げられる。

【0172】

上記トリムあるいはオフスペック品等の回収物を再利用するにあたって、ポリビニルアセタール(III)、可塑剤、その他の成分の量の調整については、新たに得られるフィルムの成分を分析しつつ、押出機へのそれぞれの添加量を調整しながら、所望のフィルムを

10

20

30

40

50

得ることができる。

【0173】

前記回収物を用いた製造方法によって得られる単層フィルムの厚みは特に限定されないが、0.05～5.0mmであることが好ましく、0.1～2.0mmであることがより好ましく、0.1～1.2mmであることがさらに好ましい。

【0174】

前記回収物を用いた製造方法によって得られる単層フィルムからなる合わせガラス用中間膜も本発明の好適な実施態様である。当該単層フィルムは着色が少ない。また、当該単層フィルムは異物（未溶解分）が少ないため、当該単層フィルムは透明性に優れる。したがって、前記単層フィルムは合わせガラス用中間膜として有用である。当該合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラスもまた本発明の好適な実施態様である。前記合わせガラスは、本発明の複層フィルムを中間膜として用いた合わせガラスの製造方法として上述した方法により製造できる。

10

【0175】

こうして得られる合わせガラスのヘイズが1.0以下であることが好適である。本発明において、合わせガラスのヘイズはJIS K7105に準じて測定する。

【0176】

前記回収物、ポリビニルアセタール(III)、可塑剤、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、並びにアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を熔融混練してから製膜してなる層(Y')の両外側に、ポリビニルアセタール(I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を熔融混練してから製膜してなる層(X)を配置する複層フィルムの製造方法も本発明の好適な実施態様である。

20

【0177】

ここで、ポリビニルアセタール(III)は、前記回収物を用いて得られる単層フィルムに用いられるものとして上述したものが用いられる。ポリビニルアセタール(III)として、上述したポリビニルアセタール(I)及びポリビニルアセタール(II)を用いることが好ましい。遮音性をより向上させる観点からは、ポリビニルアセタール(III)として、ポリビニルアセタール(II)を用いることが好ましい。

【0178】

前記回収物に対して添加される可塑剤、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩として、層(Y)の製造に用いられるものとして上述したものが使用される。

30

【0179】

得られる単層フィルムの透明性が優れるものであれば、層(Y)の製造に用いられるものとして上述した可塑剤のいずれも使用できる。新たに添加されるポリビニルアセタール(III)100質量部に対して、前記回収物の量が50質量部を超える場合には、添加する可塑剤のうち10質量部以上が、水酸基を有する脂肪族エステル化合物、水酸基を有する脂肪族エーテル化合物、水酸基を有する脂肪族ポリエステル化合物、ポリアルキレングリコールと芳香族アルコールとのモノエーテル化合物またはポリアルキレングリコールと芳香族カルボン酸とのモノエステル化合物を用いることが好ましい。

40

【0180】

前記回収物と新たに添加されるポリビニルアセタール(III)の量の比率については特に限定されず、任意に変更できる。通常、ポリビニルアセタール(III)100質量部に対して、前記回収物は、1～10000質量部である。

【0181】

新たに添加する可塑剤の添加量は、新たに添加するポリビニルアセタール(III)100質量部に対して、20～100質量部であることが好ましい。20質量部未満では、複層フィルムや得られる合わせガラスの耐衝撃性が不十分となることがある。逆に100質量部を超えると、可塑剤がブリードアウトして、得られる複層フィルムの透明性が低下したり、ガラスに対する接着性が損なわれることがある。

50

【0182】

前記熱線遮蔽微粒子の添加量は、新たに添加する、可塑剤及びポリビニルアセタール(III)の合計量100質量部に対して、0.001~2質量部含有することが好ましい。含有量が0.001質量部以下になると期待する熱線遮蔽効果が得られないおそれがある。より好ましくは0.002質量部以上、さらに好ましくは0.005質量部以上である。また、含有量が2質量部を超えると、得られる複層フィルムの透明性が損なわれるおそれがある。より好ましくは1.5質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下である。

【0183】

前記界面活性剤の添加量は、新たに添加するポリビニルアセタール(III)および可塑剤の合計量100質量部に対して0.005~2質量部であることが好ましい。含有量が0.005質量部未満であると、熱線遮蔽微粒子の分散効果が十分に得られない場合がある。より好ましくは0.05質量部以上、さらに好ましくは0.1質量部以上である。また、2質量部を超えると、界面活性剤のブリードアウトが著しく、ガラスに対する接着性が安定的に保持されない場合がある。より好ましくは1.8質量部以下である。

【0184】

回収物に対して添加する前記アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩の添加量は、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩に由来するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の含有量の総計が、ポリビニルアセタール(III)100質量部に対して0.006~0.2質量部であることが好ましい。0.006質量部未満であると、界面活性剤に由来する樹脂の劣化を十分に抑制できない場合がある。より好ましくは0.008質量部以上である。また、含有量が0.2質量部を超えると、熱線遮蔽微粒子の凝集を促進し、結果として得られる複層フィルムの透明性が失われる場合がある。より好ましくは0.1質量部以下、さらに好ましくは0.04質量部以下である。

【0185】

層(Y')は、ポリビニルアセタール(II)の代わりにポリビニルアセタール(III)及び前記回収物を用いること以外は、層(Y)の製造方法として上述した方法により製造することができる。ここで、回収物を再び押出機に投入する方法として、トリムやオフスペック品のフィルムをロールに巻き取ったものを、そのまま巻き出して押出機に再投入する方法；トリムやオフスペック品をロールに巻き取ったものを一定の大きさにカットした後、押出機に再投入する方法などが挙げられる。前記回収物を用いた複層フィルムは、層(Y)の代わりに層(Y')を用いること以外は、層(X)及び層(Y)を有する積層フィルムの製造方法として上述した方法と同様にして製造できる。

【0186】

前記回収物を用いた複層フィルムの層構成、厚みは、層(Y)の代わりに層(Y')を用いること以外は、上述した層(X)及び層(Y)を有する多層フィルムと同じである。

【0187】

前記回収物を用いた複層フィルムの製造方法によって得られる複層フィルムからなる合わせガラス用中間膜が本発明の好適な実施態様である。前記回収物を用いた複層フィルムは異物(未溶解分)が少ないため、当該複層フィルムは透明性に優れる。したがって、前記複層フィルムは合わせガラス用中間膜として有用である。当該合わせガラス用中間膜を用いて複数のガラス板を接着してなる合わせガラスもまた本発明の好適な実施態様である。前記合わせガラスは、層(X)及び層(Y)を有する複層フィルムを中間膜として用いた合わせガラスの製造方法として上述した方法により製造できる。こうして得られる合わせガラスのヘイズが1.0以下であることが好適である。

【実施例】

【0188】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。「重合度」は「粘度平均重合度」を意味する。

【0189】

10

20

30

40

50

[ポリ酢酸ビニルの合成]

P V A c - 1

攪拌機、温度計、窒素導入チューブ、還流管を備え付けた 6 L セパラブルフラスコに、あらかじめ脱酸素し、アセトアルデヒド (A A) を 5 0 0 p p m、アセトアルデヒドジメチルアセタール (D M A) を 5 0 p p m 含有する酢酸ビニルモノマー (V A M) 2 5 5 5 g ; アセトアルデヒドジメチルアセタールを 5 0 p p m 含有し、アセトアルデヒドの含有量が 1 p p m 未満であるメタノール (M e O H) 9 4 5 g ; 酢酸ビニルモノマー中の酒石酸の含有量が 2 0 p p m となる量の酒石酸 1 % メタノール溶液を仕込んだ。前記フラスコ内に窒素を吹き込みながら、フラスコ内の温度を 6 0 に調整した。なお、還流管には - 1 0 のエチレングリコール / 水溶液を循環させた。ジ n - プロピルパーオキシジカーボネートの 0 . 5 5 質量 % メタノール溶液を調製し、 1 8 . 6 m L を前記フラスコ内に添加し重合を開始した。このときのジ n - プロピルパーオキシジカーボネートの添加量は 0 . 0 8 1 g であった。ジ n - プロピルパーオキシジカーボネートのメタノール溶液を 2 0 . 9 m L / 時間の速度で重合終了まで逐次添加した。重合中、フラスコ内の温度を 6 0 に保った。重合開始から 4 時間後、重合液の固形分濃度が 2 5 . 1 % となった時点で、ソルビン酸を 0 . 0 1 4 1 g (重合液中に未分解で残存するジ n - プロピルパーオキシジカーボネートの 3 モル等量に相当する) 含有するメタノールを 1 2 0 0 g 添加した後、重合液を冷却し重合を停止した。重合停止時の酢酸ビニルモノマーの重合率は 3 5 . 0 % であった。重合液を室温まで冷却した後、水流アスピレータを用いてフラスコ内を減圧することにより、酢酸ビニルモノマーおよびメタノールを留去し、ポリ酢酸ビニルを析出させた。析出したポリ酢酸ビニルにメタノールを 3 0 0 0 g 添加し、 3 0 で加温しつつポリ酢酸ビニルを溶解させた後、再び水流アスピレータを用いてフラスコ内を減圧することにより、酢酸ビニルモノマーおよびメタノールを留去してポリ酢酸ビニルを析出させた。ポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解させた後、析出させる操作をさらに 2 回繰り返した。析出したポリ酢酸ビニルにメタノールを添加し、酢酸ビニルモノマーの除去率 9 9 . 8 % のポリ酢酸ビニル (P V A c - 1) の 4 0 質量 % のメタノール溶液を得た。

【 0 1 9 0 】

得られた P V A c - 1 のメタノール溶液の一部を用いて重合度を測定した。 P V A c - 1 のメタノール溶液に、ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が、 0 . 1 となるように水酸化ナトリウムの 1 0 % メタノール溶液を添加した。ゲル化物が生成した時点でゲルを粉碎し、メタノールでソックスレー抽出を 3 日間行った。得られたポリビニルアルコールを乾燥し、粘度平均重合度測定に供した。重合度は 1 7 0 0 であった。

【 0 1 9 1 】

P V A c - 2 ~ P V A c - 1 2

表 1 に記載した条件に変更したこと以外は、 P V A c - 1 と同様の方法により、ポリ酢酸ビニル (P V A c - 2 ~ P V A c - 1 2) を得た。なお、表 1 中の「 N D 」は 1 p p m 未満を意味する。得られた各ポリ酢酸ビニルの重合度を P V A c - 1 と同様にして求めた。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

【 表 1 】

合成例	VAM (g)	MeOH (g)	VAM中の不純物		MeOH中の不純物		開始剤 ¹⁾			重合時間 (hr)	固形分濃度 (%)	重合率	
			AA (ppm)	DMA (ppm)	AA (ppm)	DMA (ppm)	濃度 (g/L)	初期 (mL)	逐次 (mL/hr)			(%)	
PVAc-1	2555	945	500	50	ND	50	0.55	18.6	20.9	4.0	25.1	35.0	1700
PVAc-2	2800	700	150	15	ND	50	0.30	10.2	11.5	4.0	15.8	20.0	2400
PVAc-3	3164	336	100	10	ND	50	0.30	9.5	10.7	2.0	9.0	10.0	3600
PVAc-4	2555	945	10	2	ND	5	0.20	51.1	57.4	4.0	24.3	35.0	1700
PVAc-5	2590	910	950	50	ND	100	0.80	13.0	14.6	4.0	25.6	35.0	1700
PVAc-6	2520	980	ND	ND	ND	ND	0.50	20.2	22.7	4.0	24.7	35.0	1700
PVAc-7	2660	840	1500	100	150	20	0.80	13.3	14.9	4.0	26.3	35.0	1700
PVAc-8	2800	700	ND	ND	ND	ND	0.10	20.5	23.0	4.0	15.7	20.0	2400
PVAc-9	2958	542	1500	100	100	15	0.20	14.8	16.6	4.0	16.7	20.0	2400
PVAc-10	3150	350	ND	ND	ND	ND	0.30	9.5	10.6	2.0	9.0	10.0	3600
PVAc-11	3325	175	1300	120	100	15	0.30	8.0	9.0	2.0	8.5	9.0	3600
PVAc-12	2293	1207	10	2	ND	5	0.10	11.0	12.4	2.0	3.3	5.0	1700

1) 開始剤: シーナーポロ[®]ハ[®]オキシジカーボネートのMeOH溶液

2) 重合温度: 50°C

【 0 1 9 3 】

[ポリビニルアルコールの合成]

P V A - 1

P V A c - 1 のポリ酢酸ビニルの 40 質量% のメタノール溶液に対して、総固形分濃度 (けん化濃度) が 30 質量% となるように、メタノールおよびポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単量体単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が 0 . 0 2 0 となるように水酸化ナトリウムの 8 % メタノール溶液を攪拌下に加え、40 でけん化反応を開始した。けん化反応

10

20

30

40

50

の進行に伴ってゲル化物が生成した時点でゲルを粉碎し、粉碎後のゲルを40の容器に移し、けん化反応の開始から60分経過した時点で、メタノール/酢酸メチル/水(25/70/5質量比)の溶液に浸漬し、中和処理した。得られた膨潤ゲルを遠心分離し、膨潤ゲルの質量に対して、2倍の質量のメタノールを添加、浸漬し30分間放置した後、遠心分離する操作を4回繰り返し、601時間、100で2時間乾燥してPVA-1を得た。

【0194】

PVA-1の重合度およびけん化度を、JIS-K6726に記載の方法により求めた。重合度は1700、けん化度は99.1モル%であった。これらの物性データを表2にも示す。

10

【0195】

PVA-1を灰化した後に、ジャーレルアッシュ社製ICP発光分析装置「IRISA AP」を用いて、得られた灰分中のナトリウム量を測定することによりPVA-1の酢酸ナトリウム含有量を求めた。酢酸ナトリウム含有量0.7%(ナトリウム換算で0.20%)であった。これらの物性データを表2にも示す。

【0196】

PVA-2~5、比較PVA-1~3

表2に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量(ナトリウムの質量換算)をPVA-1と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

20

【0197】

【表2】

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度(モル%)	Na(%)
		けん化濃度(%)	NaOH(モル比)	MeOH量	回数			
PVA-1	PVAc-1	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.20
PVA-2	PVAc-4	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.11
PVA-3	PVAc-5	30	0.020	1.5	3	1700	99.1	0.31
PVA-4	PVAc-12	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.20
PVA-5	PVAc-1	30	0.020	1.4	3	1700	99.1	0.39
比較PVA-1	PVAc-6	30	0.020	2	4	1700	99.2	0.20
比較PVA-2	PVAc-7	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.17
比較PVA-3	PVAc-1	30	0.020	1	2	1700	99.2	0.56

30

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

【0198】

PVA-6、比較PVA-4及び5

表3に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量(ナトリウムの質量換算)をPVA-1と同様にして測定した。それらの結果を表3に示す。

40

【0199】

【表 3】

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)
		けん化濃 度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数			
PVA-6	PVAc-2	25	0.018	2	4	2400	98.7	0.14
比較PVA-4	PVAc-8	25	0.018	2	4	2400	98.3	0.11
比較PVA-5	PVAc-9	25	0.018	2	4	2400	98.3	0.22

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

10

【0200】

PVA-7、比較PVA-6及び7

表4に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量(ナトリウムの質量換算)をPVA-1と同様にして測定した。それらの結果を表4に示す。

【0201】

【表 4】

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)
		けん化濃 度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数			
PVA-7	PVAc-3	15	0.015	2	4	3600	98.5	0.17
比較PVA-6	PVAc-10	15	0.015	2	4	3600	98.3	0.11
比較PVA-7	PVAc-11	15	0.015	2	4	3600	98.3	0.22

20

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

【0202】

PVA-8~11、比較PVA-8及び9

表5に示す条件に変更したこと以外はPVA-1と同様にして各PVAを合成した。得られたPVAの重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量(ナトリウムの質量換算)をPVA-1と同様にして測定した。それらの結果を表5に示す。

【0203】

【表 5】

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)
		けん化濃 度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数			
PVA-8	PVAc-1	30	0.008	2	3	1700	88.2	0.20
PVA-9	PVAc-4	30	0.008	2	3	1700	88.1	0.11
PVA-10	PVAc-5	30	0.008	2	3	1700	88.3	0.14
PVA-11	PVAc-12	30	0.008	2	3	1700	87.8	0.20
比較PVA-8	PVAc-6	30	0.008	2	3	1700	88.2	0.14
比較PVA-9	PVAc-7	30	0.008	2	3	1700	88.1	0.14

40

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

【0204】

PVA-12、比較PVA-10及び11

50

表 6 に示す条件に変更したこと以外は P V A - 1 と同様に各 P V A を合成した。得られた P V A の重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）を P V A - 1 と同様に測定した。それらの結果を表 6 に示す。

【 0 2 0 5 】

【表 6】

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)
		けん化濃 度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数			
PVA-12	PVAc-2	25	0.007	2	3	2400	88.3	0.25
比較PVA-10	PVAc-8	25	0.007	2	3	2400	88.2	0.17
比較PVA-11	PVAc-9	25	0.007	2	3	2400	88.3	0.17

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

【 0 2 0 6 】

P V A - 1 3、比較 P V A - 1 2 及び 1 3

表 7 に示す条件に変更したこと以外は P V A - 1 と同様に各 P V A を合成した。得られた P V A の重合度、けん化度及び酢酸ナトリウムの含有量（ナトリウムの質量換算）を P V A - 1 と同様に測定した。それらの結果を表 7 に示す。

【 0 2 0 7 】

【表 7】

合成例	PVAc ¹⁾	けん化		洗浄 ²⁾		重合度	けん化度 (モル%)	Na (%)
		けん化濃 度(%)	NaOH (モル比)	MeOH 量	回数			
PVA-13	PVAc-3	15	0.006	2	3	3600	87.8	0.11
比較PVA-12	PVAc-10	15	0.006	2	3	3600	87.9	0.11
比較PVA-13	PVAc-11	15	0.006	2	3	3600	88.0	0.22

1) 括弧内の数値は、PVAcの混合質量比である。

2) 中和後の膨潤ゲルの洗浄に使用したMeOHの量(膨潤ゲルに対するMeOHの質量比)と、洗浄回数。

【 0 2 0 8 】

[P V B の 合 成]

P V B - 1

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 10 リットルのガラス製容器に、イオン交換水を 8100 g と P V A - 1 を 660 g 仕込み（P V A 濃度 7.5%）、内容物を 95 に昇温して P V A を完全に溶解させた。次に内容物を 120 rpm で攪拌しながら、10 まで約 30 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n - ブチルアルデヒド 384 g と 20% の塩酸 540 mL を添加し、ブチラール化反応を 150 分間行った。その後 60 分かけて 60 まで昇温し、60 にて 120 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で樹脂を再洗浄した後、乾燥して P V B - 1 を得た。

【 0 2 0 9 】

[P V B の 組 成]

P V B - 1 のブチラール化度（アセタール化度）、酢酸ビニル単量体単位の含有量、及びビニルアルコール単量体単位の含有量は J I S K 6 7 2 8 に従って測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は 68.2 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 0.9 モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 30.9 モル%であった。結果を表 8 にも示す。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 0 】

P V B - 2 ~ 5

原料 P V A を表 8 に示すものに変更したこと以外は P V B - 1 と同様にして P V B の合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 1 】

P V B - 6

n - ブチルアルデヒドの添加量を 3 2 0 g に変更したこと以外は P V B - 1 と同様にして P V B の合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 2 】

P V B - 7

n - ブチルアルデヒドの添加量を 3 6 2 g に変更したこと以外は P V B - 1 と同様にして P V B の合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 3 】

P V B - 8

n - ブチルアルデヒドの添加量を 4 4 9 g に変更したこと以外は P V B - 1 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 4 】

比較 P V B - 1 ~ 3

原料 P V A を表 8 に示すものに変更したこと以外は P V B - 1 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 5 】

比較 P V B - 4

原料 P V A を比較 P V A - 1 に変更したこと以外は、P V B - 6 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 6 】

比較 P V B - 5

原料 P V A を比較 P V A - 1 に変更したこと以外は、P V B - 8 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 7 】

比較 P V B - 6

原料 P V A を比較 P V A - 2 に変更したこと以外は、P V B - 6 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 8 】

比較 P V B - 7

原料 P V A を比較 P V A - 2 に変更したこと以外は、P V B - 8 と同様にしてポリビニルブチラルの合成及び評価を実施した。その結果を表 8 に示す。

【 0 2 1 9 】

10

20

30

【表 8】

PVB番号	使用PVA	重合度	アセタール化度 (mol%)	酢酸ビニル単位 (mol%)	ビニルアルコール単位 (mol%)
PVB-1	PVA-1	1700	68.2	0.9	30.9
PVB-2	PVA-2	1700	68.2	0.9	30.9
PVB-3	PVA-3	1700	68.4	0.9	30.7
PVB-4	PVA-4	1700	68.6	0.9	30.5
PVB-5	PVA-5	1700	68.5	0.9	30.6
PVB-6	PVA-1	1700	56.8	0.9	42.3
PVB-7	PVA-1	1700	64.3	0.9	34.8
PVB-8	PVA-1	1700	79.8	0.9	19.3
比較PVB-1	比較PVA-1	1700	68.2	0.8	31.0
比較PVB-2	比較PVA-2	1700	68.4	0.9	30.7
比較PVB-3	比較PVA-3	1700	68.3	0.8	30.9
比較PVB-4	比較PVA-1	1700	56.8	0.8	42.4
比較PVB-5	比較PVA-1	1700	79.8	0.8	19.4
比較PVB-6	比較PVA-2	1700	56.6	0.8	42.6
比較PVB-7	比較PVA-2	1700	79.6	0.8	19.6

10

20

【0220】

PVB-9

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8234g、PVA-6を526g仕込み（PVA濃度6.0%）、内容物を95に昇温して完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、15まで約30分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド307gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を120分間行った。その後60分かけて60まで昇温し、60にて120分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してポリビニルブチラールを得た。

30

【0221】

得られたポリビニルブチラールの組成をPVB-1と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は68.2モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は1.3モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は30.5モル%であった。次に、得られたPVB-9のGPC測定をPVB-1と同様にして行った。評価結果を表9に示す。

【0222】

比較PVB-8及び9

原料PVAを表9に示すものに変更したこと以外は、PVB-9と同様にしてPVBの合成及び評価を実施した。結果を表9に示す。

40

【0223】

【表 9】

PVB番号	使用PVA	重合度	アセタール化度 (mol%)	酢酸ビニル単位 (mol%)	ビニルアルコール単位 (mol%)
PVB-9	PVA-6	2400	68.2	1.3	30.5
比較PVB-8	比較PVA-4	2400	68.2	1.7	30.1
比較PVB-9	比較PVA-5	2400	68.3	1.7	30.0

50

【 0 2 2 4 】

P V B - 1 0

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8322g、PVA-7を438g仕込み（PVA濃度5.0%）、内容物を95に昇温してPVAを完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、20まで約30分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド256gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を120分間行った。その後60分かけて60まで昇温し、60にて120分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してPVBを得た。

10

【 0 2 2 5 】

得られたPVBの組成をPVB-1と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は68.1モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は1.5モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は30.4モル%であった。次に、得られたPVB-10のGPC測定をPVB-1と同様にして行った。評価結果を表10に示す。

【 0 2 2 6 】

比較PVB-10及び11

原料PVAを表10に示すものに変更したこと以外は、PVB-10と同様にしてPVBの合成及び評価を実施した。結果を表10に示す。

20

【 0 2 2 7 】

【表10】

PVB番号	使用PVA	重合度	アセタール化度 (mol%)	酢酸ビニル単量体単位 (mol%)	ビニルアルコール単量体単位 (mol%)
PVB-10	PVA-7	3600	68.1	1.5	30.4
比較PVB-10	比較PVA-6	3600	68.3	1.7	30.0
比較PVB-11	比較PVA-7	3600	68.4	1.7	29.9

30

【 0 2 2 8 】

P V B - 1 1

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8100g、PVA-8を660g仕込み（PVA濃度7.5%）、内容物を95に昇温して完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、15まで約30分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド432gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を90分間行った。その後30分かけて45まで昇温し、45にて180分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してPVBを得た。

40

【 0 2 2 9 】

得られたPVBの組成をPVB-1と同様にして測定した。ブチラール化度（アセタール化度）は74.1モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は8.1モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は17.8モル%であった。得られたPVB-11のGPC測定をPVB-1と同様にして行った。評価結果を表11に示す。

【 0 2 3 0 】

P V B - 1 2 ~ 1 4

原料PVAを表11に示すものに変更したこと以外は、PVB-11と同様にしてPVBの合成及び評価を実施した。結果を表11に示す。

【 0 2 3 1 】

P V B - 1 5

50

n - ブチルアルデヒドの添加量を 458 g に変更したこと以外は PVB - 11 と同様にして PVB の合成及び評価を実施した。結果を表 11 に示す。

【 0 2 3 2 】

比較 PVB - 12 及び 13

原料 PVA を表 11 に示すものに変更したこと以外は、 PVB - 11 と同様にして PVB の合成及び評価を実施した。結果を表 11 に示す。

【 0 2 3 3 】

比較 PVB - 14 及び 15

原料 PVA を表 11 に示すものに変更したこと以外は、 PVB - 15 と同様にして PVB の合成及び評価を実施した。結果を表 11 に示す。

【 0 2 3 4 】

【表 11】

PVB番号	使用PVA	重合度	アセタール化度 (mol%)	酢酸ビニル単位 (mol%)	ビニルアルコール単位 (mol%)
PVB-11	PVA-8	1700	74.1	8.1	17.8
PVB-12	PVA-9	1700	74.3	8.0	17.7
PVB-13	PVA-10	1700	74.2	7.9	17.9
PVB-14	PVA-11	1700	74.2	8.0	17.8
PVB-15	PVA-8	1700	78.5	7.5	14.0
比較PVB-12	比較PVA-8	1700	74.1	8.2	17.7
比較PVB-13	比較PVA-9	1700	74.3	8.0	17.7
比較PVB-14	比較PVA-8	1700	78.6	7.4	14.0
比較PVB-15	比較PVA-9	1700	78.6	7.4	14.0

【 0 2 3 5 】

PVB - 16

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 10 L リットルのガラス製容器に、イオン交換水を 8234 g、PVA - 12 を 526 g 仕込み (PVA 濃度 6.0%)、内容物を 95 に昇温して PVA を完全に溶解させた。次に内容物を 120 rpm で攪拌しながら、15 まで約 60 分かけて徐々に冷却した後、前記容器に n - ブチルアルデヒド 344 g と 20% の塩酸 540 mL を添加し、ブチラール化反応を 90 分間行った。その後 30 分かけて 45 まで昇温し、45 にて 180 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥して PVB を得た。

【 0 2 3 6 】

得られた PVB の組成を PVB - 1 と同様にして測定した。ブチラール化度 (アセタール化度) は 74.6 モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は 8.3 モル% であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は 17.1 モル% であった。得られた PVB - 16 の GPC 測定を PVB - 1 と同様にして行った。評価結果を表 12 に示す。

【 0 2 3 7 】

比較 PVB - 16 及び 17

原料 PVA を表 12 に示すものに変更したこと以外は、 PVB - 16 と同様にして PVB の合成及び評価を実施した。結果を表 12 に示す。

【 0 2 3 8 】

10

20

30

40

【表 1 2】

PVB番号	使用PVA	重合度	アセ ター ル 化 度 (mol%)	酢酸 ビニ ル 単 位 (mol%)	ビニルア ルコ ール 単 位 (mol%)
PVB-16	PVA-12	2400	74.6	8.3	17.1
比較PVB-16	比較PVA-10	2400	74.6	8.2	17.2
比較PVB-17	比較PVA-11	2400	74.5	8.1	17.4

【 0 2 3 9】

PVB - 17

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた10リットルのガラス製容器に、イオン交換水を8234g、PVA-13を438g仕込み(PVA濃度5.0%)、内容物を95に昇温してPVAを完全に溶解させた。次に内容物を120rpmで攪拌しながら、15まで約60分かけて徐々に冷却した後、前記容器にn-ブチルアルデヒド265gと20%の塩酸540mLを添加し、ブチラール化反応を90分間行った。その後30分かけて45まで昇温し、45にて180分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和した。引き続き、イオン交換水で再洗浄、乾燥してPVBを得た。

【 0 2 4 0】

得られたPVBの組成をPVB-1と同様にして測定した。PVBのブチラール化度(平均アセタール化度)は73.2モル%、酢酸ビニル単量体単位の含有量は8.1モル%であり、ビニルアルコール単量体単位の含有量は18.7モル%であった。得られたPVB-17のGPC測定をPVB-1と同様に行った。評価結果を表13に示す。

【 0 2 4 1】

比較PVB - 18及び19

原料PVAを表13に示すものに変更したこと以外は、PVB-17と同様にしてPVBの合成及び評価を実施した。結果を表13に示す。

【 0 2 4 2】

【表 1 3】

PVB番号	使用PVA	重合度	アセ ター ル 化 度 (mol%)	酢酸 ビニ ル 単 位 (mol%)	ビニルア ルコ ール 単 位 (mol%)
PVB-17	PVA-13	3600	73.2	8.1	18.7
比較PVB-18	比較PVA-12	3600	73.8	7.9	18.3
比較PVB-19	比較PVA-13	3600	73.6	8.2	18.2

【 0 2 4 3】

実施例 1

[層(X)の作製]

合成したPVB-1の粉体50質量部、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19質量部、及び紫外線吸収剤としてチバ・ジャパン社製「Tinuvin328」0.175質量部を、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、170、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素(100mL/分)を吹き込み続けた。得られた混練物を150、5MPa、30分間熱プレスして、厚み320μmのフィルムを作製した。

【 0 2 4 4】

[層(Y)の作製]

ZnSb₂O₆である無水アンチモン酸亜鉛メタノール分散液(日産化学株式会社製「

C X - Z 6 9 3 M - F」) をビーズミルで粉碎処理することにより、濃度 6 0 質量% のアンチモン酸亜鉛メタノール分散液を作製した。得られた分散液 1 . 6 2 質量部、リン酸エステルとしてビックケミー社製「DISPERBYK - 1 0 2」0 . 2 4 質量部及び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 1 2 . 1 質量部を混合して得られた分散液、トリエチレングリコール - ジ 2 - エチルヘキサノエート 1 2 . 2 質量部、酢酸マグネシウムと酢酸カリウムとの混合物 (混合質量比 : 2 / 1) の 2 5 質量% 水溶液 0 . 1 0 質量部、及び合成した P V B - 1 1 の粉体 4 3 質量部を、上記ラボプラストミルを用い、1 7 0 、 5 0 r p m にて 5 分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素 (1 0 0 m L / 分) を吹き込み続けた。得られた混練物を 1 5 0 、 5 M P a 、 3 0 分間熱プレスして、厚み 1 2 0 μ m のフィルムを作製した。

10

【 0 2 4 5 】

[複層フィルムの作製]

層 (X) 及び層 (Y) を層 (X) / 層 (Y) / 層 (X) の順に重ね、厚さ 7 6 0 μ m の型枠で 1 3 5 、 1 0 k g / c m ² の条件でプレスして、層 (X) (3 2 0 μ m) / 層 (Y) (1 2 0 μ m) / 層 (X) (3 2 0 μ m) からなる複層フィルムを得た。

【 0 2 4 6 】

[G P C 測定]

(測定装置)

V I S C O T E C H 製「G P C m a x」を用いて G P C 測定を行った。示差屈折率検出器として V I S C O T E C H 製「T D A 3 0 5」を用いた。紫外可視吸光光度検出器として V I S C O T E C H 製「U V D e t e c t o r 2 6 0 0」を用いた。当該吸光光度検出器の検出用セルの光路長は 1 0 m m である。G P C カラムには昭和電工株式会社製「G P C H F I P - 8 0 6 M」を用いた。また、解析ソフトには、装置付属の O m n i S E C (V e r s i o n 4 . 7 . 0 . 4 0 6) を用いた。

20

【 0 2 4 7 】

(測定条件)

移動相には、2 0 m m o l / l トリフルオロ酢酸ナトリウム含有 H F I P を用いた。移動相の流速は 1 . 0 m l / 分とした。試料注入量は 1 0 0 μ l とし、G P C カラム温度 4 0 にて測定した。

【 0 2 4 8 】

なお、試料中の P V A 粘度平均重合度が 2 4 0 0 を超える試料は、適宜希釈した試料 (1 0 0 μ l) を用いて G P C 測定を行った。実測値から下記式により、試料濃度が 1 . 0 0 m g / m l の場合における吸光度を算出した。(m g / m l) は希釈された試料の濃度である。

30

試料濃度 1 . 0 0 m g / m l における吸光度 = (1 . 0 0 /) \times 吸光度の測定値

【 0 2 4 9 】

(検量線の作成)

標品として、A g i l e n t T e c h n o l o g i e s 製の単分散の P M M A (ピークトップ分子量 : 1 9 4 4 0 0 0 、 7 9 0 0 0 0 、 4 6 7 4 0 0 、 2 7 1 4 0 0 、 1 4 4 0 0 0 、 7 9 2 5 0 、 3 5 3 0 0 、 1 3 3 0 0 、 7 1 0 0 、 1 9 6 0 、 1 0 2 0 、 6 9 0) を測定し、示差屈折率検出器および吸光光度検出器のそれぞれについて、溶出容量を P M M A 分子量に換算するための検量線を作成した。各検量線の作成には、前記解析ソフトを用いた。なお、本測定においては P M M A の測定において、1 9 4 4 0 0 0 と 2 7 1 4 0 0 0 の両分子量の標準試料同士のピークが分離できる状態のカラムを用いた。

40

【 0 2 5 0 】

なお、本装置においては、示差屈折率検出器から得られるシグナル強度はミリボルトで、吸光光度検出器から得られるシグナル強度は吸光度 (a b s u n i t : アブソーバンスユニット) で表される。

50

【 0 2 5 1 】

(試料の調整)

得られた複層フィルムを圧力 2 M P a、2 3 0 にて、3 時間熱プレスすることにより加熱後、冷却して加熱処理されたフィルムを得た。その中央付近からフィルムの面に対して垂直に切断して得られたフィルム片を試料とした。

【 0 2 5 2 】

(測定)

得られた試料を 2 0 m m o l / l トリフルオロ酢酸ナトリウム含有 H F I P に溶解し、試料が溶解した溶液 (濃度 1 . 0 0 m g / m l) を調製した。当該溶液を 0 . 4 5 μ m のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過した後、G P C 測定した。このときの、
 溶出容量から換算した分子量 (P M M A 換算分子量) に対して、示差屈折率検出器で測定されたシグナル強度をプロットしたクロマトグラムを作成して、ピークトップ分子量 (A) 及びピークトップ分子量 (A) におけるシグナル強度 (a) を求めた。また、分子量 (P M M A 換算分子量) に対して、吸光光度検出器 (測定波長 2 8 0 n m) で測定されたシグナル強度 (吸光度) をプロットしたクロマトグラムを作成して、ピークトップ分子量 (B) 及びピークトップ分子量 (B) におけるシグナル強度 (吸光度、 b) を求めた。

10

【 0 2 5 3 】

得られたピークトップ分子量 (A) 及びピークトップ分子量 (B) を下記式

$$(A - B) / A$$

に代入して得られた値は 0 . 4 9 であった。結果を表 1 4 にも示す。

20

【 0 2 5 4 】

測定波長を 3 2 0 n m に変更したこと以外は、ピークトップ分子量 (B) 及びシグナル強度 (吸光度、 b) を求めた方法と同様にして、ピークトップ分子量 (C) 及びピークトップ分子量 (C) におけるシグナル強度 (吸光度、 c) をそれぞれ求めた。ピークトップ分子量 (A) とピークトップ分子量 (C) とを下記式

$$(A - C) / A$$

に代入して得られた値は 0 . 5 1 であった。結果を表 1 4 にも示す。

【 0 2 5 5 】

単分散の P M M A として、A m e r i c a n P o l y m e r S t a n d a r d C o r p . 社製「 P M M A 8 5 K 」 (重量平均分子量 8 5 4 5 0、数平均分子量 7 4 3 0 0、固有粘度 0 . 3 0 9) を使用した。試料を当該 P M M A に変更したこと以外は上記方法と同様にして P M M A の G P C 測定を行った。ピークトップ分子量 (A) を求めた方法と同様にして求めた、示差屈折率検出器で測定されたピークトップ分子量におけるシグナル強度 (x) は 3 9 0 . 8 2 m V であった。また、ピークトップ分子量 (B) を求めた方法と同様にして求めた、吸光光度検出器 (2 2 0 n m) で測定されたピークトップ分子量におけるシグナル強度 (吸光度、 y) は 2 6 9 . 2 8 m V (0 . 2 6 9 2 8 アブソーバンスユニット) であった。

30

【 0 2 5 6 】

シグナル強度 (a)、ピークトップ分子量 (b)、シグナル強度 (x) 及びシグナル強度 (y) を下記式

$$(b / y) / (a / x)$$

に代入して得られた値は 2 . 8 2 × 1 0 ⁻² であった。結果を表 1 4 にも示す。

40

【 0 2 5 7 】

シグナル強度 (a)、ピークトップ分子量 (c)、シグナル強度 (x) 及びシグナル強度 (y) を下記式

$$(c / y) / (a / x)$$

に代入して得られた値は 1 . 6 0 × 1 0 ⁻² であった。結果を表 1 4 にも示す。

【 0 2 5 8 】

[フィルム中の未溶解分]

得られた積層フィルムを 2 枚の透明なガラス板 (2 0 c m × 2 0 c m) の間に挟み、ガラ

50

ス板とフィルムとの間の空気を押し出しながら 110 にてプレスロールを通すことにより予備接着を行った。予備接着後の積層体をオートクレーブにて 135 、 1.2 MPa で 30 分間静置することにより合わせガラスを作製（合計 20 枚）した。拡大鏡を用いて得られた合わせガラス中の異物の数を目視観察によりカウントした。合わせガラス 20 枚中の合計異物数を求め、以下の判定基準で評価した。結果を表 14 に示す。

A : 0 (個 / 20 枚)

B : 1 (個 / 20 枚)

C : 2 ~ 3 (個 / 20 枚)

D : 4 ~ 8 (個 / 20 枚)

E : 9 以上 (個 / 20 枚)

10

【0259】

[可視光透過率・日照透過率の測定]

上記「フィルム中の未溶解分」と同様にして合わせガラスを作製した。島津製作所株式会社製の分光光度計「Solid Spec - 3700」を用い、作製した合わせガラスについて、波長領域 280 ~ 2500 nm の透過率を測定した。そして、JIS R3106 に準じ、380 ~ 780 nm の可視光透過率 (%) を求めた。また、JIS R3106 記載の重価係数を用いて 300 ~ 2500 nm の日射透過率 (%) を求めた。結果を表 14 に示す。

【0260】

[フィルムの着色性]

20

上記「積層フィルムの作製」で得られた積層フィルムを、230 、圧力 2 MPa、3 時間熱処理した。熱処理前の積層フィルムと当該熱処理後の積層フィルムの黄色度をそれぞれ測定し、両者の黄色度の差 (YI) から以下の判定基準で着色性を評価した。測定は、スガ試験機株式会社製 SM カラーコンピュータ「SM - T - H」を用い、JIS K7105 に従って行った。結果を表 14 に示す。

A : 0.5 未満

B : 0.5 以上 1.0 未満

C : 1.0 以上 2.0 未満

D : 2.0 以上 3.0 未満

E : 3.0 以上

30

【0261】

[回収物を用いた単層フィルムの作製]

上記「積層フィルムの作製」にて得られた積層フィルムを 1 cm x 1 cm の大きさにカットした。カットした積層フィルム 100 質量部に対して、未使用の PVB - 1 の粉体 70 質量部、及び可塑剤として、ひまし油 (グリセリントリカルボン酸エステルであって、カルボン酸エステル部分の 86 質量% がリシノール酸エステルであり、13 質量% がパルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステルのいずれかであり、1 質量% がその他のカルボン酸エステルで構成；1 分子あたりの水酸基の数 2.6 個、水酸基価 160 mg KOH / g、水酸基価に基づく数平均分子量 910) 30 質量部の比率にて、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、180 、50 rpm にて 5 分間熔融混練した。熔融混練中、原料混合物からの発煙はなかった。混練後のサンプルを熱プレス (170 、30 分) して、20 cm x 20 cm、厚み 760 μm の単層フィルムを得た。

40

【0262】

[回収物を用いた単層フィルムの着色性]

上記の「回収物を用いた単層フィルムの作製」で得られた単層フィルムを、230 、圧力 2 MPa、3 時間熱処理した。熱処理前の単層フィルムと当該熱処理後の単層フィルムの黄色度をそれぞれ測定し、両者の黄色度の差 (YI) から以下の判定基準で着色性を評価した。測定は、スガ試験機株式会社製 SM カラーコンピュータ「SM - T - H」を用い、JIS K7105 に従って行った。結果を表 15 に示す。

50

- A : 0 . 5 未 満
- B : 0 . 5 以 上 1 . 0 未 満
- C : 1 . 0 以 上 2 . 0 未 満
- D : 2 . 0 以 上 3 . 0 未 満
- E : 3 . 0 以 上

【 0 2 6 3 】

[回 収 物 を 用 いた 単 層 フィルム の ヘイズ]

上記の (回 収 再 利 用 単 層 P V B フィルム の 作 製) で 得 ら れ た 単 層 フィルム を、 上 記 (フィルム 中 の 未 溶 解 分) と 同 様 の 方 法 で 合 わ せ ガ ラ ス 1 枚 を 作 製 し た。 得 ら れ た 合 わ せ ガ ラ ス を ス ガ 試 験 機 社 製、ヘーズメーター (H Z - 1) を 使 用 し、 合 わ せ ガ ラ ス - 1 の ヘイズ を 測 定 し、 以 下 の 評 価 基 準 に て 評 価 し た。 結 果 を 表 1 5 に 示 す。

10

- A : 0 . 5 未 満
- B : 0 . 5 以 上 1 . 0 未 満
- C : 1 . 0 以 上 2 . 0 未 満
- D : 2 . 0 以 上 3 . 0 未 満
- E : 3 . 0 以 上

【 0 2 6 4 】

[回 収 物 を 用 いた 複 層 フィルム の 作 製]

上記「積層フィルムの作製」にて得られた積層フィルムを1cm×1cmの大きさにカットした。カットした積層フィルム100質量部に対して、PVB-1の粉体70質量部、及び可塑剤として、ひまし油(グリセリントリカルボン酸エステルであって、カルボン酸エステル部分の86質量%がリシノール酸エステルであり、13質量%がパルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステルのいずれかであり、1質量%がその他のカルボン酸エステルで構成；1分子あたりの水酸基の数2.6個、水酸基価160mg KOH/g、水酸基価に基づく数平均分子量910)15質量部、前述の濃度60質量%のアンチモン酸亜鉛メタノール分散液1.1質量部、前述のリン酸エステル0.17質量部及び前述のひまし油15質量部を混合して得られた分散液を、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、180、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、原料混合物からの発煙はなかった。混練後のサンプルを熱プレス(170、30分)して、20cm×20cm、厚み120µmの単層PVBフィルムを得た。これを層(Y')とした。得られた層(Y')を層(Y)の代わりに用いたこと以外は上記「積層フィルムの作製」と同様にして、層(X)(320µm)/層(Y')(120µm)/層(X)(320µm)からなる積層フィルムを得た。

20

30

【 0 2 6 5 】

[回 収 物 を 用 いた 複 層 フィルム の ヘイズ]

「回 収 物 を 用 いた 単 層 P V B フィルム の ヘイズ」と 同 様 の 方 法 に よ り、 得 ら れ た 回 収 物 を 用 いた 複 層 フィルム の ヘイズ を 測 定 し た。 結 果 を 表 1 5 に 示 す。

【 0 2 6 6 】

[回 収 物 を 用 いた 複 層 フィルム の 可 視 光 透 過 率 ・ 日 照 透 過 率 の 測 定]

40

「回 収 物 を 用 いた 単 層 P V B フィルム の ヘイズ」と 同 様 の 方 法 に よ り、 得 ら れ た 回 収 物 を 用 いた 複 層 フィルム の 可 視 光 透 過 率 及 び 日 照 透 過 率 を 測 定 し た。 結 果 を 表 1 5 に 示 す。

【 0 2 6 7 】

[回 収 物 を 用 いた 複 層 フィルム の 着 色 性]

「回 収 物 を 用 いた 単 層 P V B フィルム の ヘイズ」と 同 様 の 方 法 に よ り、 得 ら れ た 回 収 物 を 用 いた 複 層 フィルム の 着 色 性 を 評 価 し た。 結 果 を 表 1 5 に 示 す。

【 0 2 6 8 】

実施例 2 ~ 5

層(X)の作製に用いるPVB、層(Y)の作製に用いるPVB、回収物に添加するPVBをそれぞれ表14及び15に示すものに変更したこと以外は実施例1と同様にして各

50

フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 1 4 及び 1 5 に示す。

【 0 2 6 9 】

実施例 6 及び 7

層 (X) の作製に用いる P V B、回収物に添加する P V B をそれぞれ表 1 4 及び 1 5 に示すものに変更し、層 (X) および層 (Y) の作製に用いる可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 1 4 及び 1 5 に示す。

【 0 2 7 0 】

実施例 8

層 (X) の作製に用いる P V B、層 (Y) の作製に用いる P V B、回収物に添加する P V B をそれぞれ表 1 4 及び 1 5 に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 1 4 及び 1 5 に示す。

【 0 2 7 1 】

実施例 9 ~ 1 1

回収物に添加する可塑剤をそれぞれ表 1 4 及び 1 5 に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 1 4 及び 1 5 に示す。

【 0 2 7 2 】

実施例 1 2

アンチモン酸亜鉛メタノール分散液の代わりに錫ドープ酸化インジウムイソプロパノール分散液 (三菱マテリアル株式会社製「 I T O イソプロパノール分散液」) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 1 4 及び 1 5 に示す。

【 0 2 7 3 】

比較例 1 ~ 3、5、7 ~ 9

層 (X) の作製に用いる P V B、層 (Y) の作製に用いる P V B、回収物に添加する P V B をそれぞれ表 1 4 及び 1 5 に示すものに変更したこと以外は実施例 1 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 1 4 及び 1 5 に示す。

【 0 2 7 4 】

比較例 4 及び 6

層 (X) の作製に用いる P V B、層 (Y) の作製に用いる P V B、回収物に添加する P V B をそれぞれ表 1 4 及び 1 5 に示すものに変更し、層 (X) および層 (Y) の作製に用いる可塑剤をジブトキシエチルアジペートに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 1 4 及び 1 5 に示す。

【 0 2 7 5 】

10

20

30

【表 1 4】

実施例 および 比較例	GPC測定結果				遮熱PVBフィルムの評価				
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	層構成 および 各層の厚み(μm)	未溶 解分	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例1	0.49	0.51	2.82×10^{-2}	1.60×10^{-2}	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	84.1	61.5	A
実施例2	0.58	0.54	1.48×10^{-2}	7.70×10^{-3}	PVB-2 / PVB-12 / PVB-2 320 / 120 / 320	B	80.1	60.3	A
実施例3	0.20	0.36	1.85×10^{-1}	5.93×10^{-2}	PVB-3 / PVB-13 / PVB-3 320 / 120 / 320	A	81.3	61.4	B
実施例4	0.24	0.37	1.32×10^{-2}	6.55×10^{-3}	PVB-4 / PVB-14 / PVB-4 320 / 120 / 320	C	78.5	60.1	A
実施例5	0.36	0.46	1.22×10^{-1}	5.96×10^{-2}	PVB-5 / PVB-11 / PVB-5 320 / 120 / 320	A	80.9	61.2	B
実施例6	0.54	0.55	3.92×10^{-2}	2.01×10^{-2}	PVB-6 / PVB-11 / PVB-6 320 / 120 / 320	B	80.3	60.9	A
実施例7	0.52	0.52	3.43×10^{-2}	1.71×10^{-2}	PVB-7 / PVB-11 / PVB-7 320 / 120 / 320	B	80.5	60.6	A
実施例8	0.47	0.48	2.43×10^{-2}	1.53×10^{-2}	PVB-8 / PVB-15 / PVB-8 320 / 120 / 320	A	80.4	60.7	B
実施例9	0.49	0.51	2.82×10^{-2}	1.60×10^{-2}	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	84.1	61.5	A
実施例10	0.49	0.51	2.82×10^{-2}	1.60×10^{-2}	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	84.1	61.5	A
実施例11	0.49	0.51	2.82×10^{-2}	1.60×10^{-2}	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	84.1	61.5	A
実施例12	0.49	0.51	2.82×10^{-2}	1.60×10^{-2}	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	84.6	61.5	A
比較例1	0.57	0.58	3.84×10^{-3}	2.89×10^{-3}	比較PVB-1/比較PVB-12/比較PVB-1 320 / 120 / 320	E	76.2	58.3	A
比較例2	0.19	0.21	3.21×10^{-1}	1.31×10^{-1}	比較PVB-2/比較PVB-13/比較PVB-2 320 / 120 / 320	A	75.7	59.6	E
比較例3	0.23	0.25	2.69×10^{-1}	8.83×10^{-2}	比較PVB-3/比較PVB-13/比較PVB-3 320 / 120 / 320	A	76.7	60.2	D
比較例4	0.56	0.56	5.75×10^{-3}	3.72×10^{-3}	比較PVB-4/比較PVB-12/比較PVB-4 320 / 120 / 320	E	76.4	58.7	A
比較例5	0.58	0.48	5.27×10^{-3}	2.77×10^{-3}	比較PVB-5/比較PVB-14/比較PVB-5 320 / 120 / 320	E	76.8	59.3	A
比較例6	0.18	0.20	3.24×10^{-1}	1.33×10^{-1}	比較PVB-6/比較PVB-13/比較PVB-6 320 / 120 / 320	B	75.2	57.8	E
比較例7	0.20	0.23	3.18×10^{-1}	1.29×10^{-1}	比較PVB-7/比較PVB-15/比較PVB-7 320 / 120 / 320	A	75.8	59.6	E
比較例8	0.56	0.58	9.96×10^{-3}	4.98×10^{-3}	比較PVB-1/PVB-11/比較PVB-1 320 / 120 / 320	D	77.8	60.4	A
比較例9	0.23	0.27	2.53×10^{-1}	1.08×10^{-1}	比較PVB-2/PVB-11/比較PVB-2 320 / 120 / 320	A	77.2	59.8	E

10

20

30

【 0 2 7 6 】

【表 15】

実施例 および 比較例	回収物を用いたフィルムの評価								
	回収物を用いたフィルム(単層及び複層) 作製時の混練条件			単層フィルムの 評価		複層フィルムの評価			
	PVB番号 ／添加量 ¹⁾ (質量部)	可塑剤／添加量 ²⁾ (質量部)	熔融混 練中の 発煙の 有無	ヘイズ	耐着 色性	ヘイズ	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例1	PVB-1 / 70	ひまし油 / 30	無	A	A	A	82.4	60.3	A
実施例2	PVB-2 / 70	ひまし油 / 30	無	B	A	B	78.5	59.1	A
実施例3	PVB-3 / 70	ひまし油 / 30	無	A	B	A	79.7	60.2	B
実施例4	PVB-4 / 70	ひまし油 / 30	無	C	A	C	76.9	58.9	A
実施例5	PVB-5 / 70	ひまし油 / 30	無	A	B	A	79.3	60.0	B
実施例6	PVB-6 / 70	ひまし油 / 30	無	B	A	B	78.7	59.7	A
実施例7	PVB-7 / 70	ひまし油 / 30	無	B	A	B	78.9	59.4	A
実施例8	PVB-8 / 70	ひまし油 / 30	無	A	B	A	78.8	59.5	B
実施例9	PVB-1 / 70	トリエチレングリコール モノ2-エチルヘキサノエート / 30	有	C	A	C	81.6	59.7	A
実施例10	PVB-1 / 70	トリエチレングリコール ジ2-エチルヘキサノエート / 30	無	D	A	D	80.7	59.0	A
実施例11	PVB-1 / 70	ポリオキシエチレンモノ 4-メチルフェニルエーテル ³⁾ / 30	無	A	A	A	82.9	60.8	A
実施例12	PVB-1 / 70	ひまし油 / 30	無	A	A	A	82.9	60.3	A
比較例1	比較PVB-1 / 70	ひまし油 / 30	無	E	A	E	73.9	56.6	A
比較例2	比較PVB-2 / 70	ひまし油 / 30	無	A	E	A	73.4	57.8	E
比較例3	比較PVB-3 / 70	ひまし油 / 30	無	A	D	A	74.4	58.4	D
比較例4	比較PVB-4 / 70	ひまし油 / 30	無	E	A	E	74.2	56.9	A
比較例5	比較PVB-5 / 70	ひまし油 / 30	無	E	A	E	74.5	57.5	A
比較例6	比較PVB-6 / 70	ひまし油 / 30	無	B	E	B	72.9	56.1	E
比較例7	比較PVB-7 / 70	ひまし油 / 30	無	A	E	A	73.5	57.8	E
比較例8	比較PVB-1 / 70	ひまし油 / 30	無	D	A	D	75.5	58.6	A
比較例9	比較PVB-2 / 70	ひまし油 / 30	無	A	E	A	74.9	58.0	E

1)回収物100質量部に対するPVBの添加量

2)回収物100質量部に対する可塑剤の添加量

3)ポリオキシエチレン部分の平均繰返し単位数は5

【 0 2 7 7 】

実施例 1 3

[層 (X) の作製]

合成した P V B - 1 の粉体 5 0 質量部、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 1 9 質量部、及び紫外線吸収剤としてチバ・ジャパン社製「T i n u v i n 3 2 8」を 0 . 1 7 5 質量部とを、株式会社東洋精機製作所製ラボプラスミル「Cモデル」を用い、1 7 0 、 5 0 r p mにて5分間熔融混練した。熔融混練中、容器内に窒素(1 0 0 m L / 分)を吹き込み続けた。得られた混練物を 1 5 0 、 5 M P a、

10

20

30

40

50

30分間熱プレスして、厚み310 μ mのフィルムを作製した。

【0278】

[層(Y)の作製]

ZnSb₂O₆である無水アンチモン酸亜鉛メタノール分散液(日産化学株式会社製「CX-Z693M-F」)をビーズミルで粉碎処理することにより、濃度60質量%のアンチモン酸亜鉛メタノール分散液を作製した。得られた分散液1.62質量部、リン酸エステルとしてピックケミー社製「DISPERBYK-102」0.24質量部及び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14.3質量部を混合して得られた分散液、トリエチレングリコール-ジ2-エチルヘキサノエート14.4質量部、酢酸マグネシウムと酢酸カリウムとの混合物(混合質量比:2/1)の25質量%水溶液0.10質量部、及び合成したPVB-16の粉体43質量部を、上記ラボプラストミルを用い、170、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素(100mL/分)を吹き込み続けた。得られた混練物を150、5MPa、30分間熱プレスして、厚み140 μ mのフィルムを作製した。

10

【0279】

[積層フィルムの作製]

層(X)及び層(Y)を層(X)/層(Y)/層(X)の順に重ね、厚さ760 μ mの型枠で135、10kg/cm²の条件でプレスして、層(X)(310 μ m)/層(Y)(140 μ m)/層(X)(310 μ m)からなる積層フィルムを得た。

【0280】

20

得られた積層フィルムの評価を実施例1と同様にして評価した。また、得られた積層フィルムを回収物として用いたこと以外は実施例1と同様にして、回収物を用いた単層及び複層フィルムを作製し、それぞれ評価した。結果を表16及び17に示す。

【0281】

比較例10~13

層(X)の作製に用いるPVB、層(Y)の作製に用いるPVB、回収物に添加するPVBをそれぞれ表16及び17に示すものに変更したこと以外は実施例13と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表16及び17に示す。

【0282】

【表16】

30

実施例 および 比較例	GPC測定結果				遮熱PVBフィルムの評価				
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	層構成 および 各層の厚み(μ m)	未溶 解分	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例13	0.49	0.51	2.84*10 ⁻²	1.64*10 ⁻²	PVB-1 / PVB-16/ PVB-1 310 / 140 / 310	A	83.4	61.1	A
比較例10	0.63	0.63	5.45*10 ⁻³	2.95*10 ⁻³	比較PVB-1/比較PVB-16/比較PVB-1 310 / 140 / 310	E	76.0	58.1	A
比較例11	0.20	0.23	3.11*10 ⁻¹	1.26*10 ⁻¹	比較PVB-2/比較PVB-17/比較PVB-2 310 / 140 / 310	A	75.4	59.2	E
比較例12	0.55	0.59	9.98*10 ⁻³	4.99*10 ⁻³	比較PVB-1/PVB-16/比較PVB-1 310 / 140 / 310	D	77.2	59.8	A
比較例13	0.24	0.30	2.47*10 ⁻¹	1.06*10 ⁻¹	比較PVB-2/PVB-16/比較PVB-2 310 / 140 / 310	A	76.8	59.4	D

40

【0283】

【表 17】

実施例 および 比較例	回収物を用いたフィルムの評価								
	回収物を用いたフィルム(単層及び複層) 作製時の混練条件			単層フィルムの 評価		複層フィルムの評価			
	PVB番号 ／添加量 ¹⁾ (質量部)	可塑剤／添加量 ²⁾ (質量部)	溶融混 練中の 発煙の 有無	ヘイズ	耐着 色性	ヘイズ	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例13	PVB-1 ／70	ひまし油 / 30	無	A	A	A	81.7	59.9	A
比較例10	比較PVB-1 ／70	ひまし油 / 30	無	E	A	E	73.7	56.4	A
比較例11	比較PVB-2 ／70	ひまし油 / 30	無	A	E	A	73.1	57.4	E
比較例12	比較PVB-1 ／70	ひまし油 / 30	無	D	A	D	74.9	58.0	A
比較例13	比較PVB-2 ／70	ひまし油 / 30	無	A	D	A	74.5	57.6	D

1)回収物100質量部に対するPVBの添加量

2)回収物100質量部に対する可塑剤の添加量

【0284】

実施例14

[層(X)の作製]

合成したPVB-1の粉体50質量部、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19質量部、及び紫外線吸収剤としてチバ・ジャパン社製「Tinuvin328」を0.175質量部とを、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、170、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素(100mL/分)を吹き込み続けた。得られた混練物を150、5MPa、30分間熱プレスして、厚み300μmのフィルムを作製した。

【0285】

[層(Y)の作製]

ZnSb₂O₆である無水アンチモン酸亜鉛メタノール分散液(日産化学株式会社製「CX-Z693M-F」)をビーズミルで粉砕処理することにより、濃度60質量%のアンチモン酸亜鉛メタノール分散液を作製した。得られた分散液1.62質量部、リン酸エステルとしてピックケミー社製「DISPERBYK-102」0.24質量部及び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21質量部を混合して得られた分散液、トリエチレングリコール-ジ2-エチルヘキサノエート22質量部、酢酸マグネシウムと酢酸カリウムとの混合物(混合質量比:2/1)の25質量%水溶液0.10質量部、及び合成したPVB-17の粉体43質量部を、上記ラボプラストミルを用い、170、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素(100mL/分)を吹き込み続けた。得られた混練物を150、5MPa、30分間熱プレスして、厚み160μmのフィルムを作製した。

【0286】

[積層フィルムの作製]

層(X)及び層(Y)を層(X)/層(Y)/層(X)の順に重ね、厚さ760μmの型枠で135、10kg/cm²の条件でプレスして、層(X)(300μm)/層(Y)(160μm)/層(X)(300μm)からなる積層フィルムを得た。

【0287】

得られた積層フィルムの評価を実施例1と同様にして評価した。また、得られた積層フィルムを回収物として用いたことと、新たに添加するPVBの量と可塑剤の量を表18及び19に示すとおりに変更したこと以外は実施例1と同様にして、回収物を用いた単層及び複層フィルムを作製し、それぞれ評価した。結果を表18及び19に示す。

【0288】

10

20

30

40

50

比較例 14 ~ 17

層(X)の作製に用いるPVB、層(Y)の作製に用いるPVB、回収物に添加するPVBをそれぞれ表18及び19に示すものに変更したこと以外は実施例14と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表18及び19に示す。

【0289】

【表18】

実施例 および 比較例	GPC測定結果				遮熱PVBフィルムの評価				
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	層構成 および 各層の厚み(μm)	未溶 解分	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例14	0.55	0.56	2.74×10^{-2}	1.60×10^{-2}	PVB-1 / PVB-17 / PVB-1 300 / 160 / 300	A	81.4	60.2	A
比較例14	0.62	0.63	5.40×10^{-3}	2.94×10^{-3}	比較PVB-1/比較PVB-18/比較PVB-1 300 / 160 / 300	E	75.3	57.4	A
比較例15	0.25	0.29	3.12×10^{-1}	1.21×10^{-1}	比較PVB-2/比較PVB-19/比較PVB-2 300 / 160 / 300	A	75.2	58.6	E
比較例16	0.63	0.62	9.97×10^{-3}	4.98×10^{-3}	比較PVB-1 / PVB-17 / 比較PVB-1 300 / 160 / 300	D	76.7	59.3	A
比較例17	0.31	0.32	2.38×10^{-1}	1.03×10^{-1}	比較PVB-2 / PVB-17 / 比較PVB-2 300 / 160 / 300	A	76.2	59.1	E

10

【0290】

【表19】

実施例 および 比較例	回収物を用いたフィルムの評価								
	回収物を用いたフィルム(単層及び複層) 作製時の混練条件			単層フィルムの 評価		複層フィルムの評価			
	PVB番号 / 添加量 ¹⁾ (質量部)	可塑剤/添加量 ²⁾ (質量部)	熔融混 練中の 発煙の 有無	ヘイズ	耐着 色性	ヘイズ	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例14	PVB-1 / 68	ひまし油 / 32	無	B	A	B	79.8	59.0	A
比較例14	比較PVB-1 / 68	ひまし油 / 32	無	E	A	E	73.0	55.7	A
比較例15	比較PVB-2 / 68	ひまし油 / 32	無	B	E	B	72.9	56.8	E
比較例16	比較PVB-1 / 68	ひまし油 / 32	無	D	A	D	74.4	57.5	A
比較例17	比較PVB-2 / 68	ひまし油 / 32	無	B	E	B	73.9	57.3	E

30

1)回収物100質量部に対するPVBの添加量

2)回収物100質量部に対する可塑剤の添加量

【0291】

実施例 15

[層(X)の作製]

合成したPVB-9の粉体46質量部、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23質量部、及び紫外線吸収剤としてチバ・ジャパン社製「Tinuvin 328」を0.175質量部とを、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、170、50rpmにて5分間熔融混練した。熔融混練中、容器内に窒素(100mL/分)を吹き込み続けた。得られた混練物を150、5MPa、30分間熱プレスして、厚み320μmのフィルムを作製した。

【0292】

[層(Y)の作製]

ZnSb₂O₆である無水アンチモン酸亜鉛メタノール分散液(日産化学株式会社製「CX-Z693M-F」)をビーズミルで粉碎処理することにより、濃度60質量%のア

40

50

ンチモン酸亜鉛メタノール分散液を作製した。得られた分散液 1.62 質量部、リン酸エステルとしてピックケミー社製「DISPERBYK-102」0.24 質量部及び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 14.3 質量部を混合して得られた分散液、トリエチレングリコール-ジ2-エチルヘキサノエート 14.4 質量部、酢酸マグネシウムと酢酸カリウムとの混合物（混合質量比：2/1）の 25 質量%水溶液 0.10 質量部、及び合成した PVB-16 の粉体 43 質量部を、上記ラボプラストミルを用い、170、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素（100mL/分）を吹き込み続けた。得られた混練物を 150、5MPa、30分間熱プレスして、厚み 120µm のフィルムを作製した。

【0293】

[積層フィルムの作製]

層(X)及び層(Y)を層(X)/層(Y)/層(X)の順に重ね、厚さ760µmの型枠で135、10kg/cm²の条件でプレスして、層(X)(320µm)/層(Y)(120µm)/層(X)(320µm)からなる積層フィルムを得た。

【0294】

得られた積層フィルムの評価を実施例1と同様にして評価した。また、得られた積層フィルムを回収物として用いたこと、並びに新たに添加するPVBの種類と量、及び可塑剤の量を表20及び21に示すとおりに変更したこと以外は実施例1と同様にして、回収物を用いた単層及び複層フィルムを作製し、それぞれ評価した。結果を表20及び21に示す。

【0295】

比較例18~21

層(X)の作製に用いるPVB、層(Y)の作製に用いるPVB、回収物に添加するPVBをそれぞれ表20及び21に示すものに変更したこと以外は実施例15と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表20及び21に示す。

【0296】

【表20】

実施例 および 比較例	GPC測定結果				遮熱PVBフィルムの評価				
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	層構成 および 各層の厚み(µm)	未溶 解分	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例15	0.66	0.63	2.70*10 ⁻²	1.57*10 ⁻²	PVB-9 / PVB-16 / PVB-9 320 / 120 / 320	A	83.3	61.2	A
比較例18	0.83	0.85	4.93*10 ⁻³	2.78*10 ⁻³	比較PVB-8/比較PVB-16/比較PVB-8 320 / 120 / 320	E	76.1	58.0	A
比較例19	0.30	0.32	2.67*10 ⁻¹	1.02*10 ⁻¹	比較PVB-9/比較PVB-17/比較PVB-9 320 / 120 / 320	A	75.3	59.1	E
比較例20	0.77	0.82	9.98*10 ⁻³	4.97*10 ⁻³	比較PVB-8 / PVB-16 / 比較PVB-8 320 / 120 / 320	D	77.5	59.9	A
比較例21	0.32	0.37	2.12*10 ⁻¹	8.43*10 ⁻²	比較PVB-9 / PVB-16 / 比較PVB-9 320 / 120 / 320	A	76.5	59.2	E

【0297】

10

20

30

40

【表 2 1】

実施例 および 比較例	回収物を用いたフィルムの評価								
	回収物を用いたフィルム(単層及び複層) 作製時の混練条件			単層フィルムの 評価		複層フィルムの評価			
	PVB番号 ／添加量 ¹⁾ (質量部)	可塑剤／添加量 ²⁾ (質量部)	熔融混 練中の 発煙の 有無	ヘイズ	耐着 色性	ヘイズ	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例15	PVB-9 ／67	ひまし油 / 33	無	A	A	A	81.6	60.0	A
比較例18	比較PVB-8 ／67	ひまし油 / 33	無	E	A	E	73.8	56.3	A
比較例19	比較PVB-9 ／67	ひまし油 / 33	無	A	E	A	73.0	57.3	E
比較例20	比較PVB-8 ／67	ひまし油 / 33	無	D	A	D	75.2	58.1	A
比較例21	比較PVB-9 ／67	ひまし油 / 33	無	A	E	A	74.2	57.4	E

1)回収物100質量部に対するPVBの添加量

2)回収物100質量部に対する可塑剤の添加量

【 0 2 9 8 】

実施例 1 6

[層 (X) の作製]

合成した P V B - 9 の粉体 4 6 質量部、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 2 3 質量部、及び紫外線吸収剤としてチバ・ジャパン社製「T i n u v i n 3 2 8」を 0 . 1 7 5 質量部とを、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「Cモデル」を用い、1 7 0 、 5 0 r p m にて 5 分間熔融混練した。熔融混練中、容器内に窒素 (1 0 0 m L / 分) を吹き込み続けた。得られた混練物を 1 5 0 、 5 M P a 、 3 0 分間熱プレスして、厚み 3 1 0 μ m のフィルムを作製した。

【 0 2 9 9 】

[層 (Y) の作製]

Z n S b ₂ O ₆ である無水アンチモン酸亜鉛メタノール分散液 (日産化学株式会社製「C X - Z 6 9 3 M - F」) をビーズミルで粉碎処理することにより、濃度 6 0 質量% のアンチモン酸亜鉛メタノール分散液を作製した。得られた分散液 1 . 6 2 質量部、リン酸エステルとしてピックケミー社製「D I S P E R B Y K - 1 0 2」0 . 2 4 質量部及び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 2 1 質量部を混合して得られた分散液、トリエチレングリコール - ジ 2 - エチルヘキサノエート 2 1 質量部、酢酸マグネシウムと酢酸カリウムとの混合物 (混合質量比 : 2 / 1) の 2 5 質量% 水溶液 0 . 1 0 質量部、及び合成した P V B - 1 7 の粉体 4 3 質量部を、上記ラボプラストミルを用い、1 7 0 、 5 0 r p m にて 5 分間熔融混練した。熔融混練中、容器内に窒素 (1 0 0 m L / 分) を吹き込み続けた。得られた混練物を 1 5 0 、 5 M P a 、 3 0 分間熱プレスして、厚み 1 4 0 μ m のフィルムを作製した。

【 0 3 0 0 】

[積層フィルムの作製]

層 (X) 及び層 (Y) を層 (X) / 層 (Y) / 層 (X) の順に重ね、厚さ 7 6 0 μ m の型枠で 1 3 5 、 1 0 k g / c m ² の条件でプレスして、層 (X) (3 1 0 μ m) / 層 (Y) (1 4 0 μ m) / 層 (X) (3 1 0 μ m) からなる積層フィルムを得た。

【 0 3 0 1 】

得られた積層フィルムの評価を実施例 1 と同様にして評価した。また、得られた積層フィルムを回収物として用いたこと、並びに新たに添加する P V B の種類と量、及び可塑剤の量を表 2 2 及び 2 3 に示すとおりに変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、回収物を用いた単層及び複層フィルムを作製し、それぞれ評価した。結果を表 2 2 及び 2 3 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 3 0 2 】

比較例 2 2 ~ 2 5

層 (X) の作製に用いる P V B、層 (Y) の作製に用いる P V B、回収物に添加する P V B をそれぞれ表 2 2 及び 2 3 に示すものに変更したこと以外は実施例 1 6 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 2 2 及び 2 3 に示す。

【 0 3 0 3 】

【表 2 2】

実施例 および 比較例	GPC測定結果				遮熱PVBフィルムの評価				
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	層構成 および 各層の厚み(μm)	未溶 解分	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例16	0.72	0.66	2.62×10^{-2}	1.54×10^{-2}	PVB-9 / PVB-17 / PVB-9 310 / 140 / 310	A	81.1	59.8	A
比較例22	0.82	0.83	4.92×10^{-3}	2.78×10^{-3}	比較PVB-8/比較PVB-18/比較PVB-8 310 / 140 / 310	E	75.0	57.1	A
比較例23	0.31	0.35	2.69×10^{-1}	9.72×10^{-2}	比較PVB-9/比較PVB-19/比較PVB-9 310 / 140 / 310	A	74.7	58.3	E
比較例24	0.81	0.84	9.96×10^{-3}	4.97×10^{-3}	比較PVB-8 / PVB-17 / 比較PVB-8 310 / 140 / 310	D	76.4	58.9	A
比較例25	0.37	0.39	2.15×10^{-1}	8.19×10^{-2}	比較PVB-9 / PVB-17 / 比較PVB-9 310 / 140 / 310	A	76.1	59.1	D

10

20

【 0 3 0 4 】

【表 2 3】

実施例 および 比較例	回収物を用いたフィルムの評価								
	回収物を用いたフィルム(単層及び複層) 作製時の混練条件			単層フィルム の評価		複層フィルムの評価			
	PVB番号 / 添加量 ¹⁾ (質量部)	可塑剤/添加量 ²⁾ (質量部)	溶融混 練中の 発煙の 有無	ヘイズ	耐着 色性	ヘイズ	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例16	PVB-9 / 63	ひまし油 / 37	無	B	A	B	78.7	58.0	A
比較例22	比較PVB-8 / 63	ひまし油 / 37	無	E	A	E	72.1	54.8	A
比較例23	比較PVB-9 / 63	ひまし油 / 37	無	B	E	B	71.7	56.0	E
比較例24	比較PVB-8 / 63	ひまし油 / 37	無	D	A	D	73.3	56.5	A
比較例25	比較PVB-9 / 63	ひまし油 / 37	無	B	D	B	73.1	56.7	D

30

1)回収物100質量部に対するPVBの添加量

2)回収物100質量部に対する可塑剤の添加量

【 0 3 0 5 】

実施例 1 7

[層 (X) の作製]

合成した P V B - 1 0 の粉体 4 0 . 6 質量部、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 2 8 . 4 質量部、及び紫外線吸収剤としてチバ・ジャパン社製「Tinuvin 328」を 0 . 1 7 5 質量部とを、株式会社東洋精機製作所製ラボプラスチック「Cモデル」を用い、170、50rpmにて5分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素(100mL/分)を吹き込み続けた。得られた混練物を150、5MPa、30分間熱プレスして、厚み320μmのフィルムを作製した。

【 0 3 0 6 】

[層 (Y) の作製]

ZnSb₂O₆である無水アンチモン酸亜鉛メタノール分散液(日産化学株式会社製「

40

50

「C X - Z 6 9 3 M - F」) をビーズミルで粉砕処理することにより、濃度 6 0 質量% のアンチモン酸亜鉛メタノール分散液を作製した。得られた分散液 1 . 6 2 質量部、リン酸エステルとしてビックケミー社製「DISPERBYK - 1 0 2」0 . 2 4 質量部及び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 2 1 質量部を混合して得られた分散液、トリエチレングリコール - ジ 2 - エチルヘキサノエート 2 1 質量部、酢酸マグネシウムと酢酸カリウムとの混合物 (混合質量比 : 2 / 1) の 2 5 質量% 水溶液 0 . 1 0 質量部、及び合成した P V B - 1 7 の粉体 4 3 質量部を、上記ラボプラストミルを用い、1 7 0 、 5 0 r p m にて 5 分間溶融混練した。溶融混練中、容器内に窒素 (1 0 0 m L / 分) を吹き込み続けた。得られた混練物を 1 5 0 、 5 M P a 、 3 0 分間熱プレスして、厚み 1 2 0 μ m のフィルムを作製した。

10

【 0 3 0 7 】

[積層フィルムの作製]

層 (X) 及び層 (Y) を層 (X) / 層 (Y) / 層 (X) の順に重ね、厚さ 7 6 0 μ m の型枠で 1 3 5 、 1 0 k g / c m ² の条件でプレスして、層 (X) (3 2 0 μ m) / 層 (Y) (1 2 0 μ m) / 層 (X) (3 2 0 μ m) からなる積層フィルムを得た。

【 0 3 0 8 】

得られた積層フィルムの評価を実施例 1 と同様にして評価した。また、得られた積層フィルムを回収物として用いたこと、並びに新たに添加する P V B の種類と量、及び可塑剤の量を表 2 4 及び 2 5 に示すとおりに変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、回収物を用いた単層及び複層フィルムを作製し、それぞれ評価した。結果を表 2 4 及び 2 5 に示す。

20

【 0 3 0 9 】

比較例 2 6 ~ 2 9

層 (X) の作製に用いる P V B 、層 (Y) の作製に用いる P V B 、回収物に添加する P V B をそれぞれ表 2 4 及び 2 5 に示すものに変更したこと以外は実施例 1 7 と同様にして各フィルムの作製及び評価を実施した。その結果を表 2 4 及び 2 5 に示す。

【 0 3 1 0 】

【 表 2 4 】

実施例 および 比較例	GPC測定結果				遮熱PVBフィルムの評価				
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	層構成 および 各層の厚み(μ m)	未溶 解分	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例17	0.75	0.77	2.23×10^{-2}	1.35×10^{-2}	PVB-10 / PVB-17 / PVB-10 320 / 120 / 320	A	80.8	59.5	B
比較例26	0.87	0.88	4.61×10^{-3}	2.62×10^{-3}	比較PVB-10/比較PVB-18/比較PVB-10 320 / 120 / 320	D	74.3	56.6	A
比較例27	0.39	0.36	2.59×10^{-1}	9.36×10^{-2}	比較PVB-11/比較PVB-19/比較PVB-11 320 / 120 / 320	A	74.5	58.0	E
比較例28	0.86	0.87	8.74×10^{-3}	4.91×10^{-3}	比較PVB-10 / PVB-17 / 比較PVB-10 320 / 120 / 320	D	75.8	58.1	B
比較例29	0.43	0.38	2.19×10^{-1}	8.04×10^{-2}	比較PVB-11 / PVB-17 / 比較PVB-11 320 / 120 / 320	A	76.0	58.8	E

30

40

【 0 3 1 1 】

【表 25】

実施例 および 比較例	回収物を用いたフィルムの評価								
	回収物を用いたフィルム(単層及び複層) 作製時の混練条件			単層フィルムの 評価		複層フィルムの評価			
	PVB番号 ／添加量 ¹⁾ (質量部)	可塑剤／添加量 ²⁾ (質量部)	溶融混 練中の 発煙の 有無	ヘイズ	耐着 色性	ヘイズ	可視光 透過率 (%)	日射 透過率 (%)	耐着 色性
実施例17	PVB-10 / 59	ひまし油 / 41	無	C	B	C	78.4	57.7	B
比較例26	比較PVB- 10	ひまし油 / 41	無	E	A	E	70.6	53.8	A
比較例27	比較PVB- 11	ひまし油 / 41	無	C	E	C	70.8	55.1	E
比較例28	比較PVB- 10	ひまし油 / 41	無	E	B	E	72.0	55.2	B
比較例29	比較PVB- 11	ひまし油 / 41	無	C	E	C	72.2	55.9	E

1)回収物100質量部に対するPVBの添加量

2)回収物100質量部に対する可塑剤の添加量

【0312】

上記実施例において、本発明の複層フィルムは、十分な遮熱性を有し、加熱による着色が少なく、異物（未溶解分）が少ないことが示されている。そして、当該複層フィルムの回収物を用いたフィルムもまた、着色が少なく、異物（未溶解分）が少なく、優れた透明性を有することが示されている。

【要約】

アセタール化度が55～80モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が0.1～1.5モル%であり粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタール(I)、紫外線吸収剤、及び可塑剤を含有する層(X)と、アセタール化度が70～85モル%でありビニルエステル単量体単位の含有量が5～15モル%であり粘度平均重合度が1400～5000であるポリビニルアセタール(II)、熱線遮蔽微粒子、界面活性剤、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩、並びに可塑剤を含有する層(Y)とを有し、層(Y)の両外側に層(X)が配置され、かつ下記式(1)及び(2)を満たす複層フィルムとする。

$$(A - B) / A < 0.80 \quad (1)$$

$$1.00 \times 10^{-2} < (b / y) / (a / x) < 2.00 \times 10^{-1} \quad (2)$$

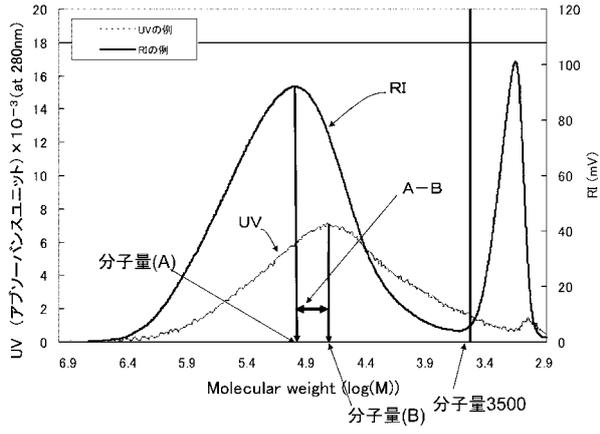
これにより、十分な熱線遮蔽性と吸音性とを有し、加熱による着色が少なく、異物（未溶解分）が少ないうえに、リサイクル性にも優れたフィルムが提供される。

10

20

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 29/14 (2006.01) C 0 8 L 29/14

(56)参考文献 特開2003-252655(JP,A)
特開2004-002108(JP,A)
特開2012-025645(JP,A)
特開2011-251906(JP,A)
特開2011-084468(JP,A)
特表2011-508802(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 3 C 2 7 / 0 0 - 2 9 / 0 0
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
C 0 8 F 3 0 1 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4