



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 590**

51 Int. Cl.:
B32B 17/10 (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08863126 .2**
96 Fecha de presentación : **11.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2234807**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **Película intermedia para cristal laminado, procedimiento para su fabricación y cristal laminado que la contiene.**

30 Prioridad: **18.12.2007 JP 2007-326488**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

73 Titular/es: **Kuraray Co., Ltd.**
1621, Sakazu
Kurashiki-Shi Okayama 710-0801, JP
Kuraray Europe GmbH

72 Inventor/es: **Morikawa, Keisuke;**
Kawakami, Tomohiro;
Moriguchi, Nobuhiro y
Stenzel, Holger

74 Agente: **García Egea, Isidro Jose**

ES 2 365 590 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Película intermedia para cristal laminado, procedimiento para su fabricación y cristal laminado que la contiene

5

Campo de la Técnica

La presente invención se refiere a una película intermedia para cristal laminado que es excelente en cuanto en transparencia, propiedades de protección frente al calor, duración y permeabilidad a las ondas electromagnéticas, y que tiene una buena adherencia con el cristal. La invención se refiere también a un método para la fabricación del mismo y a un vidrio laminado que lo contiene.

10

Estado de la Técnica

Se usa ampliamente el cristal laminado para lunas de vehículos, por ejemplo, automóviles, aeronaves, edificios, y similares, para mejorar la seguridad, así como para impedir la dispersión del cristal. Los ejemplos de tal cristal laminado incluyen el fabricado por laminación de al menos un par de hojas de cristal ubicando entre las mismas una película intermedia para cristal laminado hecha de resina de butiral de polivinilo plastificado o similar. Sin embargo, el uso de una película intermedia común para cristal laminado resulta en el problema de que no puede ser bloqueado un rayo infrarrojo próximo (rayo de calor), que tiene una gran actividad térmica. En consecuencia, es necesario añadir una propiedad de protección frente al calor.

15

20

Para añadir una propiedad de protección frente a los rayos de calor, se han propuesto compuestos de resina que comprenden una sustancia orgánica que puede ser fácilmente combinada con una resina de butiral de polivinilo plastificado. Por ejemplo, se ha propuesto la incorporación de un compuesto de fetalocianina como un absorbente de infrarrojos próximos (ver documentos de patente 1 a 3). Sin embargo, hay problemas básicos de durabilidad; las sustancias orgánicas son débiles ante las inclemencias climáticas y sus propiedades se deterioran como efecto de su uso prolongado.

25

Por otro lado, el cristal de sol se comercializa como cristal dotado de la propiedad de protección frente al calor. El corte de cristal de sol es un producto obtenido por aplicación de un revestimiento de un metal o un óxido de metal a la superficie de una hoja de cristal por metalización, chispa o similar. Sin embargo, en cuanto el engrosamiento de una capa de revestimiento para mejorar la propiedad de protección frente a rayos semi – infrarrojos lleva a una disminución en la transmisión de la luz visible, se han impuesto algunas restricciones en el uso práctico de tal cristal. En años recientes, varias instalaciones de telecomunicaciones, por ejemplo, emisoras de radioaficionados o dispositivos de comunicaciones de emergencia, SCIV (Sistema de Comunicaciones e Información Vehicular), SRPE (Sistema de Recaudación de Peaje Electrónico), radiodifusión vía satélite, y similares han sido cada vez más llevadas en automóviles. Sin embargo, hay un problema que es el que el cristal revestido por múltiples capas inhibe la transmisión de ondas electromagnéticas, resultando en malas influencias sobre sistemas de comunicación tales como teléfonos celulares, sistemas de navegación por automóvil, dispositivos para la apertura de garajes, y sistemas electrónicos de recaudación de peaje. Además, hay un problema que consiste en que la exfoliación, el blanqueamiento, y similares, tienen lugar a causa de la fuerza de adherencia insuficiente entre una capa de revestimiento y una película intermedia en el procedimiento de revestimiento.

30

35

40

Por otro lado, se han propuesto películas intermedias para cristal laminado a las cuales se ha añadido una función de protección del calor por la incorporación de partículas sutiles de Óxido de Indio barnizado de Estaño (OIE) o de partículas sutiles de Óxido de Estaño barnizado de Antimonio (OEA) a un polímero (ver documentos de patente 4 a 7). Sin embargo, el uso de OIE tiene algunos problemas, tales como el agotamiento de recursos e incremento del precio. Además, se ha informado recientemente que las partículas sutiles de OIE tienen una influencia negativa en el cuerpo humano (ver el documento no patente 1). Por otro lado, el uso de OEA tiene problemas como lo es una actuación insatisfactoria. Sin embargo, todavía se espera unos materiales substitutivos para los mismos.

45

50

En las películas intermedias en las cuales se incorpora OIE u OEA, se ha aplicado el tratamiento de superficie con un agente de tratamiento de superficies basado en el fosfato o un agente de acoplamiento de silano con objeto de mejorar la dispersabilidad de OIE u OEA (ver documentos de patente 8 y 9). Sin embargo, en el caso de usar agentes de tratamiento de superficie basada en el fosfato, hay un problema en la estabilidad a largo plazo de la fuerza de adherencia del cristal porque tal agente de tratamiento de superficie rezuma en la intersección entre la película y el cristal. En consecuencia, es necesario usar una pluralidad de agentes de tratamiento de la superficie en combinación, y se han esperado técnicas más simples y convenientes. Por otro lado, el tratamiento de la superficie usando un agente de acoplamiento de silano necesita mucho tiempo y energía de calor, lo que lleva a un incremento en el coste. En consecuencia, se han esperado técnicas más simples y convenientes.

55

60

El documento de patente 10 divulga una película intermedia para cristal laminado con un efecto de protección de los rayos solares que está formada de una composición de resina obtenida por la mezcla de un acetal y una dispersión que contiene partículas de OIE, un plastificador, un solvente orgánico y un estabilizador de

65

dispersión. Se han propuesto varios tipos de sustancias como ejemplos del estabilizador de dispersión usado aquí. Se divulga también que se prefiere el uso de una pluralidad de estabilizadores de dispersión en combinación. Sin embargo, los estabilizadores de dispersión bajo peso molecular tienen riesgo de rezumar, mientras que los estabilizadores de dispersión de alto peso molecular son difíciles de mezclar uniformemente con acetal de polivinilo. En consecuencia, no es fácil de mejorar la dispersabilidad sin dañar la transparencia o la adherencia. Aunque se contiene butiralo de polivinilo en los diversos ejemplos del estabilizador de dispersión, no se divulga ningún ejemplo práctico que utilice el mismo y el documento no consigue explicar qué tipo de características tiene el butiralo de polivinilo en comparación con muchos otros estabilizadores de la dispersión. Además, en cuanto la dispersabilidad varía enormemente dependiendo de la clase de partículas, no está claro si un estabilizador de dispersión apto para dispersar partículas de OIE puede dispersar bien o no otras partículas sutiles.

El documento de patente 11 divulga una película intermedia para cristal laminado que ha sido dotada de capacidad de protección frente a los rayos solares por el uso de un butiralo de polivinilo como agente dispersante y partículas sutiles dispersantes de óxido de zinc revestido en la película intermedia. Sin embargo, es difícil obtener un equivalente en la realización al del OIE por la técnica divulgada en el documento de patente 11 debido a la insuficiente actuación protectora de los rayos de sol de las partículas sutiles de óxido de zinc revestido. Además, en la técnica divulgada en los ejemplos de trabajo, las partículas sutiles de óxido de zinc revestido se dispersan en un plastificador en el que es insoluble el butiralo de polivinilo. En consecuencia, el butiralo de polivinilo no funciona como un agente de dispersión efectivo y la película finalmente obtenida es de una alta nebulosidad, con lo que es difícil usar la película como una película intermedia. Además, en cuanto la dispersabilidad varía enormemente dependiendo del tipo de partículas sutiles, no está claro si un estabilizador de dispersión apto para dispersar partículas sutiles de óxido de zinc revestido puede dispersar bien o no otras partículas sutiles.

El documento de patente 12 divulga un compuesto de resina que puede absorber rayos UV y rayos infrarrojos y que contiene antimonio de zinc anhídrido. El documento de patente 12 divulga la dispersión de un polvo de antimonio de zinc anhídrido en agua o un solvente orgánico y la mezcla del mismo con tipos de resinas variados. Sin embargo, cuando una composición de resina se produce por tal método, el antimonio de zinc anhídrido flocula en la composición de resina, de tal forma que la luz visible se dispersa para resultar inevitablemente en el deterioro de la nebulosidad. En consecuencia, tal composición de resina no puede ser usada en aplicaciones en las que se exige un alto nivel de transparencia. El documento también divulga el tratamiento de antimonio de zinc anhídrido con agente de acoplamiento de silano. Sin embargo, en cuanto la modificación de superficie del antimonio de zinc anhídrido no llega a funcionar bien debida a la baja reactividad de la superficie del mismo, la floculación se produce de forma inevitable y la transparencia fue insuficiente. El documento de patente 12 no divulga ni la incorporación de antimonio de zinc anhídrido en butiralo de polivinilo ni el uso de la composición de resina como una película intermedia para el cristal laminado.

El documento de patente 13 divulga un método para recubrir partículas inorgánicas contenidas en una película intermedia para cristal laminado. El documento divulga ejemplos de partículas inorgánicas que van a ser recubiertas, lo que incluye partículas de antimonio de zinc anhídrido. En el ejemplo 2 del documento de patente 13, se divulga que una película intermedia se produce por la mezcla de partículas de antimonio de zinc anhídrido, como agente dispersante y un plastificador, dispersándolos en un molino de bolas, añadiendo entonces butiralo de polivinilo y llevando a cabo el amasado de lo fundido. El documento, sin embargo, no divulga ni el tipo de agente dispersante ni la dispersabilidad de las partículas de antimonio de zinc anhídrido en la película intermedia resultante. Además, en cuanto las partículas de antimonio de zinc anhídrido están dispersas en un plastificador que contiene solvente no orgánico, el agente de dispersión puede no funcionar de forma efectiva, de tal manera que la nebulosidad de las películas intermedias es alta.

[Documento de Patente 1] JP 2003-265033 A

[Documento de Patente 2] JP 2003-265034 A

[Documento de Patente 3] JP 2005-157011 A

[Documento de Patente 4] JP 8-217500 A

[Documento de Patente 5] JP 8-259279 A

[Documento de Patente 6] JP 2001-302289 A

[Documento de Patente 7] JP 2005-343723 A

[Documento de Patente 8] JP 2003-261360 A

[Documento de Patente 9] JP 2006-27962 A

[Documento de Patente 10] JP 2005-187226 A

[Documento de Patente 11] JP 2001-261383 A

[Documento de Patente 12] JP 9-211221 A

[Documento de Patente 13] JP 2006-206654 A

[Documento no Patente 1] J. Aerosol Res., 20 (3), 213-218 (2005)

Divulgación de la invención**Problemas que la invención debe resolver**

La presente invención fue hecha con objeto de solucionar los problemas mencionados *supra*. Un objeto de la presente invención es proporcionar una película intermedia para cristal laminado que es excelente en cuanto a transparencia, propiedades protectoras del calor, durabilidad y permeabilidad a las ondas electromagnéticas, que tiene una buena adherencia con el cristal. Otro objeto de la invención es proporcionar un método para la fabricación de tal película intermedia para cristal y proporcionar un cristal laminado producido usando la película.

Medios para la resolución de los problemas

Los problemas se solucionan mediante el suministro de una película intermedia para cristal laminado fabricada de una composición de resina que comprende acetal de polivinilo (A), antimonio de zinc anhídrido (B) y un plastificador (C), en el que el antimonio de zinc anhídrido (B) que tiene una relación molar ZnO/Sb₂O₅ de entre 0.8 a 1.2 se dispersa con un diámetro medio de partícula de 60 nm o menos en la composición de resina. En esa solución, es preferible que el antimonio de zinc anhídrido (B) se disperse con un diámetro de partícula medio de 30 nm o menos en la composición de resina. Es preferible que la composición de resina contenga el antimonio de zinc anhídrido (B) en una cantidad de entre 0.1 a 3 partes por peso y el plastificador (C) en una cantidad de entre 20 a 100 partes por peso basado en 100 partes por peso del acetal de polivinilo (A).

En la película intermedia, es preferible que el acetal de polivinilo (A) comprenda un acetal de polivinilo (A1) y un acetal de polivinilo (A2), un grado medio de viscosidad de polimerización de un alcohol de polivinilo iniciador del acetal de polivinilo (A2) es más alto que un alcohol de polivinilo iniciador del acetal de polivinilo (A1), y una relación de peso (A1/A2) del acetal de polivinilo (A1) al acetal de polivinilo (A2) es de 0.2/100 a 10/100. Adicionalmente, es más preferible que una diferencia en el grado de acetalización del acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) es 8 mol % o menos y un grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo iniciador del acetal de polivinilo (A1) es de 600 a 1500.

Los problemas se solucionan también al suministrar un cristal laminado obtenido por adherencia de una pluralidad de hojas de cristal usando la película intermedia *supra* para cristal laminado. En esta solución, es preferible que la transmisión de luz visible en una longitud de onda en el intervalo de 300 a 700 nm es de 70 % o más y la transmisión solar en una longitud de onda en un intervalo de onda de entre 300 a 2500 nm es de 70% o menos. Es también preferible que la nebulosidad sea del 1.5 % o menos. Además, es también preferible que la fuerza de haz de la compresión (s1) inmediatamente después de la adherencia sea de 5 N/mm² o más y que la relación (s2/s1) de una fuerza de haz de compresión (s2) después del tratamiento de calor a 100° C durante 100 horas a la fuerza de haz de compresión (s1) es de 0.8 a 1.2, y es más preferible que la fuerza de haz de compresión (s1) inmediatamente después de la adherencia es de 10 N/mm² o más.

Los problemas *supra* se solucionan también al proporcionar un método para la fabricación de la susodicha película intermedia para cristal laminado, comprendiendo: preparación de una dispersión (d3) que contenga acetal de polivinilo (A1), el antimonio de zinc anhídrido (B), el plastificador (C) y un solvente orgánico (D), en el que el acetal de polivinilo (A1) se disuelve, mezclando – fundiendo la dispersión (d3) y el acetal de polivinilo (A2), y dándole la apariencia de una formación similar a una película. En esta solución, es preferible que la preparación de la dispersión (d3) comprenda: la preparación de una dispersión (d2) que contenga el acetal de polivinilo (A1), el antimonio de zinc anhídrido (B) y el solvente orgánico (D), en la que se disuelve el acetal de polivinilo (A1), y preparación de la dispersión (d3) por la mezcla de la dispersión (d2) y el plastificador (C). Además, es preferible que la dispersión (d2) sea preparada por la mezcla del acetal de polivinilo (A1) con una dispersión (d1) conteniendo el antimonio de zinc anhídrido (B) y el solvente orgánico (D). Es también preferible que al menos una de las dispersiones (d1), (d2) y (d3) esté sujeta a pulverización. Es también preferible que el acetal de polivinilo (A1) se obtenga por acetalización de un alcohol de polivinilo que tenga un grado medio de viscosidad de polimerización de entre 600 a 2500. Es también preferible que una diferencia en el grado de acetalización del acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) sea de 8 mol % o menos. Es preferible que la relación de peso (A1/A2) del acetal de polivinilo (A1) al acetal de polivinilo (A2) sea de 0.2/100 a 10/100.

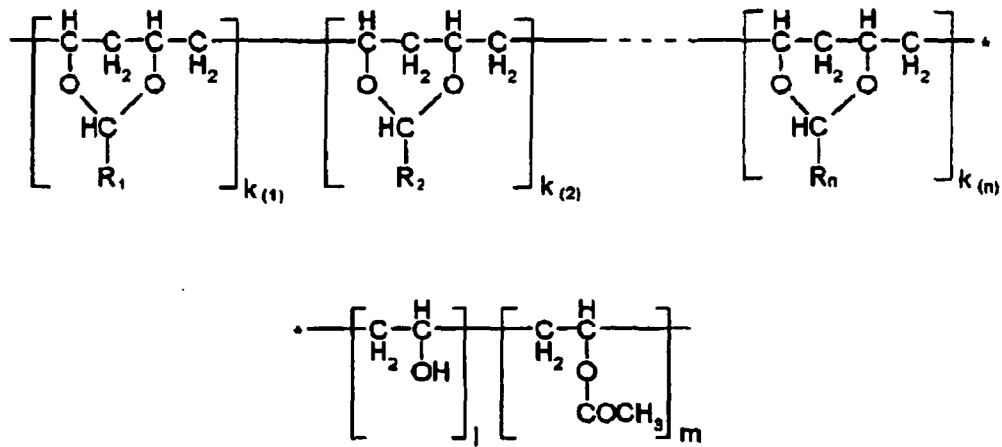
Efecto de la invención

La capa intermedia para cristal laminado de la presente invención es excelente en cuanto a transparencia, propiedades de protección frente al calor, durabilidad y permeabilidad de onda electromagnética, y es buena en cuanto a la adherencia con el cristal. En consecuencia, se puede obtener un cristal laminado excelente en cuanto a transparencia, propiedades de resistencia al calor, durabilidad y permeabilidad a ondas electromagnéticas, por el uso de esta película intermedia. De acuerdo con el método de fabricación de la presente invención, es posible fabricar tal película intermedia para cristal laminado por un procedimiento simple.

Realizaciones preferentes de la invención

5 El acetal de polivinilo (A) que va a ser usado en la presente invención puede ser obtenido al provocar que un alcohol de polivinilo reaccione con un aldehído en agua y/o un solvente orgánico en la presencia de un catalizador de ácido, que, opcionalmente, neutraliza el acetal de polivinilo resultante (A), lavándolo y, entonces, secándolo. La estructura del acetal de polivinilo (A) obtenido se muestra en la siguiente fórmula (I).

[Chem. 1]



(I)

10 En la fórmula (I), los significados de n, k(n), l, m y R_n son como sigue:

- 15 n: la clase de aldehído usado para acetalización (entero),
- k(n): la relación (relación molar) de unidades de acetal que contengan un residuo de aldehído R_n,
- l: la relación (relación molar) de unidades de alcohol de polivinilo, y
- m: la relación (relación molar) de unidades de acetato de polivinilo.

20 Se hace notar que k₍₁₎ + k₍₂₎ + ... + k_(n) + l + m = 1, donde R₁, R₂...R_n indican los residuos de los aldehídos usados para la reacción de acetalización. En la estructura de la fórmula (I), la forma de disposición de las unidades no está especialmente restringida y puede ser de tipo bloque o de tipo aleatorio.

25 Cada operación de la reacción de acetalización, de la neutralización, del lavado y del desaguado en la producción del acetal de polivinilo (A) no está especialmente restringida y puede ser implementada por un método convencional. Ejemplos de procedimiento incluyen: un método solvente acuoso en el que una solución acuosa de alcohol de polivinilo y un aldehído están sujetos a acetalización en la presencia de un catalizador ácido para formar partículas de resina; y un procedimiento solvente orgánico en el que el alcohol de polivinilo se dispersa en un solvente orgánico, seguido por su sujeción a la acetilación con un aldehído en la presencia de un catalizador ácido, y entonces la solución de reacción se añade a un solvente pobre para el acetal de polivinilo (A), como puede ser el agua, para formar partículas de resina. Por cualquier procedimiento, se obtiene un compuesto acuoso en el que el acetal de polivinilo (A) está disperso en un medio.

35 El compuesto acuoso obtenido por el susodicho método es ácido debido al catalizador ácido. En consecuencia, si es necesario, su pH se ajusta para estar entre 5 a 9, preferiblemente de 6 a 9, y más preferiblemente, de 6 a 8 por adición de un neutralizador alcalino tal como el hidróxido de sodio o el carbonato de sodio.

40 Como alcohol de polivinilo para su uso en la producción del acetal de polivinilo (A), se usa generalmente uno que tenga un grado medio de viscosidad de polimerización de 500 a 4000 y uno con un grado medio de viscosidad de polimerización de 1000 a 2500 se usa preferiblemente. El grado medio de viscosidad de polimerización del acetal de polivinilo (A) es sustancialmente el mismo que el de alcohol de polivinilo como materia prima. Si el grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como materia prima es de menos de 500, las propiedades mecánicas serán deficientes y las propiedades mecánicas, especialmente la dureza, de la película intermedia para cristal laminado de la presente invención, serán deficientes. Por otro lado, si el alcohol de polivinilo como materia prima tienen un grado medio de viscosidad de polimerización mayor que 4000, la viscosidad de fusión en el momento de que la fusión obtiene forma será extremadamente alta y tendrán lugar problemas en el

proceso de producción. En el caso en que dos o más acetales de polivinilo se usen como el acetal de polivinilo (A), sólo se requiere que el valor medio, tomando en cuenta sus relaciones de mezcla, satisfaga el intervalo supra. El grado de polimerización de un alcohol de polivinilo puede ser medido de acuerdo con JIS K6726. Específicamente, puede ser determinado desde una viscosidad intrínseca medida en agua a 30° C después de la re – saponificación y subsiguiente purificación del alcohol de polivinilo. En particular, es preferible usar el acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) descrito *infra* en combinación.

El alcohol de polivinilo no está restringido en particular y pueden ser usados alcoholes de polivinilo convencionales, tales como los producidos por saponificación de acetato de polivinilo o similares con álcali, ácido, agua de amonio o similares. Se puede usar un alcohol de polivinilo perfectamente saponificado. Alternativamente, puede ser usado un alcohol de polivinilo parcialmente saponificado. El grado de saponificación de un alcohol de polivinilo es preferiblemente de 80 mol% o más. El alcohol de polivinilo puede estar compuesto o bien de una única especie o una mezcla de dos o más especies. En el supuesto en que sean usados dos o más alcoholes de polivinilo, solamente se requiere que el valor medio tomando en cuenta sus relaciones de mezcla satisfaga el intervalo susodicho del grado de saponificación.

Como el alcohol de polivinilo mencionado *supra*, los copolímeros de alcohol de vinilo con un copolimerizable monómero, con el cual pueden ser también utilizados copolímeros de alcohol etileno-vinilo y copolímeros de alcohol de etileno-vinilo saponificado.

El aldehído que va a ser usado para acetilar un alcohol de polivinilo no está especialmente restringido y los ejemplos del mismo incluyen formaldehído (incluyendo paraformaldehído), acetaldehído (incluyendo paracetaldehído), propionaldehído, aldehído de butilo, aldehído de amilo, aldehído de hexilo, aldehído de heptilo, aldehído de etilhexilo, aldehído de ciclohexilo, furfural, glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, 2-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, m-hidroxibenzaldehído, fenilacetaldehído, y β-fenilpropionaldehído. Estos aldehídos pueden ser usados individualmente o en combinación. Entre estos aldehídos, se usa preferentemente el aldehído de butilo desde el punto de vista de una producción más fácil.

El acetal de polivinilo (A) obtenido por llevar a cabo la acetilación de un alcohol de polivinilo usando aldehído de butilo se llama butiral de polivinilo. En la presente invención, se prefiere un butiral de polivinilo que tenga unidades de butiral en las que la proporción de las unidades de butiral en las unidades de acetal presentes en el acetal de polivinilo (A) (ver la fórmula dada *infra*) es mayor que 0.9. En otras palabras, cuando $R_1 = C_3H_7$ (un residuo de aldehído de butilo) en la fórmula estructural del acetal de polivinilo (A) mostrado por la fórmula (I) dispuesta *supra*, se prefiere la relación expresada por $k_{(1)}/k_{(1)}+k_{(2)}+\dots+k_{(n)}>0.9$.

El catalizador de ácido para la reacción de acetilación no está restringido en particular y los ejemplos de catalizador incluyen ácidos orgánicos como ácido acético y ácido p-toluenosulfónico, y ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido hidrocórico. El neutralizador de la reacción de acetilación no está restringido en particular y los ejemplos del mismo incluyen álcalis tales como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, acetato de sodio, carbonato de sodio, hidrógenocarbonato de sodio, y carbonato de potasio; óxidos de alcileno como el etilenoóxido; y éteres de glicidilo tal como el éter diglicidilo de glicol de etileno.

El grado de acetilación del acetal de polivinilo (A) puede ser definido por la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de acetilación (mol\%)} = [(k_{(1)}/k_{(1)}+k_{(2)}+\dots+k_{(n)} \times 2)/[(k_{(1)}/k_{(1)}+k_{(2)}+\dots+k_{(n)}) \times 2 + 1 + m] \times 100$$

El grado de acetilación del acetal de polivinilo (A) es preferiblemente de 55 a 83 mol%. Un acetal de polivinilo (A) que tenga un grado de acetilación de menos de 55 mol% no es deseable por razón de su alto coste de producción, dificultad de obtención y su pobre procesabilidad de fusión. Un acetal de polivinilo (A) que tenga un grado de acetilación de más de 83 mol% no es rentable porque requiere un tiempo de reacción de acetilación prolongado. En cuanto al acetal de polivinilo (A), sólo puede ser usada una modalidad, o, alternativamente, dos o más modalidades pueden ser usadas en combinación. En el supuesto en que se usen dos o más acetals de polivinilo, solamente se requiere que el valor medio tenga en cuenta que sus relaciones de mezcla el susodicho intervalo del grado de acetilación.

La película intermedia para cristal laminado de la presente invención se plastifica con un plastificador (C). En cuanto al plastificador (C), pueden ser usados plastificadores convencionales para el acetal de polivinilo (A). Preferentemente, se usan esteros de ácido graso de poliésteres alifáticos. En concreto, se prefieren diésteres de ácido graso de diales alifáticos. Además, los esteros de ácido graso de glicoles de polialcileno, especialmente glicol de polietileno. En tales realizaciones, los glicoles de di-, tri- y tetraalcileno son usados preferiblemente como glicol de polialcileno. Son preferiblemente usados esteros de ácidos grasos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. El peso molecular del plastificador (C) es preferiblemente de 200 a 800, y más preferiblemente de 300 a 500. Los ejemplos específicos incluyen butirato di-2-etilo de glicol, di-2-etilhexanoato de glicol trietileno, di-n-heptanoato de glicol trietileno, di-2-etitexanoato de glicol tetraetileno, di-n-heptanoato de glicol de tetraetileno, y di-2-etilhexanoato de glicol de oligoetileno. En cuanto al plastificador (C), sólo puede ser usada una modalidad, o alternativamente dos o más modalidades en combinación.

La cantidad añadida del plastificador (C) está preferentemente entre 20 a 100 partes por peso basado en 100 partes por peso del acetal de polivinilo (A). Si la cantidad es menos de 20 partes por peso, la capa intermedia o cristal laminado resultante puede tener una resistencia deficiente a los impactos. Si supera las 100 partes por peso, el plastificador (C) rezumará y, como resultado, la película intermedia o cristal laminado resultante puede tener una transparencia disminuida o la adherencia entre el cristal y la película intermedia puede ser dañada.

En la película intermedia para cristal laminado de la presente invención, se incorpora antimonio de zinc anhidroso (B) a fines de dotarlo de una propiedad protectora del calor. El antimonio de zinc anhidroso (B) usado en la presente invención es un óxido complejo que contiene un componente de óxido de zinc y un componente de óxido de antimonio y la relación molar ZnO/Sb_2O_5 del mismo es de 0.8 a 1.2.

Es necesario que el antimonio de zinc anhidroso (B) esté dispersado de forma minuciosa en la capa intermedia para cristal. Si no está dispersado de forma minuciosa, la luz visible se difuminará hasta llevar a un incremento en la nebulosidad. Generalmente, se sabe que, a un mismo contenido de antimonio de zinc anhidroso (B), cuando el diámetro de partícula decrece hasta 1/100, la distancia entre partículas también decrece hasta 1/100. Por otro lado, cuando las partículas del antimonio de zinc anhidroso (B) flocculan en una película intermedia, se cree que se forman irregularidades en la distribución de partículas en la película intermedia, resultando en la formación de zonas donde los rayos de calor son detenidos y zonas donde los rayos de calor se dejan pasar, y, como resultado, la función de protección se deteriorará. En consecuencia, cuando el antimonio de zinc anhidroso (B) se dispersa en forma de partículas finas con un diámetro medio de partícula de 30 nm o menos en la película intermedia para cristal laminado, el antimonio de zinc anhidroso (B) se pone muy atestado en la película intermedia, de tal forma que la realización protectora frente al calor se fortalece. Por razón de este "efecto de nano tamaño", las películas intermedias para cristal de la presente invención pueden estar dotadas de la funcionalidad de protección frente al calor, de forma efectiva, por una pequeña cantidad de partículas finas del antimonio de zinc anhidroso (B).

El contenido del antimonio de zinc anhidroso (B) es preferiblemente de 0.1 a 3 partes por peso basado en 100 partes por peso del acetal de polivinilo (A). El contenido óptimo del antimonio de zinc anhidroso (B) varía dependiendo del grosor de la película intermedia y puede ser ajustado de forma apropiada. Si el contenido del antimonio de zinc anhidroso (B) excede en 3 partes por peso, la transmisión de luz visible puede decrecer y, en consecuencia, es preferible 2.5 partes por peso o menos, y más preferentemente 2 partes por peso o menos. Por otro lado, si el contenido del antimonio de zinc anhidroso (B) es de menos de 0.1 partes por peso, las propiedades de protección frente a los rayos solares pueden hacerse deficientes y, en consecuencia, es preferible 0.2 partes por peso o más, más preferentemente es 0.3 partes por peso o más, particularmente preferente es 0.4 partes por peso o más, y más preferentemente es 0.5 partes por peso o más.

En la película intermedia para cristal laminado de la presente invención, es preferible que el contenido de un surfactante basado en fosfato es de 0 a 60 ppm en términos de fósforo. Esto es porque cuando se usa un agente de tratamiento de superficie basado en fosfato, un surfactante basado en fosfato rezuma en la interfaz entre una película y el cristal de tal forma que resulta en un problema con la estabilidad de fuerza de adherencia a largo plazo al cristal. Es más preferible que el contenido del surfactante basado en fosfato sea de 20 ppm o de menos, y es incluso más preferible que no se contenga surfactante basado en fosfato.

En la película intermedia para cristal laminado de la presente invención, es preferible que el contenido de un compuesto orgánico de silicio representado por la siguiente fórmula (II) sea de 0 a 10 ppm en términos de silicio:



En la fórmula (II), R^1 representa un grupo alcilo, R^2 representa un grupo orgánico que contiene un grupo alcilo, un grupo polioxicileno, un grupo fenilo, un grupo estirilo, un grupo (met)acrilóxido, un grupo epóxido, un grupo vinilo, un grupo isocianato, un grupo mercapto o un grupo ureido, "a" representa un entero de 1 a 3, y "b" representa un entero de 1 a 3, donde $a + b$ es 4.

El compuesto orgánico de silicio representado por la fórmula (II) es llamado también agente de acoplado de silano, y es usado para el tratamiento de superficie de partículas inorgánicas. También en la película intermedia para cristal laminado de la presente invención, está disponible el tratamiento de la superficie de antimonio de zinc anhidroso con un agente de acoplado de silano. Sin embargo, el tratamiento de superficie con un agente de acoplado de silano necesita mucho tiempo y mucha energía térmica en un paso de aplicación y un paso de secado, y, en consecuencia, se hará un factor de incremento de precio. Considerando tales circunstancias, el contenido del compuesto de silicio orgánico es más preferentemente de 5 ppm o menos, y es incluso más preferible que no se contenga ningún compuesto de silicio orgánico.

En la película intermedia para cristal laminado de la presente invención, y según la necesidad, pueden ser incorporados, en adición a acetal de polivinilo (A), antimonio de zinc anhidroso (B) y el plastificador (C), a menos que se dañe el efecto de la invención, aditivos variados, tales como antioxidantes, estabilizadores, absorbentes de UV, lubricantes, retardadores de llama, ayudantes de procesamiento, agentes antistáticos, colorantes, agentes

reflectores de rayos de sol, absorbentes de rayos de sol, ayudantes de resistencia a impactos, acondicionadores de adherencia, rellenadores y agentes de resistencia a la humedad.

Entre dichos aditivos, se usan preferentemente acondicionadores de adherencia dependiendo de las aplicaciones porque pueden reducir moderadamente la fuerza de adherencia al cristal. Los acondicionadores de adherencia no están restringidos en particular, pero se usan preferentemente sales de magnesio o sales de potasio. Las sales de magnesio o de potasio se añaden preferentemente en forma de sales ácidas orgánicas. Específicamente, las sales se añaden en forma de acetato, heptanoato, octanoato, nonanoato, decanoato o similares. Esas sales se añaden preferiblemente como una solución acuosa. El contenido del acondicionador de adherencia no está particularmente restringido, pero es preferiblemente de 0.0001 a 1.0 partes por peso basado en 100 partes por peso del acetal de polivinilo (A). Si el contenido del acondicionador de adherencia es de menos de 0.0001 partes por peso, la fuerza adhesiva de la película intermedia para cristal laminado de la presente invención a la hoja de cristal puede hacerse demasiado alta, llevando a un deterioro de la resistencia a la penetración del cristal laminado. En consecuencia, 0.01 partes por peso o más es lo preferido. Por otro lado, si el contenido del acondicionador de adherencia excede de 1.0 partes por peso, la fuerza de adherencia puede reducirse excesivamente o la apariencia externa se puede deteriorar porque el acondicionador de adherencia flocula. En consecuencia, lo más preferido es 0.7 partes por peso o menos.

La siguiente es una descripción relativa a un procedimiento para la producción de la película intermedia para cristal laminado de la presente invención. La película intermedia para cristal laminado está fabricada a partir de una composición resinosa que contiene un acetal de polivinilo (A), un antimonio de zinc anhidroso (B) y un plastificador (C), en la que el antimonio de zinc anhidroso (B) está dispersado con un diámetro de partícula medio de 60 nm o menos en la composición resinosa, preferiblemente 35 nm o menos, y más preferiblemente 30 nm o menos. En consecuencia, es importante adoptar un procedimiento por el cual un antimonio de zinc anhidroso (B) puede ser dispersado de esta forma.

Con objeto de dispersar el antimonio de zinc anhidroso (B) con un diámetro de partícula medio de 60 nm o menos, es preferible preparar una dispersión en la que el antimonio de zinc anhidroso (B) es minuciosamente dispersado y, entonces, es incorporado a un acetal de polivinilo (A). Con objeto de dispersar definitivamente el antimonio de zinc anhidroso (B) con un diámetro medio de partícula de 60 nm o menos en una composición resinosa, se puede concebir que el antimonio de zinc anhidroso (B) debe haber sido dispersado minuciosamente también en tal dispersión. Tal dispersión puede ser obtenida como una solución disponible en el mercado. En muchas de tales soluciones recibidas, sin embargo las partículas primarias están floculadas, de tal forma que el diámetro medio de partícula es bastante más grande de 60 nm y es de alrededor de 100 nm o de más. En consecuencia, es preferible aplicar una operación de pulverización mecánica a una dispersión.

Como medio de dispersión en el que el antimonio de zinc anhidroso (B) es dispersado, se usa preferiblemente un solvente orgánico (D). En particular, se usa preferiblemente un solvente orgánico (D) que puede disolver un acetal de polivinilo (A). Esto es porque un acetal de polivinilo (A) y un antimonio de zinc anhidroso (B) pueden ser mezclados uniformemente y puede ser conseguido un efecto de adición en el caso de que se añada un acetal de polivinilo (A) como un coloide protector. Ejemplos del solvente orgánico (D) en el que el acetal de polivinilo (A) puede ser disuelto incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, tert-butanol, alcohol de diacetona, alcohol benzyi, metilcelosolvente, butilcelosolvente, acetona, metilo etilo cetona, ciclohexanona, isoforono, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N-metilo-2-pirrolidona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato n-butilo, dioxano, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloruro de propileno, cloruro de etileno, cloroformo, tolueno, xileno, piridina, ácido acético, y sulfoxido dimetilo. Considerando la afinidad con antimonio de zinc anhidroso (B), se usa preferentemente un alcohol y, más preferentemente, metanol, etanol, propanol o isopropanol. Con objeto de no permitir que un solvente orgánico (D) permanezca en una película intermedia, es preferible que el peso molecular del solvente orgánico (D) no sea excesivamente grande. Es preferiblemente inferior a 200, más preferiblemente de 150 o menos, e incluso más preferiblemente de 100 o menos. El peso molecular del solvente orgánico (D), usualmente es de 30 ó más. Como el solvente orgánico (D), o bien puede ser usada una variedad o pueden ser usadas dos o más variedades en combinación. Además, un solvente orgánico (D) y agua pueden ser usados en combinación como un medio de dispersión.

Ejemplos de un dispositivo para la pulverización de un antimonio de zinc anhidroso (B) en una dispersión para dispersar de forma minuciosa, incluyen un molino de arena, un molino de bolas y molino de chorro, un homogeneizador, un molino Atritor, un agitador de pintura, un removedor de alta velocidad, una máquina de dispersión ultrasónica, y un molino de cuentas. Las partículas floculadas de un antimonio de zinc anhidroso (B) pueden ser pulverizadas para dispersarse por el uso de tal dispositivo. Con objeto de conseguir de forma eficiente un diámetro medio pequeño de partícula, se prefiere un molino de cuentas.

Un procedimiento concreto preferido para la fabricación de una película intermedia para cristal laminado es un procedimiento que comprende: preparación de una dispersión (d3) que contenga un acetal de polivinilo (A1), un antimonio de zinc anhidroso (B), un plastificador (C) y un solvente orgánico (D), en el que se disuelve el acetal de polivinilo (A1), fusión y mezcla de la dispersión (d3) y un acetal de polivinilo (A2), y moldeándolo para adoptar una forma similar a una película. Este es un procedimiento en el que parte del acetal de polivinilo (A1) se disuelve en la

dispersión (d3) que, de antemano, contiene el antimonio de zinc anhidroso (B), el plastificador (C) y el solvente orgánico (D), y entonces se fusiona y mezcla con el resto del acetal de polivinilo (A2). Se puede aceptar que este método haga posible que el acetal de polivinilo (A1) trabaje como un coloide protector (agente de dispersión) para las partículas del antimonio de zinc anhidroso (B). Cuando una dispersión en la que el acetal de polivinilo (A1) no se disuelve, se fusiona y mezcla con el acetal de polivinilo (A2), hay un riesgo de que las partículas del antimonio de zinc anhidroso (B) floculen durante la fusión y amasado para incrementar la nebulosidad de una película, de tal forma que no se consigue obtener la deseada transparencia o propiedad protectora frente a los rayos de calor.

El peso del solvente orgánico (D) contenido en la dispersión (d3) es preferiblemente de 1 a 100 veces el peso del acetal de polivinilo (A1). Al causar que la dispersión (d3) contenga no menos que una cierta cantidad del solvente orgánico (D), se hace fácil el disolver el acetal de polivinilo (A1) y el plastificador (C), y también se hace fácil el dispersar las partículas del antimonio de zinc anhidroso (B) de forma minuciosa y estable. El contenido del solvente orgánico (D), de forma más preferente, es dos o más veces el peso del acetal de polivinilo (A1). Por otro lado, si el contenido del solvente orgánico (D) es excesivamente grande, el solvente debe ser eliminado en el momento en que se forme una película intermedia, resultando en desventaja en el aspecto energético, y en adición se deteriorará la capacidad de formación por fusión. El contenido del solvente orgánico (D) es preferiblemente de 50 veces o menos, más preferiblemente de 30 veces o menos del peso del acetal de polivinilo (A1).

En este momento, es preferible que el acetal de polivinilo (A1) se obtenga por acetilación de un alcohol de polivinilo que tenga un grado medio de viscosidad de polimerización de entre 600 a 2500. Si el grado medio de viscosidad de polimerización de un alcohol de polivinilo iniciador excede de 2500, la viscosidad de una solución de acetal de polivinilo (A1) puede hacerse tal elevada que se haga difícil pulverizar el antimonio de zinc anhidroso (B) cuando la pulverización se lleva a cabo para dispersarla. El grado medio de viscosidad de polimerización más preferible es de 2000 o menos, e incluso más preferible es de 1500 o menos. Si el grado medio de viscosidad de polimerización de un alcohol de polivinilo iniciador es de menos de 600, el efecto coloide protector de un acetal de polivinilo resultante se deteriora, de tal forma que se hace fácil que el antimonio de zinc anhidroso (B) flocule. La floculación puede resultar en el incremento en la nebulosidad de una película resultante y en el fracaso en la obtención de la transparencia deseada o de la función de protección de los rayos de sol. Este grado medio de viscosidad de polimerización más preferible es de 800 ó más. El grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo que se va a usar como un material en bruto del acetal de polivinilo (A2) es igual a o casi igual al grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como un material en bruto del acetal de polivinilo (A). Con objeto de fortalecer la fuerza mecánica de una película intermedia mientras que se consigue una dispersabilidad satisfactoria de las partículas del antimonio de zinc anhidroso (B) mediante el mantenimiento de una baja viscosidad de la dispersión (d3), es preferible ajustar el grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como un material en bruto del acetal de polivinilo (A2) de tal manera que se mayor que el grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo de un material en bruto del acetal de polivinilo (A1).

Además, la diferencia en el grado de acetilación del acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) es preferiblemente de 8 mol % o menos, y más preferiblemente de 5 mol % o menos. El grado de acetilación del acetal de polivinilo (A1) y el del acetal de polivinilo (A2) puede ser el mismo. Si la diferencia en el grado de acetilación del acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) excede 8 mol %, el acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) pueden hacerse incompatibles entre sí, llevando a una distribución desigual de las partículas del acetal de polivinilo (A1) y antimonio de zinc anhidroso (B) en una matriz de acetal de polivinilo (A2) en la película intermedia resultante. En consecuencia, se puede incrementar la nebulosidad de la película intermedia resultante hasta deteriorar la función protectora de rayos solares además de la transparencia.

La relación de peso (A1/A2) del acetal de polivinilo (A1) al acetal de polivinilo (A2) es preferiblemente de entre 0.2/100 a 10/100. Un pequeña cantidad del acetal de polivinilo (A1) se usa como un coloide protector para mejorar la dispersabilidad, y, en consecuencia, el antimonio de zinc anhidroso (B) se inhibe de la floculación cuando se mezcla con una cantidad grande del acetal de polivinilo (A2). Si la relación de peso (A1/A2) es de menos de 0.2/100, el efecto coloide protector se deteriora, de tal forma que antimonio de zinc anhidroso (B) se haga más fácil de flocular. La floculación puede resultar en un incremento en la nebulosidad de una película resultante y en el fracaso en la obtención de la transparencia deseada o de la función protectora de rayos solares. Cuando la relación de peso (A1/A2) excede de 10/100, la dispersión tiene una alta viscosidad, de tal forma que se puede hacer difícil de pulverizar. La relación de peso (A1/A2) más preferible es de 5/100 o menos.

En la preparación de la dispersión (d3), se prefiere un procedimiento que comprenda la preparación de una dispersión (d2) que contenga el acetal de polivinilo (A1), el antimonio de zinc anhidroso (B) y el solvente orgánico (D), en la que el acetal de polivinilo (A1) se disuelve, y se mezcle la dispersión (d2) y el plastificador (C). Esto es porque cuando se prepara la dispersión (d2) que contiene el acetal de polivinilo (A1), el antimonio de zinc anhidroso (B) y el solvente orgánico (D) antes de incorporar el plastificador (C), es más fácil desarrollar el efecto coloide protector del acetal de polivinilo (A1).

En la preparación de la dispersión (d2), se prefiere un procedimiento que comprenda la mezcla del acetal de polivinilo (A1) con una dispersión (d1) que contenga el antimonio de zinc anhidroso (B) y el solvente orgánico (D). Esto es porque se pueden obtener partículas del antimonio de zinc anhidroso (B) con un diámetro pequeño de

partícula más fácilmente a partir de la dispersión (d1) que a partir de un polvo. En este momento, mezclar el acetal de polivinilo (A1) disuelto en el solvente orgánico (D) es preferible porque es fácil obtener una dispersión uniforme (d2). Es más preferible aplicar el tratamiento de pulverización a la dispersión (d1). La aplicación del tratamiento de pulverización a la dispersión (d1), cuya viscosidad no es tan alta y cuya cantidad es pequeña, mejora la eficacia de la pulverización.

Como procedimiento de mezclar la dispersión (d3) y el acetal de polivinilo (A2), es preferible, desde el punto de vista de productividad o similar, el mezclarlos por fusión – amasado. El procedimiento de amasado no está limitado en especial, y pueden ser utilizadas máquinas de amasado, tales como estiradores de rosca simple o doble, dispositivos de la casa Brabender, amasadores y rodillos abiertos. En esta etapa, es preferible eliminar el solvente orgánico (D) durante la operación de amasado. Cuando se usa un estirador, es posible eliminar el solvente orgánico (D) por su evaporación a través de una abertura.

Como método para dar forma a la composición de resina en forma similar a la película, puede ser usado un procedimiento convencional. Por ejemplo, una película puede ser producida añadiendo un troquel tipo “T” directamente a la máquina de fusión – amasado, o, alternativamente, una película puede ser producida una vez producidas las bolitas de composición de resina. El grosor de una película no está limitado en especial. Considerando la resistencia a la penetración y la resistencia al clima que un cristal laminado debe tener al menos, es de 0.2 a 1.2 mm, y preferiblemente de 0.3 a 1.0 mm.

Usando la película intermedia para cristal laminado de la presente invención así conseguida, se produce un cristal laminado. El cristal que va a ser usado no está especialmente limitado y puede ser usado cristal de hoja transparente, que se utiliza comúnmente. Ejemplos del mismo incluyen cristal de hoja flotante, cristal de hoja pulida, cristal de hoja estampada, cristal de malla de alambre, cristal forrado de alambre, cristal coloreado, y cristal absorbente de rayos de sol. Además del cristal inorgánico, puede ser también usado policarbonato, metacrilato de polimetilo y similares, que son excelentes en cuanto a su transparencia. Un procedimiento para la fabricación del cristal laminado de la presente invención no se limita en particular y pueden ser utilizados procedimientos convencionales. De forma específica, un cristal laminado es fabricado por emparedamiento de una película intermedia entre al menos dos hojas de cristal, calentándolas para fundir la película, y enfriándolas entonces para solidificar la mezcla.

El cristal laminado de la presente invención muestra preferentemente una transmisión de luz visible en una longitud de onda en un intervalo de 380 a 780 nm de 70 % o más, y más preferiblemente de 75 % o más. Además, el cristal laminado de la presente invención muestra preferiblemente una transmisión solar en una longitud de onda en un intervalo de entre 300 a 2500 nm de 70 % o menos, y más preferiblemente de 65 % o menos. Cuando la transmisión de luz visible en una longitud de onda de entre 380 a 780 nm es de 70 % o más y la transmisión solar en una longitud de onda en un intervalo de entre 300 a 2500 es de 70 % o menos, es posible obtener un efecto protector del sol mientras que se permite el paso de la luz visible. Es preferible que la transmisión de luz visible sea mayor que la transmisión solar en 12 % o más, y más preferiblemente por 15 % o más. El cristal laminado de la presente invención tiene, preferiblemente, una nebulosidad de 1.5 % o menos. La consecución de estas condiciones hace que el cristal laminado sea excelente en cuanto a transparencia.

En un cristal laminado, la adherencia entre una película intermedia y el cristal es muy importante desde el punto de vista de impedir que el cristal se convierta en astillas al romperse. La adherencia entre una película intermedia y el cristal está íntimamente relacionada con la capacidad de impedir el astillado del cristal. La capacidad de impedir el astillado del cristal puede ser controlada por medio del control de la fuerza de adherencia. Desde tal punto de vista, el esfuerzo cortante y de compresión del cristal laminado de la presente invención es preferiblemente de 5 N/mm² o más, y más preferiblemente de 10 N/mm² o más, e incluso más preferiblemente de 15 N/mm² o más. Cuando el esfuerzo cortante y de compresión sea de menos de 5 N/mm², la adherencia entre la película intermedia y el cristal es insuficiente, de tal forma que pueden suceder problemas de seguridad como el astillado del cristal al producirse un impacto en un cristal laminado. El esfuerzo cortante y de compresión de un cristal laminado se mide por el método descrito en la patente japonesa 2001-526165 T. Además, es preferible que el cristal laminado muestre un esfuerzo cortante y de compresión (s1), inmediatamente después de la adherencia de 5 N/mm² o más y preferiblemente 10 N/mm² o más y tenga una relación (s2/s1) de un esfuerzo cortante y de compresión (s2) después del tratamiento de calor a 100° C durante 100 horas hasta el esfuerzo cortante y de compresión (s1) de entre 0.8 a 1.2. En otras palabras, es preferible que la fuerza de adherencia no cambie enormemente con el tiempo después de la fabricación del cristal laminado.

La capa intermedia para cristal laminado de la presente invención es excelente en cuanto a transparencia, propiedades protectoras frente al sol, durabilidad y permeabilidad a las ondas electromagnéticas, y es buena en cuanto a adherencia con el cristal. En consecuencia, un cristal laminado obtenido por laminación de esto con cristal puede ser usado ampliamente, por ejemplo, como material para ventanas de edificios, vehículos, aviones y barcos. Los vehículos en los que se usa un cristal laminado incluyen automóviles y trenes. En los automóviles, el cristal laminado de la presente invención puede ser usado como un parabrisas, un cristal lateral, un cristal trasero, un cristal de techo, o similares.

Ejemplos

La presente invención será descrita en más detalle *infra* con referencia a Ejemplos, pero la invención no está limitada por los Ejemplos. En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, la transmisión de luz visible, la transmisión solar, la nebulosidad, el esfuerzo cortante y de compresión de un cristal laminado fueron medidos de acuerdo con los métodos descritos *infra*. El diámetro medio de partícula del antimonio de zinc (B) en una película intermedia para cristal laminado fue medido de acuerdo con el procedimiento descrito *infra*.

[Transmisión de luz visible y transmisión solar]

Para hojas de cristal laminadas preparadas, una transmisión dentro de un intervalo de longitud de onda de entre 280 a 2500 nm fue medida por el uso de un espectrofotómetro "UV-4100" fabricado por Hitachi, Ltd. Entonces, una transmisión de luz visible (%) en un intervalo de 380 a 780 nm se determinó de acuerdo con JIS R3106. Además, una transmisión solar (%) dentro de un intervalo de 300 a 2500 nm se determinó usando un factor de pesado suministrado en JIS R3106.

[Nebulosidad]

La nebulosidad (%) de las hojas de cristal laminado preparado se midió de acuerdo con JIS K7105.

[Esfuerzo cortante y de compresión]

La adherencia de cristal de una película intermedia fue evaluada por medición de la fuerza de corte de compresión de acuerdo con el procedimiento descrito en JP 2001-526165 T. Un test de corte de compresión de un cristal laminado (2) fue llevado a cabo usando una máquina de examen de corte de compresión (1) mostrada en la Figura 1. El cristal laminado (2) fue cortado en una medida de 26 mm. x 24 mm. y la pieza cortada fue instalada en una posición entre una plantilla superior (3) y una plantilla de fondo (4) en un ángulo de 45°. Entonces, una fuerza hacia debajo de una verticalidad exacta se aplicó a la plantilla de arriba (3). En este momento, la plantilla de fondo (4) era movable horizontalmente. Un esfuerzo cortante y de compresión (N/mm²) fue medido al dividir la fuerza máxima exigida para cortar una película intermedia (6) de cristal (5), por la zona de una muestra se obtuvo un valor de media de cinco medidas. Un esfuerzo cortante y de compresión (s1) de una muestra que había sido almacenada durante 4 horas en una atmósfera a 23° C, 50 % RH inmediatamente después de la preparación del cristal laminado (2), y fue medido un esfuerzo cortante y de compresión (s2) de una muestra que había sido almacenada durante 4 horas en una atmósfera a 23° C, 50 % RH después de un tratamiento de calor a 100° C durante 100 horas.

[Diámetro medio de partícula del antimonio de zinc anhidroso (B) en la capa intermedia]

Se fotografió una sección transversal de una película intermedia para cristal laminado por el uso de un microscopio de electrón de transmisión (MET) "H-800NA" fabricado por Hitachi High-Technologies Corp. En la fotografía, fueron seleccionadas al azar 50 partículas sutiles del antimonio de zinc anhidroso (B) y fueron medidos sus ejes mayores. La media de las medidas fue usada como un diámetro medio de partícula (nm). Se hace notar que las partículas menores de 5 nm fueron excluidas de la medición debido a que no se distinguían de las irregularidades de contraste de la fotografía.

[Permeabilidad a las ondas electromagnéticas]

De acuerdo con el método de medición de efectividad de protección frente a las ondas electromagnéticas (Método Kansai Electronic Industry Development Center), se midió un valor de pérdida de reflexión en el intervalo de frecuencia de entre 10 MHz a 1 GHz, seguido por su comparación con el valor obtenido usando hoja de cristal única de 2 mm. de grosor. La permeabilidad de onda electromagnética fue evaluada mediante la realización de comparación dentro del intervalo de frecuencia global para medir y determinar la diferencia (Δ dB) de acuerdo con los siguientes criterios.

A: Δ dB está dentro de 5 dB. (superó la evaluación)
B: Δ dB excede de 5 dB.

Ejemplo 1

[Preparación de la dispersión]

Se obtuvo una dispersión (d1) al someter una dispersión de metanol de 60 % por peso de antimonio de zinc anhidroso (B) con una relación molar ZnO/Sb₂O₅ de entre 0.8 a 1.2 ("CX-Z693M-F" fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.) a un tratamiento de pulverización con un molino de cuentas. Se obtuvo una dispersión (d2) por adición de 7.2 g de una solución de etanol conteniendo 10 % por peso de un butiral de polivinilo (A1) (grado medio de viscosidad de polimerización de alcohol de polivinilo como materia prima = 1000, grado de acetilación = 70 mol

%) disuelto, a 0.6 grs. de la dispersión (d1) al ser agitada. Además, al adicionar 15.2 grs. de glicol-di-2-etilhexanoato de trietileno (en adelante, abreviado como 3G8) como plastificador (C) mientras se agitaba la dispersión (d2), se obtuvo una dispersión (d3) en la que el antimonio de zinc anhidroso (B) se dispersó y el butiralo de polivinilo (A1) y el plastificador (C) fueron disueltos.

5

[Fabricación de la película intermedia para cristal laminado]

La dispersión (d3) preparada como se mencionó *supra* fue añadida a 40 grs. de butiralo de polivinilo (A2) (grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como materia prima = 1700, grado de acetilación = 72 mol%), y fue mezclado entonces. La mezcla resultante fue amasada en un molino Labo Plasto a 170° C y fue entonces prensado – moldeado con una máquina de prensado a 140° C durante 5 minutos, fabricando, en consecuencia, una película intermedia de 1 mm. de grosor para cristal laminado. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. En la Tabla 1, PVB representa un butiralo de polivinilo y Pn representa un grado medio de viscosidad de polimerización.

15

[Fabricación de cristal laminado]

Un cristal laminado fue fabricado por emparedado de la película intermedia para cristal laminado obtenida entre dos hojas de cristal de 2 mm. de grosor (Planilux Clear, fabricado por Saint Gobain K.K.) y, entonces, manteniéndolos bajo presión reducida a 140° C durante 90 minutos.

20

[Evaluación]

La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados y los resultados se muestran en la Tabla 2.

25

Ejemplo 2

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se añadió un butiralo de polivinilo (A1) (grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como materia prima = 1700, grado de acetilación = 72 mol %) en lugar del butiralo de polivinilo (A1) añadido en la preparación de la dispersión (d2). Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado obtenida y el cristal laminado obtenido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

35

Ejemplo 3

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se cambió la concentración del butiralo de polivinilo (A1) de la solución de etanol añadida en la preparación de la dispersión (d2) a 5 % por peso, y añadiendo 14.4 grs. de la solución de etanol. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

40

Ejemplo 4

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se cambió la concentración del butiralo de polivinilo (A1) de la solución de etanol añadida en la preparación de la dispersión (d2) al 20 % del peso, y añadiendo 7.2 grs. de la solución de etanol. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado obtenida y el cristal laminado obtenido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

45

50

Ejemplo 5

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se cambió la cantidad añadida de la solución de etanol que contenía 10 % de peso de un butiralo de polivinilo (A1) disuelto añadido en la preparación de la dispersión (d2) a 3.6 grs. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado obtenida y el cristal laminado obtenido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

55

60

Ejemplo 6

Al añadir 5.2 grs. de 3G8 como un plastificador (C) mientras se agitaba la dispersión (d2) producida de la misma forma que en el Ejemplo 1, se obtuvo una dispersión (d3) en la que el antimonio de zinc anhidroso (B) fue dispersado y el butiralo de polivinilo (A1) y el plastificador (C) fueron disueltos. La dispersión (d3) fue mezclada con la mezcla de 10 grs. de plastificador (C), 0.18 grs. de 25 % por peso de solución acuosa de acetato de magnesio, 0.09 grs. de 25 % por peso de solución acuosa de acetato de potasio y 40 grs. de un butiralo de polivinilo (A2)

65

(grado medio de viscosidad de polimerización del polivinilo de alcohol como materia prima = 1700, grado de acetilación = 72 mol %). La mezcla resultante fue moldeada de la misma forma que en el Ejemplo 1 y se produjo una muestra. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado obtenida y el cristal laminado obtenido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7

Se obtuvo una dispersión (d2) por adición de 3.2 grs. de una solución de etanol que contenía un 10 % por peso de un butiralo de polivinilo (A1) (grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como materia prima = 1000, grado de acetilación = 70 mol %) disuelto, a 0.27 grs. de la dispersión (d1) producida de la misma forma que en el Ejemplo 1 bajo agitado. La dispersión (d2) fue mezclada con la mezcla de 15.2 grs. de un plastificador (C) y 40 grs. de un butiralo de polivinilo (A2) (grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como materia prima = 1700, grado de acetilación = 72 mol %). La mezcla resultante fue moldeada de la misma forma que en el Ejemplo 1 y se produjo una muestra. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado obtenida y el cristal laminado obtenido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8

Se obtuvo una dispersión (d2) por adición de 3.2 grs. de una solución de etanol que contenía 10 % por peso de un butiralo de polivinilo (A1) (grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como materia prima = 1000, grado de acetilación = 70 mol %) disueltos, a 0.27 grs. de la dispersión (d1) producidos de la misma forma que en el Ejemplo 1 bajo agitado. Además, por la adición de 5.2 grs. de 3G8 como un plastificador (C) durante el agitado de la dispersión (d2), se obtuvo una dispersión (d3) en la que el antimonio de zinc anhidroso (B) fue dispersado y el butiralo de polivinilo (A1) y el plastificador (C) fueron disueltos. La dispersión (d3) fue mezclada con la mezcla de 10 grs. de plastificador (C), 0.54 grs. de 25 % por peso de solución acuosa de acetato de magnesio, 0.27 grs de 25% por peso de solución acuosa de acetato de potasio y 40 gramos de un butiralo de polivinilo (A2) (grado medio de viscosidad de polimerización de alcohol de polivinilo como materia prima=1700, grado de acetilación= 72 mol%). La mezcla resultante fue moldeada de la misma forma que en el Ejemplo 1 y se produjo una muestra. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que faltó usar la dispersión de metanol del antimonio de zinc anhidroso (B). Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que faltó añadir la solución del butiralo de polivinilo (A1). Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se añadió un butiralo de polivinilo (A1) (grado medio de viscosidad de polimerización de alcohol de polivinilo como materia prima=380, grado de acetilación= 72 mol%) en lugar del butiralo de polivinilo (A1) añadido en la preparación de la dispersión (d2). Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se añadió un butiralo de polivinilo (A1) (grado medio de viscosidad de polimerización de alcohol de polivinilo como materia prima=1000, grado de acetilación= 62 mol%) en lugar del butiralo de polivinilo (A1) añadido en la preparación de la dispersión (d2). Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que faltó practicar el tratamiento de pulverización usando el molino de cuentas en la preparación de la dispersión (d1) del antimonio de zinc anhidroso (B). Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 6

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que en la preparación de la dispersión (d2) faltó disolver 0.72 gramos de un polvo del butiralo de polivinilo (A1) butiralo de polivinilo (A1) en etanol y añadirlo directamente a la dispersión (d1) del antimonio de zinc anhidroso (B). Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 7

Se produjo una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que en la preparación de la dispersión (d2) la adición de 7.2 gramos de una solución de etanol en la que 0.36 grs. de un estero de ácido fosfórico "A213B" producido por Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. habían sido disueltos como un surfactante en lugar de añadir la solución de etanol del butiralo de polivinilo (A1) del Ejemplo 1. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. El contenido de fósforo fue medido por un espectrómetro de emisión de ICP "IRIS-AP" fabricado por Thermo Fischer Scientific K.K., descubriéndose que era de 2000 ppm. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 8

Se obtuvo una dispersión (d1) al someter 60 de peso porcentual de una dispersión de metanol de antimonio de zinc anhidroso (B) obteniendo una relación molar ZnO/Sb_2O_5 de entre 0.8 a 1.2 ("CX-Z693M-F" producido por Nissan Chemical Industries, Ltd.) a un tratamiento de pulverización con un molino de cuentas. Se añadieron, a 0.6 grs. de la dispersión obtenida (d1), 3 grs. de etanol y, entonces, se añadieron 0.036 gramos de una agente de acoplamiento de silano, feniltritoxisilano ("KBM903", producido por Shin-Etsu Silicones). La solución resultante fue sometida a tratamiento de calor a 80° C durante una hora, seguido por eliminación del solvente por separación centrífuga. Una vez proporcionado un tratamiento de calor adicional a 150° C, se obtuvieron partículas del antimonio de zinc anhidroso (B) con una superficie tratada con un condensado de deshidratación de feniltritoxisilano. Las partículas fueron dispersadas en un solvente en el que fueron mezclados 15.2 grs. de 3G8 y 0.2 grs. de xileno. La dispersión obtenida fue añadida a 40 grs. de un butiralo de polivinilo (A2) (grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo como materia prima=1700, grado de acetilación=72 mol%), y, entonces, fue mezclada. La mezcla resultante fue amasada en un molino Labo Plasto a 170° C y entonces fue moldeada a presión como una máquina de presión a 140° C durante 5 minutos, fabricando, en consecuencia, una película intermedia de 1 mm. de grosor para cristal laminado. Las condiciones de fabricación de la muestra se muestran en la Tabla 1. El contenido de silicona fue medido por un espectrómetro de emisión de ICP "IRIS-AP" fabricado por Thermo Fischer Scientific K.K., descubriéndose que era de 650 ppm. La película intermedia para cristal laminado conseguida y el cristal laminado conseguido fueron evaluados para su puesta en práctica y los resultados se muestran en la Tabla 2.

	PVB (A2)	Plastificador (C)	Antimonio de zinc anhidroso (B)	PVB(A1)	PVB(A1)	Otros componentes	Solvente orgánico (D)	Solvente orgánico (D)	Solvente orgánico (D)	Tratamiento de pulverización
Ejemplo 1	100	38	0.9	1.8	-	-	0.6	16.2	-	Sí
Ejemplo 2	100	38	0.9	-	*1	-	0.6	16.2	-	Sí
Ejemplo 3	100	38	0.9	1.8	-	-	0.6	34.2	-	Sí
Ejemplo 4	100	38	0.9	-	-	-	0.6	14.4	-	Sí
Ejemplo 5	100	38	0.9	0.9	-	-	0.6	8.1	-	Sí
Ejemplo 6	100	38	0.9	1.8	-	*A	0.6	16.2	-	Sí
Ejemplo 7	100	38	0.4	0.8	-	-	0.3	7.2	-	Sí
Ejemplo 8	100	38	0.4	0.8	-	*B	0.3	7.2	-	Sí
Ejemplo comparativo 1	100	38	-	1.8	-	-	-	16.2	-	No
Ejemplo comparativo 2	100	38	0.9	-	-	-	0.6	-	-	Sí
Ejemplo comparativo 3	100	38	0.9	-	*2	-	0.8	16.2	-	Sí
Ejemplo comparativo 4	100	38	0.9	-	*3	-	0.6	16.2	-	Sí
Ejemplo comparativo 5	100	38	0.9	1.8	-	-	0.6	16.2	-	No
Ejemplo comparativo 6	100	38	0.9	1.8	-	-	0.6	-	-	Sí
Ejemplo comparativo 7	100	38	0.9	-	-	*C	0.6	-	-	Sí
Ejemplo comparativo 8	100	38	0.9	-	-	*D	-	-	-	Sí

*Cada número en la tabla es en parte(s) por peso.

5 *1:Pn= 1700, grado de acetilación = 72 mol %, 1.8 partes*2:Pn= 380, grado de acetilación= 72 mol%, 1.8 partes*3:Pn= 1000, grado de acetilación= 62 mol%, 1.8 partes

*A:0.45 partes de 25 de peso porcentual de solución acuosa de acetato de magnesio + 0.23 partes de 25 de peso porcentual de solución acuosa de acetato de potasio *B:1.35 partes de 25 de peso porcentual de solución acuosa de acetato de magnesio + 0.88 partes de 25 de peso porcentual de solución acuosa de acetato de potasio

*C: estero de ácido fosfórico 0.9 partes *D: agente de acoplamiento de silano 0.09 partes.

	Transmisión de luz visible (%)	Transmisión de rayos solares (%)	Nebulosidad (%)	esfuerzo cortante y de compresión después de la adherencia (s1) (N/mm ²)	esfuerzo cortante y de compresión después del tratamiento de calor (s2) (N/mm ²)	Diámetro medio de partícula de antimonio de zinc anhidroso (B) (nm)	Permeabilidad de onda electromagnética	Contenido en fósforo (ppm)	Contenido en silicona (ppm)
Ejemplo 1	79	59	1.1	30	29	18	A	<60	<10
Ejemplo 2	78	58	1.3	31	32	20	A	<60	<10
Ejemplo 3	79	59	1.3	29	28	21	A	<60	<10
Ejemplo 4	79	59	1.0	30	32	17	A	<60	<10
Ejemplo 5	78	58	1.5	32	31	35	A	<60	<10
Ejemplo 6	77	58	1.4	23	22	25	A	<60	<10
Ejemplo 7	81	65	1.0	29	29	18	A	<60	<10
Ejemplo 8	80	65	1.5	9	10	32	A	<60	<10
Ejemplo comparativo 1	88	80	1.0	29	32	-	A	<60	<10
Ejemplo comparativo 2	72	65	32	27	28	>200	A	<60	<10
Ejemplo comparativo 3	76	56	4.5	32	34	110	A	<60	<10
Ejemplo comparativo 4	74	66	53	31	32	>200	A	<60	<10
Ejemplo comparativo 5	78	58	2.9	30	29	80	A	<60	<10
Ejemplo comparativo 6	74	65	76	29	29	>200	A	<60	<10
Ejemplo comparativo 7	75	64	26	11	17	>200	A	2000	<10
Ejemplo comparativo 8	70	61	86	28	27	>200	A	<60	650

5 Los resultados mostrados en las Tablas 1 y 2 muestran que las películas intermedias para cristal laminado y los cristales laminados de la presente invención (Ejemplos 1 a 8) tienen una alta transmisión de luz visible, baja transmisión de rayos solares y casi ninguna nebulosidad, que tienen tanto transparencia y altas cualidades de protección frente al calor, y que son excelentes en cuanto a su adherencia al cristal.

10 Por otro lado, cuando no se contiene antimonio de zinc anhidroso (B) como en el Ejemplo Comparativo 1, el cristal laminado obtenido tienen una alta transmisión de rayos solares y es defectuoso en cuanto a propiedad de protección frente a los mismos. Si no se añade acetal de polivinilo (A1) a una dispersión como en el Ejemplo Comparativo 2, las sutiles partículas del antimonio de zinc anhidroso (B) floculan y tanto la transparencia como la transmisión de luz visible son insuficientes. Cuando el peso molecular del acetal de polivinilo (A1) es bajo como en el

15 Ejemplo Comparativo 3, fracasa el desarrollo de un efecto coloide suficientemente protector, de tal forma que un antimonio de zinc anhidroso (B) flocula, resultando en una insuficiente transparencia. Cuando el grado de acetilación del acetal de polivinilo (A1) y el del acetal de polivinilo (A2) difieren ampliamente, como en el Ejemplo Comparativo 4, el acetal de polivinilo (A1) es incompatible con el acetal de polivinilo (A2), las partículas del acetal de polivinilo

(A1) y del antimonio de zinc anhidroso (B) están desigualmente repartidas en la película intermedia resultante, llevando a una insuficiente transparencia.

5 Cuando una dispersión que contenga el antimonio de zinc anhidroso (B) no esté sujeta a tratamiento de pulverización como en el Ejemplo Comparativo 5, la transparencia es insuficiente. Cuando un acetal de polivinilo (A1) se mezcla en la forma de un polvo original sin ser disuelto en un solvente orgánico (D) como el Ejemplo Comparativo 6, fracasa el desarrollo de un efecto coloide suficientemente protector, de tal manera que un antimonio de zinc anhidroso (B) flocula, resultando en insuficiente transparencia. Cuando se añade un estero de ácido fosfórico, que hasta ahora ha sido conocido como un agente de tratamiento de superficie, en lugar de usar un acetal de polivinilo (A1) como en el Ejemplo Comparativo 7, floculan partículas sutiles del antimonio de zinc anhidroso (B), de tal forma que no se obtiene ninguna película de suficiente transparencia y la adherencia al cristal también se deteriora. Incluso aunque un tratamiento de agente de acoplamiento de silano, que se pone en práctica para ITO o similar, se pone en práctica como el Ejemplo Comparativo 8, la modificación de superficie no procede suficientemente por razón de la baja reactividad de la superficie del antimonio de zinc anhidroso (B), de tal forma 15 que floculan las sutiles partículas del antimonio de zinc anhidroso (B), resultando en una alta nebulosidad.

Breve descripción del dibujo

20 [Figura 1] La Figura 1 es un diagrama esquemático de una máquina para un análisis de corte de compresión de un cristal laminado.

Descripción de los números de referencia

25 1 Máquina de análisis de corte de compresión
2 Cristal laminado
3 Plantilla superior
4 Plantilla inferior
5 Cristal
30 6 Película intermedia

Documentos de patente citados en la descripción:

35 • Patente Japonesa 2003265033 A
• Patente Japonesa 2003265034 A
• Patente Japonesa 2005157011 A
• Patente Japonesa 8217500 A
• Patente Japonesa 8259279 A
40 • Patente Japonesa 2001302289 A
• Patente Japonesa 2005343723 A
• Patente Japonesa 2003261360 A
• Patente Japonesa 2006027962 A
• Patente Japonesa 2005187226 A
45 • Patente Japonesa 2001261383 A
• Patente Japonesa 9211221 A
• Patente Japonesa 2006206654 A
• Patente Japonesa 2001526165 T

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película intermedia para cristal laminado fabricada de una composición de resina que comprende acetal de polivinilo (A), antimonio de zinc anhidroso (B) y un plastificador (C), en la que el antimonio de zinc anhidroso (B), que tiene una relación molar ZnO/Sb_2O_5 de entre 0.8 a 1.2 se dispersa con un diámetro medio de partícula de 60 nm o menos en la composición de resina.
2. La película intermedia para cristal laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el antimonio de zinc anhidroso (B) se dispersa con un diámetro medio de partícula de 30 nm o menos en la composición de resina.
- 10 3. La película intermedia para cristal laminado de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la composición de resina contiene el antimonio de zinc anhidroso (B) en una cantidad de entre 0.1 a 3 partes por peso y el plastificador (C) en una cantidad de entre 20 a 100 partes por peso basado en 100 partes por peso del acetal de polivinilo (A).
- 15 4. La película intermedia para cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el acetal de polivinilo (A) comprende un acetal de polivinilo (A1) y un acetal de polivinilo (A2), un grado medio de viscosidad de polimerización de un alcohol de polivinilo como materia prima del acetal de polivinilo (A2) es mayor que el de un alcohol de polivinilo como materia prima del acetal de polivinilo (A1), y una relación de peso (A1/A2) del acetal de polivinilo (A1) al acetal de polivinilo (A2) es de 0.2/100 a 10/100.
- 20 5. La película intermedia para cristal laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que una diferencia en el grado de acetilación del acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) es de 8 mol % o menos, y un grado medio de viscosidad de polimerización del alcohol de polivinilo, como materia prima del acetal de polivinilo (A1) es de 600 a 1500.
- 25 6. Un cristal laminado obtenido mediante la adhesión de una pluralidad de hojas de cristal a la película intermedia para cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. El cristal laminado de acuerdo con la reivindicación 6 que exhibe una transmisión de luz visible en una longitud de onda dentro de un intervalo de entre 380 a 780 nm de 70% o más y una transmisión de rayos solares en una longitud de onda dentro de un intervalo de entre 300 a 2500 nm de 70 % o menos.
8. El cristal laminado de acuerdo con las reivindicaciones 6 ó 7 que tiene una nebulosidad de 1.5 % o menos.
- 30 9. El cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 que exhibe un esfuerzo cortante y de compresión (s1) inmediatamente después de la adhesión de 5 N/mm² ó más y tiene una relación (s2/s1) de un esfuerzo cortante y de compresión (s2) después del tratamiento de calor a 100° C durante 100 horas hasta el esfuerzo cortante y de compresión (s1) de entre 0.8 a 1.2.
- 35 10. El cristal laminado de acuerdo con la reivindicación 9 que muestra un esfuerzo cortante y de compresión (s1), inmediatamente después de la adhesión, de 10 N/mm² ó más.
11. Un procedimiento para la fabricación de la película intermedia para cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprenda:

Preparación de una dispersión (d3) que contenga acetal de polivinilo (A1), el antimonio de zinc anhidroso (B), el plastificador (C), y un solvente orgánico (D), en el que se disuelve el acetal de polivinilo,

Mezclado – fusión de la dispersión (d3) y acetal de polivinilo (A2), y

Moldearlo dándole una forma similar a la película.
- 45 12. El procedimiento para la fabricación de una película intermedia para cristal laminado de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la preparación de la dispersión (d3) comprende:

Preparación de una dispersión (d2) que contenga acetal de polivinilo (A1), el antimonio de zinc anhidroso (B), el plastificador (C), y un solvente orgánico (D), en el que se disuelve el acetal de polivinilo, y

Preparación de la dispersión (d3) por la mezcla de la dispersión (d2) y del plastificador (C).
- 50 13. El procedimiento para la fabricación de una película intermedia para cristal laminado de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la dispersión (d2) es preparada por mezcla del acetal de polivinilo (A1) con una dispersión (d1) que contenga el antimonio de zinc anhidroso (B) y el solvente orgánico (D).
- 55 14. El procedimiento para la fabricación de una película intermedia para cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que al menos una de las dispersiones (d1), (d2) y (d3) está sujeta a pulverización.
- 60 15. El procedimiento para la fabricación de una película intermedia para cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el acetal de polivinilo (A1) se obtiene por acetilación de un alcohol de polivinilo que tiene un grado medio de viscosidad de polimerización de entre 600 a 2500.
16. El procedimiento para la fabricación de una película intermedia para cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que la diferencia en el grado de acetilación del acetal de polivinilo (A1) y el acetal de polivinilo (A2) es de 8 mol % o menos.
- 65 17. El procedimiento para la fabricación de una película intermedia para cristal laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la relación de peso (A1/A2) del acetal de polivinilo (A1) al acetal de polivinilo (A2) es de entre 0.2/100 a 10/100.

Fig. 1

