



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104334669 A

(43) 申请公布日 2015.02.04

(21) 申请号 201380028554.6

(22) 申请日 2013.05.29

(30) 优先权数据

2012-123148 2012.05.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/065517 2013.05.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/180305 JA 2013.12.05

(71) 申请人 帝人株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 岸本浩 森田梦 鹤泽由起子

高桥大辅

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int. Cl.

*G09J 7/02* (2006.01)

*B32B 27/00* (2006.01)

*G09J 175/04* (2006.01)

权利要求书1页 说明书46页 附图4页

(54) 发明名称

粘接用层叠体

(57) 摘要

本发明的目的在于提供具有对结构部件进行粘接安装所需的优异的粘接性的粘接用层叠体。本发明是用于对结构部件进行粘接安装的粘接用层叠体,其含有(A)由熔融挤出的热塑性树脂构成的透光基材层(A层)、(B)使用胶体二氧化硅和/或烷氧基硅烷水解缩合物相对于不包含溶剂的硬涂总重量而言为10重量%以上的硬涂剂形成的硬涂层(B层)、(C)粘接用底漆层(C层)以及GK228PCT-13-5-2,上述粘接用层叠体中:(i)A层~D层依次层叠,(ii)C层利用含有硅烷偶联剂的底漆组合物形成,其厚度为1~20 $\mu$ m,并且负载800 $\mu$ N下的利用纳米压痕法测定的压入弹性模量为500~4000MPa,(iii)D层的厚度(Y)为0.9~14mm。

1. 一种粘接用层叠体,用于对结构部件进行粘接安装,含有:
  - (A) 由熔融挤出的热塑性树脂构成的透光基材层即 A 层
  - (B) 使用硬涂剂形成的硬涂层即 B 层,所述硬涂剂中胶体二氧化硅和 / 或烷氧基硅烷水解缩合物相对于不包含溶剂的总重量而言,为 10 重量%以上
  - (C) 粘接用底漆层即 C 层、和
  - (D) 弹性粘接剂层即 D 层;所述粘接用层叠体中,
  - (i) A 层~D 层依次层叠,
  - (ii) C 层由含有硅烷偶联剂的底漆组合物形成,其厚度为  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ,且负载  $800 \mu\text{N}$  下的利用纳米压痕法测定的压入弹性模量为  $500 \sim 4000\text{MPa}$ ,
  - (iii) D 层的厚度 Y 为  $0.9 \sim 14\text{mm}$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的层叠体,其中,在 A 层与 B 层之间含有遮光层即 E 层。
3. 根据权利要求 2 所述的层叠体,其中, A 层与遮光层即 E 层是利用双色成型形成的。
4. 根据权利要求 1 所述的层叠体,其中,将形成 A 层的基材的长边长度设为 X、将 D 层的厚度设为 Y 时, X 和 Y 满足下述式 (1) ~ (3),其中 X 和 Y 的单位为 mm,
  - $0 < X < 300$  时,  $0.9 \leq Y < 6$  (1)
  - $300 \leq X \leq 1500$  时,  $3 \times 10^{-3}X \leq Y < 6$  (2)
  - $1500 < X \leq 3000$  时,  $3 \times 10^{-3}X \leq Y < (16/3) \times 10^{-3}X - 2$  (3)。
5. 根据权利要求 1 所述的层叠体,其中,形成 A 层的基材的长边长度 X 为  $300 \sim 2500\text{mm}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的层叠体,其中, B 层是利用选自电离放射线照射、红外线照射、微波照射、高温水蒸气曝露和加热中的至少一种方法固化而成的层。
7. 根据权利要求 1 所述的层叠体,其中, A 层包含利用共挤出形成的多个层。
8. 根据权利要求 7 所述的层叠体,其中, A 层包含聚碳酸酯树脂层即 A1 层。
9. 根据权利要求 7 所述的层叠体,其中, A 层包含丙烯酸树脂层即 A2 层。
10. 根据权利要求 9 所述的层叠体,其中,丙烯酸树脂层即 A2 层的线膨胀系数以  $100 \sim 130^\circ\text{C}$  范围的平均值计为  $3 \times 10^{-5} \sim 80 \times 10^{-5}/\text{K}$ 。
11. 根据权利要求 1 所述的层叠体,其中, D 层是利用聚氨酯粘接剂形成的层。
12. 根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的层叠体,用于玻璃装配用途。

## 粘接用层叠体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有用于对结构部件进行粘接安装所需的优异的粘接性的粘接用层叠体。

### 背景技术

[0002] 为了实现轻型化、安全性的提高和以玻璃不可能的形态的利用,一直以来积极进行利用透明的热塑性树脂作为玻璃的代替的尝试。特别是聚碳酸酯树脂利用耐冲击性、透明性、轻型性、加工性等特征而被用于多方面的用途。

[0003] 例如专利文献 1 中出于在汽车的窗玻璃、天窗、建设机械的窗玻璃等中使用的目的,提出了如下结构体,即,将在聚碳酸酯的表面的一部分或整体依次层叠有着色层、由丙烯酸树脂层构成的底漆层、由有机硅氧烷树脂构成的硬涂层的层叠体与金属框介由粘接剂接合而成的结构体。

[0004] 然而,对于专利文献 1 所述的层叠体,层叠体大型化时,因为聚碳酸酯的线膨胀的影响变大,所以在粘接部分产生应力,考虑到长期在室外使用的情况下存在对粘接性造成不良情况的问题。

[0005] 另外,因为上述的问题而要粘接大的层叠体时,与粘接相同大小的玻璃时相比,需要通过增厚粘接剂的厚度来缓和应力,因此,存在必须对粘接部分的设计进行特别设计的问题点。

[0006] 另一方面,即使是层叠体小的情况下,在汽车的窗玻璃等中使用时,为了在运转时的振动下确保粘接性,以往需要 6mm 以上的粘接剂的厚度(参照非专利文献 1)。

[0007] 因此,迫切期望在不增厚粘接剂层的厚度的情况下具有用于对结构部件进行粘接安装所需的优异的粘接性的粘接用层叠体。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1: 日本特开 2006-255928 号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献 1: Adhesives and Sealants : General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques (Elsevier Science Ltd, 2006) 的 385 页 Figure 27

### 发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种具有用于对结构部件进行粘接安装所需的优异的粘接性的粘接用层叠体。

[0014] 本发明人等反复深入研究,结果查明将透光基材层(A层)、硬涂层(B层)、粘接用底漆层(C层)和弹性粘接剂层(D层)依次层叠而成的粘接用层叠体中,通过使用特定组成的B层,使用具有特定的厚度且具有特定的压入弹性模量的C层,使用具有特定的厚度的D层,从而即便在基材层与结构部件的粘接部产生高应力的情况下,也能够以与粘接线膨胀

小的玻璃窗时相同的粘接剂的厚度得到良好的粘接性,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明是粘接用层叠体,用于对结构部件进行粘接安装,其含有:

[0016] (A) 由熔融挤出的热塑性树脂构成的透光基材层(A层)、

[0017] (B) 使用胶体二氧化硅和 / 或烷氧基硅烷水解缩合物相对于不包含溶剂的总重量为 10 重量%以上的硬涂剂形成的硬涂层(B层)、

[0018] (C) 粘接用底漆层(C层)、和

[0019] (D) 弹性粘接剂层(D层);

[0020] 上述粘接用层叠体中,

[0021] (i) A层~D层依次层叠,

[0022] (ii) C层由含有硅烷偶联剂的底漆形成,其厚度为 1~20  $\mu\text{m}$ ,且负载 800  $\mu\text{N}$  下的利用纳米压痕法测定的压入弹性模量为 500~4000MPa,

[0023] (iii) D层的厚度(Y)为 0.9~14mm。

[0024] 本发明的粘接用层叠体对结构部件进行粘接安装时,以与粘接线膨胀小的玻璃窗的情况相同的粘接剂的厚度就得到良好的粘接性。

#### 附图说明

[0025] 图 1 是实施例 1~7 和比较例 1~5 中制成的层叠体和应力试验的图。

[0026] 图 2 是从上面观察层叠体的图。

[0027] 图 3 是从侧面观察层叠体的图。

[0028] 图 4 是实施例 9~17 和比较例 6~9 中制成的层叠体和应力试验的图。

[0029] 图 5 是从上面观察具有遮光层的层叠体的图。

[0030] 图 6 是实施例 19~23 和比较例 10~12 中制成的层叠体和应力试验的图。

[0031] 符号说明

[0032] 11:基材层(A层)

[0033] 11(a):聚碳酸酯树脂层

[0034] 11(b):丙烯酸树脂层

[0035] 12:硬涂层(B层)

[0036] 12p:硬涂(底漆)层

[0037] 12t:硬涂(顶)层

[0038] 13:粘接用底漆层(C层)

[0039] 14:粘接剂层(D层)

[0040] 15:遮光层(E层)

[0041] 31:聚碳酸酯层(A层)

[0042] 32:遮光层(E层)

[0043] 33:硬涂层(B层)

[0044] 34:粘接用底漆层(C层)

[0045] 35:粘接剂层(D层)

[0046] 36:被粘物

[0047] 37:丙烯酸树脂层(A层)

- [0048] 1:双色成型品主体(片状物和框部件的一体化成型品)  
[0049] 2:片状物(利用1.5mm厚度的扇形浇口成型,厚度4mm)  
[0050] 3:框部件(厚度2mm)  
[0051] 4:框部件的针状浇口(4处,直径1.4mm)  
[0052] 5:框部件的纵向的宽度(40mm)  
[0053] 6:框部件的横向的宽度(40mm)  
[0054] 7:上述成型品的宽度(200mm)  
[0055] 8:上述成型品的长度(300mm)

### 具体实施方式

[0056] 以下,详细说明本发明。

[0057] <粘接用底漆层:C层>

[0058] 粘接用底漆层(C层)由含有硅烷偶联剂的底漆形成,其厚度为1~20 $\mu\text{m}$ ,且负载800 $\mu\text{N}$ 下的利用纳米压痕法测定的压入弹性模量为500~4000MPa。

[0059] C层的厚度为1~20 $\mu\text{m}$ ,优选为2~10 $\mu\text{m}$ 。如果厚度为下限以上,则得到良好的粘接性,如果为上限以下,则以必要最低限度的粘接用底漆的量得到良好的粘接性。

[0060] C层的负载800 $\mu\text{N}$ 下的利用纳米压痕法测定的压入弹性模量为500~4000MPa,优选为1000~3500MPa。如果弹性模量为下限以上,则得到对被粘物的充分的反应性,如果为上限以下,则能够期待充分的应力缓和效果。

[0061] 压入弹性模量的测定基本如下,即,对基板上的硬涂层以50 $\mu\text{m}$ 左右的厚度涂布粘接用底漆,在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度50%的环境下进行熟化,使其固化后使用切片进行剖面切削,得到平滑剖面后,对于该剖面,在膜厚的中央附近进行测定。将涂覆有上述底漆的样品,利用具备Berkovich压头( $\alpha$ :65.03 $^{\circ}$ )的纳米压痕装置,测定压入弹性模量。上述测定中应用以下条件:以20.4mgf/sec的负载速度施加负荷,将作为最大负载的800 $\mu\text{N}$ 保持1秒钟后,以相同的负载速度进行卸载。作为适合于上述测定的装置,例如可以利用ELIONIX株式会社制、产品名ENT-2100超微小压入硬度试验机。

[0062] (底漆组合物)

[0063] C层由含有硅烷偶联剂的底漆组合物形成。优选C层对硬涂层(B层)和弹性粘接剂层(D层)中任一者均具有良好的粘接性。

[0064] 弹性粘接剂层(D层)中使用聚氨酯粘接剂时,底漆组合物优选包含同时含有对硅氧烷成分的反应性良好的烷氧基甲硅烷基和对聚氨酯粘接剂的反应性良好的异氰酸酯基的化合物。上述化合物的烷氧基甲硅烷基直接与硬涂层(B层),或介由与其他含有烷氧基甲硅烷基的化合物的水解缩合键与硬涂层(B层)牢固地键合。

[0065] 作为底漆组合物中含有的其他硅烷偶联剂,优选后述的改性硅烷,更优选地例示相对于环氧硅烷1摩尔以0.1~1摩尔的比例使氨基硅烷反应而成的改性硅烷。此外,作为上述环氧硅烷,特别优选 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,作为上述氨基硅烷,特别优选N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷和N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基二甲氧基硅烷。

[0066] 另一方面,化合物的异氰酸酯基能够与聚氨酯粘接剂直接键合,或介由其他含有

醇性 OH 基的化合物之类的含有对异氰酸酯基的反应性基团的化合物直接键合。因此,同时含有烷氧基甲硅烷基和异氰酸酯基的化合物能够将硬涂层与聚氨酯粘接剂介由化学键连接,因此优选。

[0067] 粘接用底漆(C层)通过具有特定的弹性模量,从而具有高效地缓和对粘接用层叠体施加的应力的特性。为了满足上述特性,优选粘接用底漆(C层)的交联结构不太致密。从该观点出发,上述的同时含有烷氧基甲硅烷基和异氰酸酯基的化合物优选为反应性官能团中的任一种从支链结构的分支点分离而存在的结构。

[0068] 更具体而言,作为优选的形式,可例示具有支链结构的聚异氰酸酯化合物与  $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷之类的含有与异氰酸酯基具有反应性的基团的硅烷偶联剂的反应产物(以下,称为“硅烷改性聚异氰酸酯”)。上述反应中,调整聚异氰酸酯化合物与硅烷化合物的比例,使异氰酸酯基残留很多。

[0069] 作为具有支链结构的聚异氰酸酯化合物,可例示三羟甲基丙烷等多元醇与二异氰酸酯化合物的加合物改性体、TDI 与 HDI 的异氰脲酸酯改性体、HDI 的异氰脲酸酯改性体、HDI 与 IPDI 的异氰脲酸酯改性体以及 IPDI 的异氰脲酸酯改性体等。应予说明,二异氰酸酯化合物的缩略语如以下所示。

[0070] 即,作为上述二异氰酸酯化合物,可例示

[0071] (1) 甲苯二异氰酸酯(通常简称为“TDI”。包括 2,4-TDI 和 2,6-TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(简称为“MDI”,包括 4,4'-MDI、2,4'-MDI 和 2,2'-MDI)、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯(简称为“XDI”,包括 o-XDI、m-XDI 和 p-XDI)、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(简称为“TMXDI”)、4,4'-二苯醚二异氰酸酯、2-硝基联苯-4,4'-二异氰酸酯、2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯和 3,3'-二甲氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯;

[0072] (2) 四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(简称为“HDI”)、2-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯和三甲基六亚甲基二异氰酸酯(简称为“TMDI”,包括 2,2,4-TMDI 和 2,4,4-TMDI)等脂肪族二异氰酸酯;

[0073] (3) 异佛尔酮二异氰酸酯(简称为“IPDI”)、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(简称为“H<sub>12</sub>MDI”)、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯(简称为“H<sub>6</sub>XDI”)、氢化四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯和环己基二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯。

[0074] 如上所述,从缓和应力方面考虑,要求分子运动性,另一方面,从保持强度方面考虑,要求较刚直的结构,因此,上述的聚异氰酸酯化合物优选例示多元醇与芳香族二异氰酸酯和/或脂环式二异氰酸酯的加合物改性体、以及 HDI 与芳香族二异氰酸酯和/或脂环式二异氰酸酯的异氰脲酸酯改性体,特别优选前者的加合物。作为更优选的多元醇,例示三羟甲基丙烷等,特别优选具有等价的醇性 OH 基的通用的三羟甲基丙烷。另外,作为二异氰酸酯化合物,脂环式二异氰酸酯的耐侯性也良好,因此优选,特别优选 H<sub>6</sub>XDI、IPDI 和 H<sub>12</sub>MDI。

[0075] 应予说明,硅烷改性聚异氰酸酯也可以利用通过与二醇的反应将聚异氰酸酯化合物高分子量化后,使上述聚异氰酸酯与反应性的硅烷偶联剂反应而得的硅烷改性聚异氰酸酯。作为上述二醇,优选例示乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等甘醇类和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇和 2-正丁基-2-乙

基-1,3-丙二醇等。

[0076] 底漆组合中除了涂覆用的溶剂之外,还可以含有其他硅烷偶联剂、其他固化成分、催化剂、干燥剂、树脂成分和炭黑、以及其他化合物。

[0077] 其他硅烷偶联剂补充上述的硅烷改性聚异氰酸酯化合物,实现与硬涂层的牢固的粘接性。上述硅烷偶联剂也优选对异氰酸酯基具有活性,因而,优选含有醇性 OH 基、氨基、亚氨基、巯基和环氧基等作为官能团。

[0078] 作为上述硅烷偶联剂的具体例,作为环氧硅烷,例如,可举出  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷和 3,4-环氧环己基乙基甲基二甲氧基硅烷等,作为氨基硅烷,例如可举出氨基甲基三乙氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基甲基二乙氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)甲基三丁氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基异丁基三甲氧基硅烷、N-双( $\beta$ -羟基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基- $\beta$ -甲基丙基三甲氧基硅烷等,作为巯基硅烷,例如可举出  $\gamma$ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基乙基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基乙基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基二甲基甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\beta$ -巯基乙基甲基二甲氧基硅烷、 $\beta$ -巯基乙基三甲氧基硅烷和  $\beta$ -巯基乙基三乙氧基硅烷等。此外,作为含有醇性 OH 基的硅烷偶联剂,优选地例示相对于上述环氧硅烷 1 摩尔以 0.1 ~ 1 摩尔的比例使上述氨基硅烷、巯基硅烷等具有对环氧基为活性的官能团的硅烷化合物反应而得的改性硅烷。

[0079] 作为其他固化成分,可举出各种二异氰酸酯化合物和聚异氰酸酯化合物。上述固化成分有助于与聚氨酯粘接剂的良好粘接性,另一方面也成为限制由吸水所致的涂覆后的敞开时间(open time)的重要因素,因此,在要增大上述敞开时间的自由度的用途中优选不含有。作为其他固化成分,除了上述例示的异氰酸酯化合物之外,作为三异氰酸酯化合物,还可例示三苯基甲烷-4,4,4-三异氰酸酯和三(对异氰酸酯基苯基)硫代磷酸酯等,配合其他固化成分时,特别优选三(对异氰酸酯基苯基)硫代磷酸酯。

[0080] 作为树脂成分,可例示聚酯聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、聚碳酸酯树脂和氯乙烯树脂等。如上所述,在要增大敞开时间的自由度的用途中,优选丙烯酸树脂和环氧树脂,特别优选环氧树脂和丙烯酸树脂的混合物。通过使用上述混合物,能够满足敞开时间 1 个月以上,更优选 2 个月以上。从化学反应的观点考虑,上述敞开时间没有上限,如果考虑由其他重要因素所致的污染、分解等影响,则是实用上为 6 个月以下、更优选为 4 个月以下的使用。另一方面,不需要上述用途的情况下,从强度优异的方面考虑,优选聚酯聚氨酯树脂。

[0081] 上述环氧树脂的环氧当量优选为 1000 ~ 10000,更优选为 1000 ~ 5000。另外,丙烯酸树脂的分子量,基于标准聚苯乙烯换算的 GPC 测定法的数均分子量优选为 1000 ~ 100000,更优选为 5000 ~ 80000。

[0082] 应予说明,上述的树脂成分也可以通过其的改性、共聚处理方法而形成含有醇性 OH 基、烷氧基甲硅烷基的形式,特别是能够利用于要增大敞开时间的自由度的用途。

上述形式更优选地例示具有这些官能团的丙烯酸树脂,其具体例记载于例如日本特开 2001-064470 号公报,在本发明中也可适当利用。

[0083] 从分散性等方面考虑,底漆组合物中的炭黑优选酸性炭黑。作为酸性炭黑,其 pH 值优选为 2.5 ~ 4 的范围。另外,其粒径优选利用 10 ~ 30nm 的范围,也可以将平均粒径不同的 2 种以上混合使用。

[0084] 作为催化剂,可例示二月桂酸二丁基锡、三辛酸铋、2-乙基己酸锌和钴盐等金属盐以及 N-甲基吗啉和 N,N'-二甲基哌嗪等叔胺类,特别优选含有金属盐。作为干燥剂,可例示合成沸石、天然沸石和分子筛等,可以适当利用其细孔径为 3 ~ 10 埃的范围的干燥剂。作为其他添加剂,例如作为稳定剂,可例示丙二酸二乙酯等。另外,作为溶剂,可例示甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、矿物油精、甲苯、二甲苯、二甲基乙酰胺、丙酮、正己烷、二氯甲烷、四氢呋喃、乙醚和二噁烷等。上述溶剂可以混合 2 种以上利用。此外,上述化合物中可以并用戊烷,己烷、庚烷和辛烷等碳原子数 5 ~ 12 的饱和烃化合物。上述溶剂中,优选甲基乙基酮、乙酸乙酯和乙酸丁酯,特别优选以乙酸乙酯为主成分。溶剂的配合量通常相对于上述固体成分的合计 100 重量份为 100 ~ 1000 重量份左右,更优选为 200 ~ 700 重量份。

[0085] 底漆组合物中的上述各种成分的比例,在不包含其溶剂的固体成分 100 重量%中,硅烷改性聚异氰酸酯优选为 10 ~ 45 重量%,更优选为 12 ~ 30 重量%,其他硅烷偶联剂优选为 0 ~ 60 重量%,更优选为 10 ~ 35 重量%,树脂成分优选为 5 ~ 35 重量%,更优选为 20 ~ 30 重量%(应予说明,在要求敞开时间的自由度的用途中,环氧树脂优选为 3 ~ 15 重量%),炭黑优选为 10 ~ 40 重量%,更优选为 20 ~ 35 重量%,以及催化剂优选为 0.01 ~ 5 重量%,更优选为 0.05 ~ 3 重量%。

[0086] 粘接用底漆层(C层)通过使用各种涂布器涂覆底漆组合物,通常在常温下使其干燥而形成。作为涂覆方法,例如可以使用刷涂法、喷涂法、线棒涂布法、刮刀涂布法和辊涂法等进行涂覆。

[0087] 作为底漆组合物的优选的例子,可举出玻璃用底漆 GP-402(Sunstar Engineering 株式会社制)、HAMATITE 玻璃底漆 G(MS-90)(YOKOHAMA RUBBER 株式会社制)等。

[0088] <硬涂层 :B 层>

[0089] 硬涂层(B层)使用硬涂剂形成。硬涂剂中的胶体二氧化硅和/或烷氧基硅烷水解缩合物的含量相对于不包含溶剂的总重量为 10 重量%以上,优选为 13 重量%以上,更优选为 15 重量%。如果为下限以上,则在硬涂层(B层)上形成粘接用底漆层(C层)时,得到优异的粘接性。另外,硬涂剂中的胶体二氧化硅的含量优选为 60 重量%以下。如果硬涂剂中的胶体二氧化硅超过上限,则难以形成硬涂层(B层)。

[0090] 硬涂剂可以通过在有机硅树脂系硬涂剂、有机树脂系硬涂剂中混合有机溶剂分散胶体二氧化硅来得到。

[0091] 有机硅树脂系硬涂剂是形成具有硅氧烷键的固化树脂层的物质,例如,可举出以相当于 3 官能硅氧烷单元的化合物(三烷氧基硅烷化合物等)为主成分的化合物的部分水解缩合物,优选还含有相当于 4 官能硅氧烷单元的化合物(四烷氧基硅烷化合物等)的部分水解缩合物,以及进一步在这些化合物中填充胶体二氧化硅等金属氧化物微粒而得的部分水解缩合物等。有机硅树脂系硬涂剂还可以含有 2 官能性的硅氧烷单元和 1 官能性的硅



氧烷单元。这些硬涂层中含有缩合反应时产生的醇（烷氧基硅烷的部分水解缩合物的情况）等，还可以根据需要溶解或分散在任意的有机溶剂、水、或者它们的混合物中。作为此目的的有机溶剂，可举出低级脂肪酸醇类、多元醇及其醚、酯类等。应予说明，为了得到平滑的表面状态，硬涂层中可以添加各种表面活性剂，例如，硅氧烷系、氟代烷基系表面活性剂等。

[0092] 作为有机树脂系硬涂层，例如，可举出三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂或多官能丙烯酸树脂等。这里作为多官能丙烯酸树脂，可举出多元醇丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、磷腈丙烯酸酯等树脂。

[0093] 并且，在形成硬涂层（B层）的树脂中可以含有光稳定剂、紫外线吸收剂以及催化剂、热·光聚合引发剂、阻聚剂、消泡剂、流平剂、增粘剂、抗沉淀剂、防流挂剂、阻燃剂、有机·无机颜料·染料各种添加剂和添加助剂。

[0094] 作为涂布方法，可以根据作为被涂装的基材的成型体的形状适当地选择刮条涂布法、浸涂法、流涂法、喷涂法、旋涂法、辊涂法等方法。

[0095] 硬涂层（B层）的固化方法，优选以选自电离放射线照射、红外线照射、微波照射、高温水蒸气曝露、加热中的至少1种的方法进行。

[0096] 电离放射线是指电磁波或带电粒子束中具有能够引起涂层的固化反应的能量量子的电离放射线，通常使用紫外线（UV）或电子束（EB），除此之外，还可以使用X射线、 $\gamma$ 射线等电磁波、 $\alpha$ 射线、离子线等带电粒子束。

[0097] 由红外线照射引起的固化通过以电磁波的形式施加振动能量而能够抑制在短时间因局部加热而导致基体的温度上升并且进行固化，因此优选。如果使用激光，则也能够利用通常的红外线灯缩小光束直径。

[0098] 微波照射法通过与微波的共振而使基体振动，所以能够在不向基体传热的情况下进行加热，因此优选。

[0099] 这些固化方法中，从固化所需要的时间和设备费用的方面考虑，特别优选由电离放射线照射引起的固化。

[0100] 硬涂层的厚度优选 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，更优选 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ ，进一步优选 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 。如果为下限以上，则得到基材的耐磨损性，如果为上限以下，则不易产生固化不均而与基材的密合性良好，因而优选。

[0101] <弹性粘接剂层：D层>

[0102] 本发明中的构成D层的弹性粘接剂优选利用聚氨酯粘接剂。对于聚氨酯粘接剂，湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂和双组分聚氨酯粘接剂均可使用，湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂生产效率优异，因此特别优选。

[0103] 湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂通常以含有异氰酸酯基的化合物、尤其异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物（以下，称为NCO末端预聚物）为主成分，在其中配合增塑剂、填充剂、催化剂和任意其他化合物而成。其他化合物是以对该组合物赋予所希望的特性等为目的而配合的，例如包括聚异氰酸酯化合物和 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷之类的硅烷偶联剂等密合剂、用于赋予耐热粘接性的（甲基）丙烯酸酯系共聚物以及用于赋予轻型性·减振性·隔音性的发泡剂、微中空球等。这里，NCO末端预聚物的含量通常在聚氨酯粘接剂组合物总量中优选在 $15 \sim 50$ 重量%，更优选在 $20 \sim 45$ 重量%，进一步优选在 $30 \sim 45$ 重量%的范围

中选择。作为聚氨酯粘接剂组合物的优选的形式的代表例,优选地例示 YOKOHAMA RUBBER 株式会社制的 WS-222 和 Sunstar Engineering 株式会社制的 Penguin Seal#560 等无窗框安装用的各种粘接剂。

[0104] D 层的厚度 (Y) 为 0.9 ~ 14mm 以下。优选将形成上述 A 层的基材的长边长度设为 X(mm)、将形成 D 层的粘接剂的厚度设为 Y(mm) 时, X 和 Y 满足下述式 (1) ~ (3)。

[0105]  $0.9 \leq Y < 6$  (  $0 < X < 300$  时 ) (1)

[0106]  $3 \times 10^{-3} X \leq Y < 6$  (  $300 \leq X \leq 1500$  时 ) (2)

[0107]  $3 \times 10^{-3} X \leq Y < (16/3) \times 10^{-3} X - 2$  (  $1500 < X \leq 3000$  时 ) (3)

[0108] 如果粘接剂的厚度为下限以上,则得到充分的粘接性,因而优选,如果为上限以下,则粘接剂的重量小、成本低、外观设计的限制少,因而优选。这里,(1) ~ (3) 式的上限的值依据非专利文献 1。

[0109] <透光基材层 :A 层>

[0110] 透光基材层 (A 层) 由熔融挤出的热塑性树脂构成。

[0111] (热塑性树脂)

[0112] 热塑性树脂可举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、聚双环戊二烯等无定形聚烯烃树脂、聚碳酸酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)等聚酯树脂、聚苯乙烯、聚芳酯、聚醚砜、聚醚醚酮、聚酰亚胺、酚醛树脂、尿素树脂等。其中优选具有优异透明性的聚碳酸酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)等聚酯树脂、聚苯乙烯、聚丙烯、聚芳酯、聚醚砜。进而,更优选具有高冲击强度的聚碳酸酯树脂。

[0113] 聚碳酸酯树脂除了双酚 A 型聚碳酸酯以外,也可以是使用其他二元酚聚合而成的高耐热性或低吸水性率的各种聚碳酸酯树脂、使用脂肪族二醇聚合而成的高耐热性的各种聚碳酸酯树脂。聚碳酸酯树脂可以通过任意制造方法制造,界面缩聚时通常使用一元酚类的封端剂。聚碳酸酯树脂也可以是使 3 官能酚类聚合而成的支链聚碳酸酯树脂,还可以是使脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸或者二价的脂肪族或脂环族醇共聚而成的共聚聚碳酸酯。如果聚碳酸酯树脂的粘均分子量为 13000 ~ 40000 的范围,则能够用于广泛的领域。如果粘均分子量小于 20000,则流动性优异,即便在车辆用树脂窗中,也能适合复杂的形状、大型的树脂成型品(例如后门窗户),如果粘均分子量为 20000 以上,则强度优异,适合于所有车辆用树脂窗。作为本发明的优选用途的车辆用树脂窗中,需要配合目标成型品来选择分子量。由于本发明的树脂板是厚壁的,所以即便是较高的分子量,成型时的形变也在允许限度内。从通用性方面考虑,粘均分子量的上限更优选为 35000,进一步优选为 30000。

[0114] 应予说明,上述粘均分子量作为聚碳酸酯树脂整体满足即可,包括通过分子量不同的 2 种以上的混合物满足上述范围的情况。特别是粘均分子量超过 50000(更优选为 80000 以上,进一步优选为 100000 以上)的聚碳酸酯的混合在提高熔融时的熵弹性方面是有利的。例如,本发明中对喷射的抑制有效果。聚碳酸酯的分子量越高则由熵弹性的提高引起的效果变得越显著,实用上该分子量的上限为 200 万,优选为 30 万,更优选为 20 万。如果配合上述聚碳酸酯树脂 0.5 ~ 20 重量%、优选 1 ~ 10 重量%,则不特别损害成型性的情况下得到规定的效果。

[0115] 聚碳酸酯树脂的粘均分子量 (M) 通过由在二氯甲烷 100ml 中溶解聚碳酸酯树脂 0.7g 而成的溶液在 20℃ 求出比粘度 ( $\eta_{sp}$ ), 将该比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) 代入下式而求出。聚碳酸酯树脂的详细内容例如记载于日本特开 2002-129003 号公报中。

[0116]  $\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$  (其中,  $[\eta]$  为特性粘度)

[0117]  $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$

[0118]  $c = 0.7$

[0119] 作为使用其他二元酚聚合而成的高耐热性或低吸水性率的各种聚碳酸酯树脂的具体例, 优选地例示下述物质。

[0120] (1) 在构成该聚碳酸酯的二元酚成分 100 摩尔% 中, 4,4'- (间亚苯基二异亚丙基) 二苯酚 (以下简称为“BPM”) 成分为 20 ~ 80 摩尔% (更优选为 40 ~ 75 摩尔%, 进一步优选为 45 ~ 65 摩尔%), 并且 9,9- 双 (4- 羟基 -3- 甲基苯基) 芴 (以下简称为“BCF”) 成分为 20 ~ 80 摩尔% (更优选为 25 ~ 60 摩尔%, 进一步优选为 35 ~ 55 摩尔%) 的共聚聚碳酸酯。

[0121] (2) 在构成该聚碳酸酯的二元酚成分 100 摩尔% 中, 双酚 A 成分为 10 ~ 95 摩尔% (更优选为 50 ~ 90 摩尔%, 进一步优选为 60 ~ 85 摩尔%), 并且 BCF 成分为 5 ~ 90 摩尔% (更优选为 10 ~ 50 摩尔%, 进一步优选为 15 ~ 40 摩尔%) 的共聚聚碳酸酯。

[0122] (3) 在构成该聚碳酸酯的二元酚成分 100 摩尔% 中, BPM 成分为 20 ~ 80 摩尔% (更优选为 40 ~ 75 摩尔%, 进一步优选为 45 ~ 65 摩尔%), 并且 1,1- 双 (4- 羟基苯基) -3,3,5- 三甲基环己烷成分为 20 ~ 80 摩尔% (更优选为 25 ~ 60 摩尔%, 进一步优选为 35 ~ 55 摩尔%) 的共聚聚碳酸酯。

[0123] (4) 在构成该聚碳酸酯的二元酚成分 100 摩尔% 中, 2,2- 双 (4- 羟基 -3- 甲基苯基) 丙烷 (以下简称为“双酚 C”) 成分为 40 ~ 90 摩尔% (更优选为 50 ~ 80 摩尔%), 并且双酚 A 成分为 10 ~ 60 摩尔% (更优选为 20 ~ 50 摩尔%) 的共聚聚碳酸酯。

[0124] 另一方面, 作为使用脂肪族二醇聚合而成的高耐热性的各种聚碳酸酯树脂的具体例, 可举出构成该聚碳酸酯的脂肪族二醇为异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇的聚碳酸酯。其中从制造的容易性、耐热性优异方面考虑, 特别优选异山梨醇 (1,4 ; 3,6- 二脱水 -D- 山梨醇)。

[0125] 这些特殊的聚碳酸酯可以单独使用, 也可以适当地混合 2 种以上使用。另外, 也可以将这些聚碳酸酯与通用的双酚 A 型的聚碳酸酯混合使用。

[0126] 关于这些特殊的聚碳酸酯的制法和特性, 例如, 详细记载在日本特开平 6-172508 号公报、日本特开平 8-27370 号公报、日本特开 2001-55435 号公报和日本特开 2002-117580 号公报等中。

[0127] 上述的热塑性树脂在不损害上述的透明性的范围, 可以含有以往公知的各种添加剂。作为上述添加剂, 例如, 可例示热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、着色剂、脱模剂、滑动剂、红外线吸收剂、光扩散剂、荧光增白剂、抗静电剂、阻燃剂、阻燃助剂、增塑剂、强化填充材料、冲击改质剂、光催化剂系防污剂和光致变色剂等。应予说明, 热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、着色剂和脱模剂等可以配合以往上述的热塑性树脂中的公知的适当量。

[0128] (共挤出)

[0129] 透光基材层(A层)可包含通过共挤出而形成的多个层。优选A层包含聚碳酸酯树脂层(A1层)。

[0130] 优选A层包含丙烯酸树脂层(A2层)。丙烯酸树脂层(A2层)与硬涂层(B层)的界面密合力高,得到优异的耐候性,因此优选。

[0131] 丙烯酸树脂层(A2层)的线膨胀系数优选以100~130℃范围的平均值计为 $3 \times 10^{-5} \sim 80 \times 10^{-5}/K$ ,更优选为 $3 \times 10^{-5} \sim 60 \times 10^{-5}/K$ ,进一步优选为 $3 \times 10^{-5} \sim 50 \times 10^{-5}/K$ 。如果平均值为上限以下,则固化过程和其后的使用环境中的A2层与硬涂层(B层)的膨胀差小,能够防止A2层变形或产生裂纹以及B层产生裂纹。

[0132] 丙烯酸树脂层(A2层)优选含有紫外线吸收剂或者将紫外线吸收基团固定。紫外线吸收剂因提高耐候性而优选,其中优选光分解速度慢、耐久性优异的苯并三唑系或者三嗪系紫外线吸收剂。其中更优选三嗪系紫外线吸收剂。

[0133] 作为苯并三唑系紫外线吸收剂,例如,可举出2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯基苯基)苯基苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2N-苯并三唑-2-基)苯酚]、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-枯基-6-苯并三唑苯基)、2,2'-对亚苯基双(1,3-苯并噁嗪-4-酮)、2-[2-羟基-3-(3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺甲基)-5-甲基苯基]苯并三唑。

[0134] 作为三嗪系紫外线吸收剂,具体而言,可举出2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚、2-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(辛基)氧基]-苯酚等。

[0135] 这些苯并三唑系或三嗪系紫外线吸收剂可以单独使用或者以2种以上的混合物的形式使用。丙烯酸树脂中含有的紫外线吸收剂的量相对于丙烯酸树脂100重量份优选为0.3~35重量份,更优选为1~25重量份,进一步优选为2~15重量份。

[0136] 使用通过共挤出在聚碳酸酯树脂层(A1层)的表层形成聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂层(A2层)而成的层时,聚碳酸酯树脂层(A1层)与硬涂层(B层)的界面密合力高,耐候性高,因此优选。

[0137] 另外,从耐冲击性优异、环境负荷小出发,优选使用通过共挤出在聚碳酸酯树脂层(A1层)的表层形成了用含有异山梨醇等二羟基化合物的聚碳酸酯树脂形成的层而成的层。

[0138] (A1层和A2层的层叠方法)

[0139] 在聚碳酸酯树脂层(A1层)上层叠丙烯酸树脂层(A2层)时,优选以共挤出法进行。

[0140] 共挤出法使用挤出装置。一般由将构成基板层的聚碳酸酯树脂挤出的一个主挤出机和将构成被覆层的丙烯酸树脂挤出的1个或2个以上的子挤出机构成,通常子挤出机采用比主挤出机小型的挤出机。

[0141] 主挤出机的温度条件通常为230~310℃,优选为240~300℃,另外,子挤出机的

温度条件通常为 200 ~ 300℃, 优选为 210 ~ 290℃。作为被覆 2 种以上的熔融树脂的方法, 可以使用供料头 (feed block) 方式、多歧管方式等公知的方法。这时, 在供料头中层叠的熔融树脂被导入 T 型模等片材成型模中, 成型为片状后, 流入对表面进行镜面处理的成型辊 (抛光辊), 形成堆积胶 (bank)。该片状成型物在通过成型辊的过程中进行镜面精加工和冷却, 形成层叠板。另外, 为多歧管模的情况下, 在该模内层叠的熔融树脂同样在模内部成型为片状后, 利用成型辊进行表面精加工和冷却, 形成层叠板。作为模的温度, 通常为 220 ~ 300℃, 优选为 230 ~ 290℃, 作为成型辊温度, 通常为 90 ~ 190℃, 优选为 100 ~ 180℃。辊可以适当地使用立辊或水平辊。

[0142] 通过共挤出得到的聚碳酸酯树脂层 (A1 层) 和丙烯酸树脂层 (A2 层) 的厚度的合计优选 1mm ~ 20mm, 更优选 1mm ~ 18mm, 特别优选 1mm ~ 15mm。如果为下限以上, 则相对于来自外部的负荷的挠曲变小, 尺寸稳定性优异, 因此优选, 如果为上限以下, 则能够不阻碍薄壁化、轻型化, 没有形变地观察到外部, 因此优选。

[0143] 另外, 通过共挤出得到的聚碳酸酯树脂层 (A1 层) 和丙烯酸树脂层 (A2 层) 的厚度比率优选 A1 层 / A2 层 = 200 ~ 4, 更优选 100 ~ 9。如果厚度比率为上限以下, 则 A2 层含有紫外线吸收剂时得到充分的耐候性, 进而得到优异的耐擦伤性, 因此优选, 如果为下限以上, 则聚碳酸酯树脂与热固性树脂的维卡软化温度之间形成热固性薄膜层时不易发生由热塑性树脂的软化所致的变形, 因此优选。

[0144] (透光基材层的形态)

[0145] 透光基材层 (A 层) 的长边长度优选为 150 ~ 3000mm, 更优选为 300 ~ 2500mm。如果长边长度为下限以上、上限以下, 则以满足上述式 (1) ~ (3) 的粘接剂的厚度得到对刚体的结构部件进行粘接安装时良好的粘接性, 因此优选。本发明中的基材层中使用的片的长边是指片的外周部分中最长的边。

[0146] 透光基材层 (A 层) 的厚度优选为 1 ~ 9mm。上述厚度的下限更优选为 2mm, 进一步优选为 3mm。上述厚度的上限更优选为 8mm, 进一步优选为 7mm。

[0147] 通过共挤出制成 A 层的表层使用丙烯酸树脂而成的层时, 丙烯酸树脂层的厚度优选为 10 ~ 300 μm, 更优选为 20 ~ 200 μm。如果为下限以上, 则能够控制丙烯酸树脂层的厚度, 因此优选, 如果为上限以下, 则能够抑制冲击特性的降低, 因此优选。

[0148] 透光基材层 (A 层) 的最大投影面积优选为 200 ~ 60000cm<sup>2</sup>, 更优选为 1000 ~ 40000cm<sup>2</sup>。

[0149] 此外, 透光基材层 (A 层) 可以具有曲面, 弯曲的程度用曲率半径 (mm) 表示, 优选为 500 ~ 30000mm, 更优选为 1000 ~ 25000mm, 进一步优选为 1500 ~ 10000mm 的范围。

[0150] 上述那样大型的基材和具有比较缓慢的曲面的基材更能发挥本发明的粘接部的应力耐性效果。

[0151] <遮光层 :E 层>

[0152] 本发明的层叠体在 A 层与 B 层之间可以具有丝网印刷层或双色成型树脂层作为遮光层 (框部件, E 层)。上述遮光层在玻璃装配 (glazing) 中形成于周边部, 具有围住形成于周边部的粘接剂和结构部件的功能。遮光部分优选形成于基材的第 1 侧 (例如车辆内侧) 和第 2 侧 (例如车辆外侧) 中的任 1 面 (这时形成于第 1 侧)。

[0153] 遮光部分可以通过油墨的涂覆、着色片的粘贴以及成型品的同时成型、接合等来

形成。上述接合的方法可以使用粘接（湿气固化型、反应型、光固化型和压敏型等）以及熔敷（热熔敷、超声波熔敷和激光熔接等）等接合方法。上述接合物可利用涂覆具有粘接能力的主体的方法和使用双面粘胶带的方法中的任意方法。

[0154] （油墨的涂覆）

[0155] 用油墨涂覆形成遮光部分时，可以使用各种油墨。如上所述，根据遮光部分的形成位置，所要求的特性不同，因此顾及上述各方面地选定油墨。从与聚碳酸酯的亲水性、对硬涂液的耐性和热成型时的追随性等方面考虑，优选以下物质作为油墨粘接剂，即，氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂、丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯弹性体、由丙烯酸多元醇和聚异氰酸酯构成的双组分聚氨酯树脂以及由聚酯多元醇和聚异氰酸酯构成的双组分聚氨酯树脂。油墨粘接剂可以单独也可以混合 2 种以上使用。其中，更优选双组分聚氨酯树脂，特别优选由丙烯酸多元醇和聚异氰酸酯构成的双组分聚氨酯树脂。

[0156] 用油墨涂覆形成遮光部分时，作为上述形成方法，可以使用各种印刷方法、喷涂和刷涂等各种方法。印刷方法没有特别限定，可以用以往公知的方法在平板的或弯曲的片表面进行印刷。例如，可例示喷印、胶版印刷、柔性版印刷、凹版印刷、丝网印刷和喷墨印刷等方法，其中可最优选使用丝网印刷。

[0157] （双色成型）

[0158] 通过成型品的双色成型、接合等形成遮光部分时，该成型品可以由各种塑料（包括高分子合金材料）、纤维增强塑料、矿物强化塑料以及纤维强化复合材料（由玻璃纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维和碳纤维等构成的 FRP、SMC 和 RTM 等复合材料）等形成。上述成型品可以利用钢材（钢板）以及铝合金、镁合金和钛合金等金属部件、以及木材等其他刚性部件进行加强，另外，可以通过气体辅助成型、发泡成型进行轻型化。将纤维增强塑料进行注射成型时，可以利用基于 SVG 法的级联成型。

[0159] 遮光层（E 层）由后述的树脂组合物形成。遮光层（E 层）与透光基材层（A 层）的周围面的一部分结合即可，更优选与透光基材层（A 层）的周围部（周边部）的全部结合。即，遮光层（E 层）的更优选的形式为可在透光基材层（A 层）的周边部结合的一体的框状成型体。另外，优选在透光基材层（A 层）的面积的范围遮光层（E 层）与透光基材层（A 层）结合。上述范围更优选为 20 ~ 80%，进一步优选为 30 ~ 70%。

[0160] 此外，遮光层（E 层）可以在透光基材层（A 层）的单面或者在其两面结合，更优选为在单面的结合。

[0161] 透光基材层（A 层）与遮光层（E 层）的厚度比（A 层/E 层）优选为 0.1 ~ 10 的范围，更优选为 0.5 ~ 5 的范围，进一步优选为 0.8 ~ 4 的范围。另外，作为遮光层（E 层）的厚度的绝对值，优选为 0.1 ~ 10mm 的范围，更优选为 0.5 ~ 5mm 的范围，进一步优选为 1 ~ 3mm 的范围。上述比和厚度对于由透光基材层（A 层）的热膨胀引起的弯曲变形赋予充分的拘束力，作为结果利用框部件的树脂组合物获得良好的长期特性。

[0162] 遮光层（E 层）可以通过利用各种方法将树脂组合物成型来制造。作为上述制造方法，具体而言，可例示注射成型、挤出成型、压缩成型、吹塑成型和旋转成型等，特别优选注射成型。另外，上述成型体还可以被 2 次加工。

[0163] （遮光层的树脂）

[0164] 用于本发明的遮光层的树脂优选高刚性（高弯曲弹性模量）、高韧性（高断裂伸长

率、高冲击强度)、流动性、耐热性优异的树脂。其中从耐热性、流动性、耐冲击性、刚性方面考虑,更优选芳香族聚碳酸酯 50 ~ 90 重量份,苯乙烯系树脂 10 ~ 50 重量份,无机填充材料 0 ~ 50 重量份的范围。如果苯乙烯系树脂量为上限以上,则耐热性降低,如果为下限以下,则流动性不足。另外,从耐热性方面考虑,框部件的树脂组合物优选不含有烯烃。

[0165] 苯乙烯系树脂是指芳香族乙烯基单体的聚合物,或者根据需要选择自可与芳香族乙烯基单体共聚的其他单体和橡胶质聚合物中的至少 1 种共聚而得到的共聚物(以下有时简称为“苯乙烯系聚合物”)构成的树脂,这些树脂可以是多个聚合物或共聚物的混合物。另外,上述苯乙烯系树脂的共聚物是指至少含有 20 重量%的芳香族乙烯基单体的共聚物。

[0166] 遮光层用的树脂组合物可以包含键合有后述的相容剂之类的不同种类聚合物的链段而成的共聚物成分。在含有苯乙烯系聚合物或芳香族聚碳酸酯作为其链段的共聚物中,各链段分别反映苯乙烯系树脂和芳香族聚碳酸酯树脂的组成比例。这是因为考虑上述共聚物成分的各链段大多具有各自的聚合物的性质。

[0167] 作为苯乙烯系树脂中使用的芳香族乙烯基单体(以下,有时称为“芳香族乙烯基化合物”),可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙烯基萘、甲氧基苯乙烯、单溴苯乙烯、二溴苯乙烯、氟苯乙烯、三溴苯乙烯等,优选苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯,特别优选苯乙烯。

[0168] 作为可与芳香族乙烯基单体共聚的单体,可以优选地举出氰化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物。作为氰化乙烯基化合物,可举出丙烯腈、甲基丙烯腈等,特别优选丙烯腈。

[0169] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物,具体而言,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。应予说明(甲基)丙烯酸酯的表述表示包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸酯的表述表示包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。作为特别优选的(甲基)丙烯酸酯化合物,可以举出甲基丙烯酸甲酯。

[0170] 作为氰化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物以外的可与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体,可举出甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、邻苯二甲酸、衣康酸等  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸及其酸酐。

[0171] 芳香族乙烯基单体与上述的可与该单体共聚的单体在两者的合计 100 重量%中,芳香族乙烯基单体为 50 ~ 95 重量%(优选为 65 ~ 85 重量%),并且可共聚的单体为 5 ~ 50 重量%(优选为 15 ~ 35 重量%)。上述的可共聚的单体中,优选氰化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物,特别优选氰化乙烯基化合物。即,苯乙烯系树脂优选为含有氰化乙烯基化合物作为其共聚成分的共聚物树脂。更优选为由可与芳香族乙烯基单体共聚的成分实质上仅由氰化乙烯基化合物(特别是丙烯腈)构成的共聚物构成的苯乙烯系树脂的形式。特别是在苯乙烯系树脂为多种芳香族乙烯基单体与可共聚的成分的共聚物的混合物时,优选上述任意种类的共聚物都为含有氰化乙烯基化合物作为其共聚成分的共聚物,进一步优选可与芳香族乙烯基单体共聚的成分实质上仅由氰化乙烯基化合物(特别是

丙烯腈)构成的共聚物。

[0172] 此外,用于本发明的苯乙烯系树脂可以是在其制造时通过使用茂金属催化剂等催化剂而成为间规聚苯乙烯等具有高立体规则性的苯乙烯系树脂。此外,根据情况,可以通过阴离子活性聚合、自由基活性聚合等方法得到的分子量分布窄的聚合物、共聚物、嵌段共聚物和立体规则性高的聚合物、共聚物。此外,对于苯乙烯系树脂的共聚物,使用大分子单体进行了控制的梳状结构的聚合物等按各种分子等级进行了精密控制的各种共聚物广为人知。作为苯乙烯系树脂,可以使用这些公知的进行了精密控制的共聚物。

[0173] 苯乙烯系树脂中,作为不含橡胶质聚合物成分的苯乙烯系树脂的具体例,例如可以举出聚苯乙烯树脂、MS树脂、AS树脂和SMA树脂等。应予说明,这里MS树脂表示主要由甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯构成的共聚物树脂,AS树脂表示主要由丙烯腈和苯乙烯构成的共聚物树脂,SMA树脂表示主要由苯乙烯和马来酸酐(MA)构成的共聚物树脂。

[0174] 作为上述的不含橡胶质聚合物成分的苯乙烯系树脂,优选AS树脂和MS树脂,特别优选AS树脂。本发明中AS树脂是指将氰化乙烯基化合物与芳香族乙烯基化合物共聚而成的热塑性共聚物。上述氰化乙烯基化合物的一个例子如上所述,特别优选使用丙烯腈。另外,芳香族乙烯基化合物的一个例子也如上所述,优选苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯,特别优选使用苯乙烯。作为AS树脂中的各成分的比例,以整体为100重量%时,氰化乙烯基化合物(特别是丙烯腈)为5~50重量%,优选为15~35重量%,芳香族乙烯基化合物(特别是苯乙烯)为95~50重量%,优选为85~65重量%。此外,这些乙烯基化合物可以与上述的可共聚的其他化合物共聚。这些其他化合物的含有比例在AS树脂成分中优选为15重量%以下。另外,反应中使用的引发剂、链转移剂等根据需要可以使用以往公知的各种物质。

[0175] 上述AS树脂可以通过本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合中的任意方法制造,优选为通过本体聚合制得。另外,共聚的方法可以是一段共聚,或者也可以是多段共聚。另外,上述AS树脂的重均分子量按基于GPC测定的标准聚苯乙烯换算,优选40000~200000。上述下限更优选50000,进一步优选70000。另外,上限更优选160000,进一步优选150000。

[0176] 苯乙烯系树脂优选为含有共聚物(以下有时简称为“橡胶共聚苯乙烯系聚合物”)的苯乙烯系树脂,所述共聚物是在橡胶质聚合物中键合至少含有芳香族乙烯基单体单元作为其构成单元的聚合物而成的。其理由是含有上述橡胶共聚苯乙烯系聚合物的苯乙烯系树脂在宽泛的组成范围发挥良好的韧性,富有实用性,并且只有在含有橡胶共聚苯乙烯系聚合物的苯乙烯系树脂中,才更显著发挥本发明的C成分的效果。作为与橡胶质聚合物键合的聚合物,可举出如上所述的芳香族乙烯基化合物的均聚物以及芳香族乙烯基化合物可与该化合物共聚的单体的共聚物。可与芳香族乙烯基化合物共聚的单体的内容、优选的形式、与芳香族乙烯基化合物的组成比例等如上所述。

[0177] 上述的橡胶质聚合物没有特别限定,是指玻璃化转变温度为10℃以下,优选为-10℃以下,更优选为-30℃以下的聚合物。另外,橡胶质聚合物为交联橡胶粒子时,其粒径以重均粒径计优选0.05~5 $\mu$ m,更优选0.1~1.5 $\mu$ m,进一步优选0.1~0.8 $\mu$ m。如果是上述范围内,则可实现更良好的耐冲击性。

[0178] 作为橡胶质聚合物,可举出二烯系橡胶(聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯·丁二烯的无规共聚物和嵌段共聚物、丙烯腈·丁二烯共聚物、丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯与



丁二烯的共聚物、丁二烯·异戊二烯共聚物等)、烯炔橡胶(乙烯与 $\alpha$ -烯炔的共聚物、乙烯与不饱和羧酸酯的共聚物、乙烯与脂肪族乙烯基酯的共聚物等)、丙烯酸橡胶(例如聚丙烯酸丁酯、聚(丙烯酸 2-乙基己酯)和丙烯酸丁酯与丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物等)和有机硅橡胶(例如聚有机硅氧烷橡胶、由聚有机硅氧烷橡胶成分与聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分构成的 IPN 型橡胶;即具有以 2 个橡胶成分不可分离的方式相互交织而成的结构的橡胶和由聚有机硅氧烷橡胶成分和聚异丁烯橡胶成分构成的 IPN 型橡胶等)等,其中,优选二烯系橡胶、烯炔橡胶和丙烯酸橡胶。

[0179] 对二烯系橡胶进一步进行说明。作为苯乙烯系树脂的橡胶质聚合物中使用的二烯系橡胶,例如可使用聚丁二烯、聚异戊二烯以及苯乙烯·丁二烯共聚物等玻璃化转变温度为 10℃ 以下的橡胶,其比例在苯乙烯系树脂中优选为 5~80 重量%,更优选为 8~70 重量%,进一步优选为 10~50 重量%,特别优选为 12~40 重量%。橡胶粒径优选为 0.05~5  $\mu\text{m}$ ,更优选为 0.1~1.5  $\mu\text{m}$ ,特别优选为 0.1~0.8  $\mu\text{m}$ 。上述橡胶粒径的分布是单一分布的橡胶以及具有 2 个峰以上的多个峰的橡胶均可使用,此外,其形态学上可以是橡胶粒子为单一相的橡胶,也可以是通过在橡胶粒子的周围含有内包(occlude)相而具有香肠(サラミ)结构的橡胶。

[0180] 对烯炔橡胶进一步进行说明。作为苯乙烯系树脂的橡胶质聚合物中使用的烯炔橡胶,可举出乙烯与 $\alpha$ -烯炔的共聚物(例如,乙烯·丙烯无规共聚物和嵌段共聚物、乙烯·丁烯的无规共聚物和嵌段共聚物等),乙烯与不饱和羧酸酯的共聚物(例如乙烯·甲基丙烯酸酯共聚物和乙烯·丙烯酸丁酯共聚物等),乙烯与脂肪族乙烯基酯的共聚物(例如,乙烯·乙酸乙烯酯共聚物等),乙烯与丙烯与非共轭二烯三元聚合物(例如,乙烯·丙烯·己二烯共聚物等)等。烯炔橡胶的优选的形式是乙烯与 $\alpha$ -烯炔的共聚物和由乙烯、 $\alpha$ -烯炔和非共轭多烯构成的共聚物,从得到交联结构的方面考虑,特别优选由乙烯、 $\alpha$ -烯炔和非共轭多烯构成的共聚物。这里, $\alpha$ -烯炔的碳原子数为 3~60,优选 3~30,更优选 3~20。应予说明,这些共聚物包含对将共轭二烯化合物共聚而得的共聚物进行加氢(氢化)而得到的共聚物。作为由上述氢化得到的橡胶,可例示由聚丁二烯的氢化而生成的聚乙烯单元、由聚异戊二烯的氢化而生成的聚(乙烯-丙烯)单元等。

[0181] 烯炔橡胶也包含交联和非交联的任意橡胶质聚合物,从耐冲击性方面考虑,更优选交联橡胶质聚合物。上述情况下,其交联比例优选热甲苯不溶物的含量为 30 重量%以上,进一步优选 50 重量%以上。

[0182] 此外,烯炔橡胶也可以由 2 种以上的混合物构成。例如可例示乙烯与 $\alpha$ -烯炔的共聚物,以及在由乙烯、 $\alpha$ -烯炔和非共轭多烯构成的共聚物中含有选自低分子量聚乙烯、低分子量乙烯· $\alpha$ -烯炔共聚物、不饱和羧酸改性低分子量聚乙烯和不饱和羧酸改性低分子量乙烯· $\alpha$ -烯炔共聚物中的至少 1 种而成的橡胶质聚合物。

[0183] 作为上述 $\alpha$ -烯炔化合物,例如可例示丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等。其中,优选丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯,进一步优选丙烯。

[0184] 作为非共轭多烯化合物,例如,可例示 1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、双环

戊二烯、5-乙炔基降冰片烯、6,7-二甲基-4-亚乙基-1,6-辛二烯、6,7-二甲基-4-亚乙基-1,6-壬二烯、7-甲基-6-丙基-4-亚乙基-1,6-辛二烯、8-甲基-4-亚乙基-1,7-壬二烯、7,8-二甲基-4-亚乙基-1,7-壬二烯、7,8-二甲基-4-亚乙基-1,7-壬二烯、9-甲基-4-亚乙基-1,8-癸二烯和8,9-二甲基-4-亚乙基-1,8-癸二烯等。

[0185] 乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物以及由乙烯、 $\alpha$ -烯烃和非共轭多烯构成的共聚物中,乙烯与 $\alpha$ -烯烃的摩尔比(乙烯/ $\alpha$ -烯烃)优选40/60~95/5的范围,更优选60/40~92/8的范围,进一步优选65/35~90/10的范围。通过满足上述范围,得到良好的耐冲击性。

[0186] 此外,乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物以及由乙烯、 $\alpha$ -烯烃和非共轭多烯构成的共聚物中,其碘价优选5~40的范围,更优选10~30的范围,进一步优选10~20的范围。

[0187] 另外,由乙烯、 $\alpha$ -烯烃和非共轭多烯构成的共聚物在合成线性聚合物后根据需要进行交联处理。上述交联处理利用使用电离放射线的放射线处理法,使用有机过氧化物的热处理法等以往公知的交联处理法进行。上述交联后的橡胶质聚合物特别适合作为用于接枝共聚的橡胶基质。

[0188] 乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物以及由乙烯、 $\alpha$ -烯烃和非共轭多烯构成的共聚物通常使用齐格勒型催化剂制造。作为其他催化剂,可例示茂金属化合物和有机铝氧基化合物的组合。

[0189] 另一方面,对共轭二烯化合物的聚合物进行氢化来制造乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物时,该共轭二烯化合物的聚合物通常使用丁基锂等离子聚合催化剂来制造,其后进行氢化处理而制造规定的橡胶质聚合物或橡胶共聚苯乙烯系聚合物。例如SEPS聚合物的情况下,合成苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物后,进行氢化处理。

[0190] 作为共轭二烯化合物,可以举出丁二烯、异戊二烯等。进一步优选可举出聚异戊二烯、聚丁二烯和异戊二烯与丁二烯的共聚物。共聚物的情况下,作为其形态,也可以选择无规共聚物、嵌段共聚物和递变共聚物的任意形态。

[0191] 对共轭二烯化合物的聚合物进行氢化而制造的乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物的分子量没有限制,数均分子量优选为10000~200000的范围。数均分子量更优选为15000~150000。在上述范围内,进一步赋予良好的成型加工性。

[0192] 对共轭二烯化合物的聚合物进行氢化而制造的含有乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物单元的嵌段共聚物的制造中的催化剂、偶联剂、共催化剂、聚合方法和溶剂等,可以适当地使用公知的方法。

[0193] 对丙烯酸橡胶进一步进行说明。作为苯乙烯系树脂的橡胶质聚合物中使用的丙烯酸橡胶的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,烷基的碳原子数优选为2~20。具体而言,例如作为烷基的碳原子数为2~5的(甲基)丙烯酸烷基酯(以下简称为“C2~C5丙烯酸酯”),可以举出丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸4-羟基丁酯等。另外,例如作为烷基的碳原子数为6~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(以下简称为“C6~C20丙烯酸酯”),可举出丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、甲氧基三丙二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯等。作为上述C2~C5丙烯酸酯,优选丙烯酸正丁酯。另一方面,作为C6~C20丙烯酸酯,优选丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、甲氧基三丙二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯和甲基丙烯酸硬脂酯,从耐热性、耐冲击性方面

考虑,特别优选丙烯酸 2-乙基己酯。其中优选丙烯酸正丁酯。其理由是丙烯酸正丁酯的耐热性和耐冲击性的平衡优异,能够更广泛地使用,因此工业上能够容易得到。

[0194] 上述的(甲基)丙烯酸烷基酯单体可以单独使用,也可以并用 2 种以上使用。并用的情况下,特别优选将 C2 ~ C5 丙烯酸酯与 C6 ~ C20 丙烯酸酯并用。上述并用能够进一步提高耐热性和耐冲击性的兼得。上述并用的情况下,除了将 2 种以上的成分同时共聚的方法之外,还可举出将任一个单体聚合得到后在上述聚合物中浸渗其他单体进行聚合的方法和将各自的单体分别聚合后将它们混合的方法等。特别优选在聚合物中浸渗单体的方法。另外,更优选得到的橡胶基质的玻璃化转变温度在 DSC 微分曲线中得到双峰的行为。

[0195] 此外,丙烯酸橡胶可通过将多官能(甲基)丙烯酸烷基酯与上述的(甲基)丙烯酸烷基酯单体一起聚合而得到更优选的橡胶弹性。这里,作为多官能(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可举出甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、氰脲酸三烯丙酯和异氰脲酸三烯丙酯等。它们并用可以 2 种以上。作为上述多官能(甲基)丙烯酸烷基酯,优选甲基丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯等,更优选甲基丙烯酸烯丙酯。另外,上述多官能(甲基)丙烯酸烷基酯在橡胶质聚合物中优选 0.1 ~ 20 重量%,更优选 0.2 ~ 3 重量%,进一步优选 0.3 ~ 2.5 重量%。

[0196] 另外,上述丙烯酸橡胶中使用缺乏水溶性的单体的胶乳时,优选使用调制乳液聚合制造。作为上述制造法中将胶乳微粒化的装置,可以举出利用高速旋转产生的剪切力将胶乳进行微粒化的均质混合器、利用高压产生器产生的喷射力将胶乳进行微粒化的均质机以及利用多孔过滤器将胶乳进行微粒化的装置等。本发明的含有橡胶共聚苯乙烯系聚合物的苯乙烯系树脂中,作为芳香族乙烯基单体和可与它们共聚的其他单体,可使用上述物质,通过接枝共聚、嵌段共聚等公知的各种方法对橡胶质聚合物进行共聚而得到。共聚的方法没有特别限定,优选接枝共聚和嵌段共聚,从能够赋予良好的耐冲击性等韧性方面考虑,特别优选接枝共聚。

[0197] 作为含有上述橡胶共聚苯乙烯系聚合物的苯乙烯系树脂,例如可举出苯乙烯·丁二烯·苯乙烯共聚物树脂(SBS 树脂)、氢化苯乙烯·丁二烯·苯乙烯共聚物树脂(氢化 SBS 树脂)、氢化苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯共聚物树脂(SEPS 树脂)、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物树脂(ABS 树脂)、甲基丙烯酸甲酯·丁二烯·苯乙烯共聚物树脂(MBS 树脂)、甲基丙烯酸甲酯·丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物树脂(MABS 树脂)、丙烯腈·丙烯酸橡胶·苯乙烯共聚物树脂(ASA 树脂)、丙烯腈·乙烯丙烯系橡胶·苯乙烯共聚物树脂(AES 树脂)或它们的混合物。本发明的苯乙烯系树脂通常以橡胶共聚苯乙烯系聚合物与不与橡胶质聚合物键合的苯乙烯系聚合物的混合物的形式出售使用。这里不与橡胶质聚合物键合的苯乙烯系聚合物可以是在与橡胶质聚合物的键合反应中不键合的游离成分和另外聚合而得到的聚合物成分中的任一种,大部分通常的市售品的苯乙烯系树脂(特别是接枝共聚物的苯乙烯系树脂)往往包含上述任意成分也是众所周知的。另一方面,该另外聚合而得到的聚合物成分也可以是制造本发明的树脂组合物时混合的成分。

[0198] 作为含有橡胶共聚苯乙烯系聚合物的苯乙烯系树脂,优选 SBS 树脂或 ABS 树脂、MBS 树脂、ASA 树脂、AES 树脂,更优选 ABS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂,特别优选 AES 树脂和 ASA 树脂。对于在 AES 树脂和 ASA 树脂中以往配合无机填充材料而得的芳香族聚碳酸酯树

脂,作为提高其耐冲击性的成分的酸改性聚烯烃蜡等的效果有时比较小。上述理由尚不十分明确,但认为由于酸改性聚烯烃蜡与 AES 树脂、ASA 树脂的亲水性,所以对无机填充材料的被覆效果可能不充分。即,因为通常酸改性聚烯烃蜡与芳香族聚碳酸酯树脂的相容性不良,所以在熔融混炼等中,如果存在于聚碳酸酯树脂相的该蜡与无机填充材料接触,则容易被覆无机填充材料的周围的方式起作用,另一方面,认为与 ASA 树脂、AES 树脂等的相容性良好,所以上述被覆作用可能不易产生。

[0199] ABS树脂 AES树脂和 ASA树脂中,相对于芳香族乙烯基化合物和氰化乙烯基化合物的合计量 100 重量%,芳香族乙烯基化合物优选 95 ~ 50 重量%,更优选 90 ~ 60 重量%,进一步优选 85 ~ 65 重量%。另一方面,氰化乙烯基化合物优选 5 ~ 50 重量%,更优选 10 ~ 40 重量%,进一步优选 15 ~ 35 重量%。此外,对于上述的接枝成分的一部分,也可以混合使用(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、马来酸酐、N 取代马来酰亚胺等,它们的含有比例在树脂成分中优选为 15 重量%以下。对于 ABS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂,反应中使用的引发剂、链转移剂、乳化剂等根据需要可以使用以往公知的各种物质。

[0200] 无机填充材料没有特别限定,优选举出陶瓷纤维、矿渣纤维、石棉、硅灰石、硬硅钙石、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、硼晶须、碱式硫酸镁晶须等纤维状填充材料或滑石、云母、水滑石等板状无机填充材料。这些纤维状和板状的无机填充材料也可以表面被覆不同种类的材料。作为不同种类的材料,代表性的是金属、合金、金属氧化物等。

[0201] 上述的纤维状和板状的无机填充材料中,从高刚性、高韧性(悬臂梁冲击特性、面冲击性)、外观、尺寸稳定性方面考虑,优选硅灰石、各种晶须(特别是合成晶须)、金属纤维、滑石和云母等,更优选硅灰石、合成晶须、滑石和云母。另外,从与 HC 层的密合性方面考虑,特别优选硅灰石。作为合成晶须,优选地例示钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化锌晶须、碱式硫酸镁晶须和硬硅钙石等。

[0202] <结构部件>

[0203] 安装本发明的粘接用层叠体的结构部件是结构体(structure)或建造物的构成部件,其他物体或承担部分负载的支承件,例如,可例示输送设备的主体、固定于上述主体的面板模块和配设于上述主体的各种窗框等。上述输送设备包括汽车、卡车、列车、飞机、船舶、两轮摩托车、自行车和汽车座椅和建设设备和拖拉机等。作为结构部件的建造物,例如包括大楼、室外竞技场、体育馆、拱廊、车棚、温室和房屋等建筑物、隔音壁、防风壁以及防雪栅栏等道路设施,标志、广告牌和室外用大型监视器等显示设备和太阳光发电装置之类的发电装置等。

[0204] 本发明中所说的玻璃装配结合体是指本发明的粘接用层叠体与结构部件结合而成为一体的结合体。作为结构部件,可例示由金属、玻璃、陶瓷、陶瓷复合材料、纤维强化塑料、纤维强化复合材料(由玻璃纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维和碳纤维等构成的 FRP、SMC 和 RTM 等复合材料)以及木材等形成的部件。作为金属部件,可例示钢材(钢板)以及由铝合金、镁合金和钛合金等形成的部件。

[0205] 实施例

[0206] 实施例 1 ~ 8、比较例 1 ~ 5

[0207] (I) 评价项目

[0208] (I-A) 粘接用底漆的基于纳米压痕法进行的压入弹性模量测定

[0209] 使用充分浸渗有底漆溶液的 BEMCOT 擦拭纸在聚碳酸酯基板上的硬涂层上涂布粘接用底漆,熟化一周后,利用切片机进行剖面切削,对得到的平滑剖面实施压入弹性模量的测定。粘接用底漆层的厚度约为  $50\ \mu\text{m}$ 。上述测定在底漆膜厚的中央部分实施。利用纳米压痕法测定的压入弹性模量是指粘接用底漆层的厚度为  $50\ \mu\text{m}$  处的值。

[0210] 压入弹性模量的测定如下进行,即,利用超微小压入硬度试验机 (ELIONIX 株式会社制,制品名 ENT-2100) 在得到的底漆层的表面部分进行压入试验。压入时使用 Berkovich 压头 ( $\alpha:65.03^\circ$ ),以  $20.4\text{mgf}/\text{sec}$  的负载速度施加负荷,将作为最大负载的  $800\ \mu\text{N}$  保持 1 秒钟后,以相同的负载速度进行卸载。将结果示于表 1。

[0211] [表 1]

[0212]

粘接用底漆	GP-402	MS-90	PC-3 (比较用)	底漆 35 (比较用)
压入弹性模量 (MPa)	1199	3174	4250	5846

[0213] (I-B) 手剥离粘接性评价

[0214] (I-B-i) 试料制作

[0215] 如图 1 所示,用 BEMCOT 对在基材层上形成有硬涂层的  $70\text{mm}\times 50\text{mm}$  的层叠体涂布粘接用底漆,在其上以底边  $8\text{mm}$  高度  $12\text{mm}$  的三角形板条 (bead) 涂覆湿气固化性聚氨酯系粘接剂。用同样涂布有粘接用底漆的层叠体按压至评价粘接剂的厚度的高度,在  $23^\circ\text{C}$ 、 $50\%$  RH 环境下熟化一周使其固化。

[0216] (I-B-ii) 应力试验

[0217] 如图 1 所示,将 (I-B-i) 中制成的试验片固定于应力试验用夹具,在另一层叠体侧施加  $1\sim 6\text{mm}$  的位移,在  $40^\circ\text{C}$ 、 $100\%$  RH 的恒温恒湿槽中保存  $500\text{hr}$  并在  $70^\circ\text{C}$  的烘箱中保存  $500\text{hr}$ 。上述保存后,将试验片从夹具上取下,对粘接剂厚度为  $2\text{mm}$  的试验片在与下侧的板的边界切取粘接剂,对除了粘接剂厚度为  $2\text{mm}$  的试验片以外的试验片,在粘接剂厚度距上方的板为  $3\text{mm}$  的位置切取,供于手剥离粘接性试验。

[0218] 应力试验中施加的位移是根据上述的非专利文献 1 中的 392 页的式 (9),将该式用于聚碳酸酯树脂而算出的。即,应用

$$[0219] \quad \Delta I = I_0 \times \Delta \alpha \times \Delta T = I_0 \times 58 \times 10^{-6} \times 70 \approx 4 \times I_0 (\text{mm})。$$

[0220] 这里  $I_0$  为基材的长边长度 (m),  $\Delta \alpha$  为钢的线膨胀系数:  $12 \times 10^{-6} \times \text{K}^{-1}$  与聚碳酸酯树脂的线膨胀系数:  $70 \times 10^{-6} \times \text{K}^{-1}$  的线膨胀系数差,并仿照该非专利文献 1,  $\Delta T$  表示假定在  $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  下使用的温度差  $70^\circ\text{C}$ 。此外,如该非专利文献 1 所述,因为通常被粘接的玻璃装配的两端自由活动,所以粘接剂所承担的位移为它的  $1/2$ 。因而,假定的粘接剂部分的位移量可以算出为“ $2 \times I_0 (\text{mm})$ ”。通过上述计算而算出的基材层的长边长度与假定的位移量的关系示于表 2 (小数点以下四舍五入)。

[0221] [表 2]

[0222]

基材层的长边长度 (m)						
m)	500	1000	1500	2000	2500	3000
位移量 (mm)	1	2	3	4	5	6

[0223] (I-B-iii) 手剥离粘接性试验

[0224] 手剥离粘接性试验中,一边拉伸粘接剂的边缘一边用刀具在粘接界面刻上痕迹,将粘接剂的凝聚破坏面积为 100%的情况记为 100。80 的情况表示粘接剂的凝聚破坏面积为 80%、界面破坏的面积为 20%。凝聚破坏面积优选为 75%以上,更优选为 100%。

[0225] (II) 基材层的制造

[0226] (II-1) 聚碳酸酯树脂 -A1 的制造

[0227] 按照下述的原料记载,对聚碳酸酯树脂 -A1 的制造方法进行说明。用高速混合器将 9.5 重量份的 PC、0.08 重量份的 VPG、0.02 重量份的 SA、0.03 重量份的 PEPQ、0.05 重量份的 IRGN、0.32 重量份的 UV1577 和  $1 \times 10^{-4}$  重量份的 BL 均匀混合。相对于上述混合物 0.0001 重量份,用 V 型混合机均匀混合 90 重量份的 PC,得到用于供给挤出机的预混物。

[0228] 将得到的预混物供给挤出机。使用的挤出机为螺杆直径 77mm $\phi$  的排气式双轴挤出机(株式会社日本制钢所制:TEX77CHT(完全啮合,同方向旋转,2 条螺杆))。该挤出机,从螺杆根部观察在 L/D 约 8 ~ 11 的部分具有由正进给的捏合盘和反进给的捏合盘的组合构成的混炼区域,在其后 L/D 约 16 ~ 17 的部分具有由进给的捏合盘构成的混炼区域。此外,该挤出机在后半段的混炼区域之后具有 L/D 为 0.5 长度的反进给的全螺纹区。在 L/D 约 18.5 ~ 20 的部分设置有 1 个排气口。挤出条件为排出量 320kg/h、螺杆转速 160rpm 以及排气口的真空度 3kPa。另外,挤出温度是从第 1 供给口 230℃到模头部分 280℃阶段性上升的温度构成。

[0229] 从模头挤出的丝束在温水浴中被冷却,通过造粒机被切断而形成颗粒。将刚切断的颗粒在 10 秒左右通过振动式筛部,从而将切断的不足够长的颗粒和切割屑中可除去的物质除去。

[0230] (II-2) 丙烯酸树脂 -A2 的制造

[0231] 作为市售的丙烯酸树脂使用 Mitsubishi Rayon 制 ACRYPET VH001。

[0232] (III) 片成型品的制造

[0233] (III-1) 共挤出片的制造 (A-1)

[0234] 分别使上述聚碳酸酯树脂材料 -A1 和上述丙烯酸树脂材料 -A2 在单轴挤出机中熔融,利用供料头法层叠为 2 层并经由设定温度 290℃的 T 型模头挤出,将得到的片用进行了镜面精加工的辊冷却并在聚碳酸酯树脂层的单面层叠丙烯酸树脂层,制成层叠构成体。各自的挤出温度是从第 1 供给口 280℃、220℃到模头部分 290℃、240℃阶段性上升的温度构成。另外,制成的片是宽度 270mm $\times$  长度 2000mm、总厚度为 3mm,使用丙烯酸树脂而成的层的厚度为 100 $\mu$ m。将得到的片切断成 70mm $\times$ 50mm 的尺寸,制成试验片。

[0235] (III-2) 单层片的制造 (A-2)

[0236] 使用具备压板的 4 轴平行控制机构的可注射加压成型的大型成型机(株式会社名机制作所制:MDIP2100,最大合模力 33540kN)将上述树脂材料 -A1 的颗粒注射加压成型,制

成厚度为 5mm、长度 × 宽度为 1000mm × 600mm 的片成型品。将得到的片切断成 70mm × 50mm 的尺寸，制成试验片。

[0237] (IV) 用于硬涂层的涂料的制备

[0238] (IV-1) 有机硅树脂系硬涂剂 (T-1) 的制备

[0239] 在水分散型胶体二氧化硅分散液（触媒化成工业株式会社制 Cataloid SN-30，固体成分浓度 30 重量%）：100 重量份中加入浓盐酸（12M）：0.1 重量份并充分搅拌。将该分散液冷却至 10℃，向其中滴加甲基三甲氧基硅烷：161 重量份。滴加甲基三甲氧基硅烷之后，立刻因反应热而使混合液的温度开始上升，从上述开始几分钟后升温到 60℃。达到 60℃ 后，边在冰水浴中冷却，边缓缓地使反应液的温度降低。在反应液的温度达到 35℃ 的阶段，维持该温度搅拌 5 小时，在其中混合作为固化催化剂的 45% 胆碱甲醇溶液：0.8 重量份、作为 pH 调节剂的乙酸：4.9 重量份，得到涂布涂料原液 (α)。

[0240] 在上述涂布涂料原液 (α) 209 重量份中加入 IPA138 重量份并搅拌，得到涂布涂料 T-1。

[0241] 胶体二氧化硅与烷氧基硅烷水解缩合物的比例为 99 重量%。

[0242] (IV-2) 紫外线固化型丙烯酸酯硬涂剂 (T-2) 的制备

[0243] 将多官能丙烯酸酯低聚物（新中村化学株式会社制 U-15HA）100 份、苯基 -1- 羟基环己基酮（BASF 株式会社制 Irgacure184）5 份、1- 甲氧基 -2- 丙醇 250 份、2- 丙醇 100 份、有机溶剂分散胶体二氧化硅（日产化学工业株式会社制 IPA-ST 固体成分浓度 30%）150 份混合，得到紫外线固化型丙烯酸酯硬涂剂 (T-2)。

[0244] 胶体二氧化硅与烷氧基硅烷水解缩合物的比例为 30 重量%。

[0245] (IV-3) 紫外线固化型丙烯酸酯硬涂剂 (T-3) 的制备

[0246] 将多官能丙烯酸酯低聚物（新中村化学株式会社制 U-15HA）100 份、苯基 -1- 羟基环己基酮（BASF 株式会社制 Irgacure184）5 份、1- 甲氧基 -2- 丙醇 250 份、2- 丙醇 100 份、有机溶剂分散胶体二氧化硅（日产化学工业株式会社制 IPA-ST 固体成分浓度 30%）38.9 份混合，得到紫外线固化型丙烯酸酯硬涂剂 (T-3)。

[0247] 胶体二氧化硅与烷氧基硅烷水解缩合物的比例为 10 重量%。

[0248] (IV-4) 紫外线固化型丙烯酸酯硬涂剂 (T-4) 的制备

[0249] 将多官能丙烯酸酯低聚物（新中村化学株式会社制 U-15HA）100 份、苯基 -1- 羟基环己基酮（BASF 株式会社制 Irgacure184）5 份、1- 甲氧基 -2- 丙醇 250 份、2- 丙醇 100 份、有机溶剂分散胶体二氧化硅（日产化学工业株式会社制 IPA-ST 固体成分浓度 30%）18.4 份混合，得到紫外线固化型丙烯酸酯硬涂剂 (T-4)。

[0250] 胶体二氧化硅与烷氧基硅烷水解缩合物的比例为 5 重量%。

[0251] (IV-5) 三聚氰胺树脂硬涂剂 (T-5) 的制备

[0252] 将甲基化羟甲基三聚氰胺 [Nihon Cytec Industries 株式会社制 Cymel 301] 100 份、1,6- 己二醇 70 份、马来酸 5 份、异丙醇 150 份、异丁醇 320 份、乙二醇单丁醚 25 份混合，得到三聚氰胺树脂硬涂剂 (T-5)。

[0253] 胶体二氧化硅与烷氧基硅烷水解缩合物的比例为 0 重量%。

[0254] 实施例 1 ~ 2、比较例 1

[0255] 用浸涂法在上述 (II) ~ (III) 中制成的基材层 (A-1) 上以热固化后的膜厚为

5 μm 的方式涂布 (IV) 中制成的硬涂剂 (T-1), 在 25°C 静置 20 分钟后, 在 130°C 使其热固化 60 分钟。

[0256] 使用含有 γ-巯基丙基三甲氧基硅烷与聚异氰酸酯的反应产物即硅烷改性聚异氰酸酯和其他硅烷偶联剂、丙烯酸树脂和环氧树脂等且具有 1 个月以上的长期敞开时间特性的玻璃用底漆 GP-402 (Sunstar Engineering 株式会社制) 作为粘接用底漆, 使用湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂即 Penguin Seal#560 (Sunstar Engineering 株式会社制) 作为弹性粘接剂, 制造层叠体。粘接用底漆的涂覆通过使用充分浸渗底漆溶液后轻轻拧过的 BEMCOT 擦拭纸实施。在粘接剂厚度为 2mm ~ 8mm 的范围实施。对得到的层叠体实施上述 (I-B) 所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表 3。

[0257] 实施例 3

[0258] 涂覆粘接用底漆后在 23°C、50% RH 环境下保存 3 个月后, 进行聚氨酯粘接剂的涂覆, 除此之外, 以与实施例 1 完全相同的条件实施上述 (I-B) 所述的手剥离粘接性评价。使用具有 1 个月以上的长期敞开时间特性的玻璃用底漆 GP-402 的情况下, 涂覆粘接用底漆后, 在 23°C、50% RH 环境下保存 3 个月后, 进行聚氨酯粘接剂的涂覆, 得到与在涂覆粘接用底漆之后进行聚氨酯粘接剂的涂覆的实施例 1 几乎相同的结果。将结果示于表 3。

[0259] 实施例 4

[0260] 用浸涂法在上述 (II) ~ (III) 中制成的基材层 (A-1) 上以热固化后的膜厚为 5 μm 的方式涂布 (IV) 中制成的硬涂剂 (T-1), 在 25°C 静置 20 分钟后, 在 130°C 使其热固化 60 分钟。

[0261] 使用含有 γ-巯基丙基三甲氧基硅烷与聚异氰酸酯的反应产物即硅烷改性聚异氰酸酯和聚酯聚氨酯树脂等且不具有 1 个月以上的长期敞开时间特性的 HAMATITE 玻璃底漆 G (MS-90) (YOKOHAMA RUBBER 株式会社制) 作为粘接用底漆, 使用湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂即 WS-222 (YOKOHAMA RUBBER 株式会社制) 作为弹性粘接剂, 制造层叠体。对得到的层叠体在一周的熟化固化后进行 90°C、24hr 的处理, 然后实施上述 (I-B) 所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表 3。

[0262] 比较例 2

[0263] 用浸涂法在上述 (II) ~ (III) 中制成的基材层 (A-1) 上以热固化后的膜厚为 5 μm 的方式涂布 (IV) 中制成的硬涂剂 (T-1), 在 25°C 静置 20 分钟后, 在 130°C 使其热固化 60 分钟。

[0264] 使用不含有硅烷改性聚异氰酸酯但具有 1 个月以上的长期敞开时间特性的 HAMATITE 玻璃底漆 G (PC-3) (YOKOHAMA RUBBER 株式会社制) 作为粘接用底漆, 使用湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂即 WS-222 (YOKOHAMA RUBBER 株式会社制) 作为弹性粘接剂, 实施上述 (I-B) 所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表 3。

[0265] 比较例 3

[0266] 用浸涂法在上述 (II) ~ (III) 中制成的基材层 (A-1) 上以热固化后的膜厚为 5 μm 的方式涂布 (IV) 中制成的硬涂剂 (T-1), 在 25°C 静置 20 分钟后, 在 130°C 使其热固化 60 分钟。

[0267] 使用不具有 1 个月以上的长期敞开时间特性的底漆 35 (Sunrise MSI 株式会社制) 作为粘接用底漆, 使用湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂即 SR Seal U-90W (Sunrise MSI 株



式会社制)作为弹性粘接剂,实施上述(I-B)所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表3。

[0268] 实施例5

[0269] 用浸涂法在上述(II)~(III)中制成的基材层(A-1)上以紫外线固化后的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的方式涂布(IV)中制成的硬涂剂(T-2),在 $25^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟,在 $80^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟后,用高压汞灯以累积照度为 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射紫外线使其固化,除此之外,以与实施例1完全相同的条件实施上述(I-B)所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表3。

[0270] 实施例6

[0271] 用浸涂法在上述(II)~(III)中制成的基材层(A-1)上以紫外线固化后的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的方式涂布(IV)中制成的硬涂剂(T-3),在 $25^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟,在 $80^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟后,用高压汞灯以累积照度为 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射紫外线使其固化,除此之外,以与实施例1完全相同的条件实施上述(I-B)所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表3。

[0272] 实施例7

[0273] 用浸涂法在上述(II)~(III)中制成的基材层(A-2)上以紫外线固化后的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的方式涂布(IV)中制成的硬涂剂(T-2),在 $25^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟,在 $80^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟后,用高压汞灯以累积照度为 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射紫外线使其固化,除此之外,以与实施例1完全相同的条件实施上述(I-B)所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表3。

[0274] 比较例4

[0275] 用浸涂法在上述(II)~(III)中制成的基材层(A-1)上以紫外线固化后的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的方式涂布(IV)中制成的硬涂剂(T-4),在 $25^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟,在 $80^{\circ}\text{C}$ 静置1分钟后,用高压汞灯以累积照度为 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射紫外线使其固化,除此之外,以与实施例1完全相同的条件实施上述(I-B)所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表3。

[0276] 比较例5

[0277] 用浸涂法在上述(II)~(III)中制成的基材层(A-1)上以热固化后的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 的方式涂布(IV)中制成的硬涂剂(T-5),在 $25^{\circ}\text{C}$ 静置20分钟后,在 $120^{\circ}\text{C}$ 使其热固化60分钟,除此之外,以与实施例1完全相同的条件实施上述(I-B)所述的手剥离粘接性评价。将结果示于表3。

[0278] 实施例8

[0279] 分别使上述(I)中制造的A1的聚碳酸酯树脂和A2的丙烯酸树脂在单轴挤出机中熔融,用供料头法层叠2层经由设定温度 $290^{\circ}\text{C}$ 的T型模头挤出,将得到的片成型品冷却,制成在聚碳酸酯树脂层的单面层叠有丙烯酸树脂层的玻璃装配用片成型品。各自的挤出温度是从第1供给口 $280^{\circ}\text{C}$ 、 $220^{\circ}\text{C}$ 到模头部分 $290^{\circ}\text{C}$ 、 $240^{\circ}\text{C}$ 阶段性上升的温度构成。另外,制成的片成型品为宽度 $1000\text{mm}$ ×长度 $1000\text{mm}$ ,总厚度为 $3\text{mm}$ ,使用丙烯酸树脂而成的层的厚度为 $100\mu\text{m}$ 。

[0280] 对得到的片成型品的成为透明部的部分进行掩蔽处理,在外周端部约 $160\text{mm}$ 的宽度处形成约 $20\mu\text{m}$ 厚度的遮光层。上述遮光层,使用POS:以由丙烯酸多元醇和聚异氰酸酯构成的聚氨酯树脂为粘接剂的双组分油墨(POS丝印油墨911墨:100重量份、210固化剂:5重量份和P-003溶剂:23重量份的均匀混合物(原料均为帝国油墨株式会社制)作为油墨,使用喷枪形成后,进行20分钟风干后,在 $90^{\circ}\text{C}$ 进行60分钟的处理,使油墨固化。其后,除去掩蔽,得到形成有遮光层的片成型品。在上述片成型品上,使用涂装用机器人利用流涂

法分别在得到的片的两面以热固化后的膜厚为  $4\ \mu\text{m}$  的方式涂布上述实施例 (IV) 中制成的紫外线固化型丙烯酸酯硬涂剂 (T-2), 风干后, 进行  $130^\circ\text{C}$ 、60 分钟的热处理, 使其固化。

[0281] 在上述片成型品的外周端部, 以厚度  $8\ \mu\text{m}$  涂覆玻璃用底漆 GP-402 (Sunstar Engineering 株式会社制)、以成为宽度 12mm 高度 15mm 的三角形状的方式涂覆弹性粘接剂 Penguin Seal#560 (Sunstar Engineering 株式会社制)。在以厚度  $8\ \mu\text{m}$  涂覆有 HAMATITE 主体底漆 M(RC-50E) (YOKOHAMA RUBBER 株式会社制) 的不锈钢制的框内以聚氨酯粘接剂的厚度为 6mm 的方式贴付涂覆有上述聚氨酯粘接剂的片成型品。在不锈钢框上设置并调整上述厚度为相同厚度的隔离物。将得到的粘接用构成体在  $23^\circ\text{C}$ 、50% RH 的条件下进行 1 周熟化处理后, 连同框一起放入  $70^\circ\text{C}$  的热风干燥炉, 实施 1000 小时的处理。粘接剂完全不脱落, 粘接用构成体被固定。

[0282]

[表 3]

位移量 (mm)	由位移量导出的 长边长度 (mm)	处理条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2
			T-1	T-1	T-1	T-1	T-2	T-3	T-2
			GP-402	GP-402	GP-402	MS-90	GP-402	GP-402	GP-402
			8	1.5	8	8	8	8	8
1	500	40°C 100%RH500hr	100	100	100	100	100	100	100
		70°C500hr	100	100	100	100	100	100	100
2	1000	40°C 100%RH500hr	100	100	100	100	100	100	100
		70°C500hr	100	100	100	100	100	100	100
3	1500	40°C 100%RH500hr	100	100	100	100	100	100	100
		70°C500hr	100	100	100	100	100	100	100
4	2000	40°C 100%RH500hr	100	100	100	100	100	90	100
		70°C500hr	100	100	100	100	100	75	100
5	2500	40°C 100%RH500hr	100	90	100	90	100	0	100
		70°C500hr	100	75	100	75	100	0	100
6	3000	40°C 100%RH500hr	100	0	100	0	100		100
		70°C500hr	65	0	60	0	65		65

基材层 (A层)  
硬涂层 (B层)  
粘接用底漆层 (C层)  
粘接用底漆层 (C层) 的厚度  
( $\mu\text{m}$ )

粘接剂层 (D层) 的厚度  
8mm

[0283]

[表3] (续表)

由位移量 (mm)	由位移量导出的 长边长度 (mm)	处理条件	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
			T-1	T-1	T-1	T-4	T-5
			GP-402	PC-3	底漆 35	GP-402	GP-402
			0.5	8	8	8	8
1	500	40°C 100%RH500hr 70°C500hr		0	100		
2	1000	40°C 100%RH500hr 70°C500hr		0	100		
3	1500	40°C 100%RH500hr 70°C500hr			100		
4	2000	40°C 100%RH500hr 70°C500hr			100		
5	2500	40°C 100%RH500hr 70°C500hr			65		
6	3000	40°C 100%RH500hr 70°C500hr			98		
					0		
					0		

[0284]

[表 3] (续表)

位移量 (mm)	由位移量导出的 长边长度 (mm)	处理条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2
			T-1	T-1	T-1	T-1	T-2	T-3	T-2
			GP-402	GP-402	GP-402	MS-90	GP-402	GP-402	GP-402
			8	1.5	8	8	8	8	8
1	500	40°C 100%RH500hr	100	100	100	100	100	100	100
2	1000	70°C500hr	100	100	100	100	100	100	100
3	1500	40°C 100%RH500hr	100	100	100	100	100	100	100
4	2000	70°C500hr	100	100	100	100	100	100	100
5	2500	40°C 100%RH500hr	100	65	100	0	100	0	100
6	3000	70°C500hr	50	5	45	0	50	0	50
			100	0	100		100		100
			5	0	5		5		5

粘接用底漆层 (C层) 的厚度  
( $\mu$ m)

粘接剂层 (D层) 的厚度  
6mm

[0285]

[表3] (续表)

位测量 (mm)	由位测量导出的长边长度 (mm)	处理条件	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
			T-1	T-1	T-1	T-4	T-5
			GP-402	PC-3	底漆 35	GP-402	GP-402
			0.5	8	8	8	8
1	500	40°C	30	0	100	20	0
		100%RH500hr					
		70°C500hr	20	0	100	20	0
2	1000	40°C	5		100	5	
		100%RH500hr					
		70°C500hr	0		100	0	
3	1500	40°C	0		60	0	
		100%RH500hr					
		70°C500hr	0		98	0	
4	2000	40°C			0		
		100%RH500hr					
		70°C500hr			0		
5	2500	40°C					
		100%RH500hr					
		70°C500hr					
6	3000	40°C					
		100%RH500hr					
		70°C500hr					

粘接用底漆层 (C层) 的厚度

粘接剂层 (D层) 的厚度  
6mm

[0286]



[表3] (续表)

	位移量 (mm)	由位移量导出的长边长度 (mm)	处理条件	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
基材层 (A层)				A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
硬涂层 (B层)				T-1	T-1	T-1	T-4	T-5
粘接用底漆层 (C层)				GP-402	PC-3	底漆 35	GP-402	GP-402
粘接用底漆层 (C层) 的厚度 (μm)				0.5	8	8	8	8
粘接剂层 (D层) 的厚度 4mm	1	500	40°C	10	0	100	10	0
			100%RH500hr	5	0	100	5	0
	2	1000	40°C	0	/	0	0	0
			100%RH500hr	0		0	0	
			70°C:500hr					
	3	1500	40°C					
100%RH500hr								
			70°C:500hr					
粘接剂层 (D层) 的厚度 2mm	1	500	40°C	0	0	0	0	0
			100%RH500hr	0	0	0	0	
	70°C:500hr							
	2	1000	40°C					
			100%RH500hr					
			70°C:500hr					

[0288] 实施例 9 ~ 18、比较例 6 ~ 9

[0289] (I) 评价项目

[0290] (I-A) 粘接用底漆的基于纳米压痕法的压入弹性模量测定

[0291] 使用充分浸渗有底漆溶液的 BEMCOT 擦拭纸在聚碳酸酯基板上的硬涂层上涂布粘接用底漆, 熟化一周后, 利用切片机进行剖面切削并在得到的平滑剖面实施压入弹性模量的测定。粘接用底漆层的厚度约为 50 μm。上述测定在底漆膜厚的中央部分实施。本发明中利用纳米压痕法测定的压入弹性模量是指粘接用底漆层的厚度为 50 μm 的值。



[0292] 压入弹性模量的测定通过利用超微小压入硬度试验机 (ELIONIX 株式会社制, 制品名 ENT-2100) 在得到的底漆层的表面部分进行压入试验。压入时使用 Berkovich 压头 ( $\alpha : 65.03^\circ$ ), 以 20.4mgf/sec 的负载速度施加负荷, 将作为最大负载的 800  $\mu$ N 保持 1 秒钟后, 以相同的负载速度进行卸载。将结果示于表 4。

[0293] [表 4]

[0294]

	C 1	C 2	C 3 (比较用)	C 4 (比较用)	C 5 (比较用)
粘接用底漆	GP-402	MS-90	PC-3	底漆 35	RC-50E
压入弹性模量 (MPa) a)	1199	3174	4250	5846	6918

[0295] (I-B) 手剥离粘接性评价

[0296] (I-B-i) 试料制作

[0297] 如图 4 所示, 用 BEMCOT 在基材层上形成有硬涂层的 70mm $\times$ 50mm 的层叠体上涂布粘接用底漆, 在其上以底边 8mm 高度 12mm 的三角形板条涂覆湿气固化性聚氨酯系粘接剂。用同样涂布有粘接用底漆的层叠体按压至作为评价粘接剂的厚度的高度即 8mm, 在 23 $^\circ$ C、50% RH 环境下熟化一周使其固化。另外, 将粘接剂的厚度压至 6mm, 同样地制成试料。

[0298] (I-B-ii) 应力试验

[0299] 如图 4 所示, 将 (I-B-i) 中制成的试验片固定于应力试验用夹具, 在另一层叠体侧施加 1~4mm 的位移, 在 70 $^\circ$ C 的烘箱中保存 500hr。上述保存后从夹具上取下试验片, 在粘接剂厚度距上方的板为 3mm 的位置切取, 供于手剥离粘接性试验。

[0300] 应力试验中施加的位移是根据上述的非专利文献 1 中的 392 页的式 (9), 将该式用于聚碳酸酯树脂而算出的。即, 应用

$$[0301] \quad \Delta I = I_0 \times \Delta \alpha \times \Delta T = I_0 \times 58 \times 10^{-6} \times 70 \approx 4 \times I_0 (\text{mm})$$

[0302] 这里  $I_0$  为基材的长边长度 (m),  $\Delta \alpha$  为钢的线膨胀系数:  $12 \times 10^{-6} \times K^{-1}$  与聚碳酸酯树脂的线膨胀系数:  $70 \times 10^{-6} \times K^{-1}$  的线膨胀系数差, 并且仿照该非专利文献 1,  $\Delta T$  表示假定在 20 $^\circ$ C~90 $^\circ$ C 下使用的温度差 70 $^\circ$ C。此外, 如该非专利文献 1 所记载, 因为通常被粘接的玻璃装配品的两端自由活动, 所以粘接剂所承担的位移为它的 1/2。因而, 假定的粘接剂部分的位移量可以计算为“ $2 \times I_0$  (mm)”。将根据上述计算算出的基材层的长边长度与假定的位移量的关系示于表 5 (小数点以下四舍五入)。

[0303] [表 5]

[0304]

基材层的长边长度 (m)						
m)	500	1000	1500	2000	2500	3000
位移量 (mm)	1	2	3	4	5	6

[0305] (I-B-iii) 手剥离粘接性试验

[0306] 手剥离粘接性试验中,一边拉伸粘接剂的边缘一边用刀具在粘接界面刻上痕迹,将粘接剂的凝聚破坏面积为 100%的情况记为 100。80 的情况表示粘接剂的凝聚破坏面积为 80%、界面破坏的面积为 20%。凝聚破坏面积优选为 75%以上,最优选为 100%。

[0307] (II-1) 聚碳酸酯树脂 -A1 的制造

[0308] 按照下述的原料记载,对聚碳酸酯树脂 -A1 的制造方法进行说明。用高速混合器将 9.5 重量份的 PC、0.08 重量份的 VPG、0.02 重量份的 SA、0.03 重量份的 PEPQ、0.05 重量份的 IRGN、0.32 重量份的 UV1577 以及  $1 \times 10^{-4}$  重量份的 BL 均匀混合。相对于上述混合物 10.0001 重量份,用 V 型混合机均匀混合 90 重量份的 PC,得到用于供给挤出机的预混物。

[0309] 将得到的预混物供给挤出机。使用的挤出机是螺杆直径 77mm $\phi$  的排气式双轴挤出机(株式会社日本制钢所制:TEX77CHT(完全啮合,同方向旋转,2 条螺杆))。该挤出机从螺杆根部观察在 L/D 约 8~11 的部分具有由正进给的捏合盘和反进给的捏合盘的组合构成的混炼区域,在其后 L/D 约 16~17 的部分具有由进给的捏合盘构成的混炼区域。此外,该挤出机在后半段的混炼区域之后具有 L/D 为 0.5 长度的反进给的全螺纹区。在 L/D 约 18.5~20 的部分设有 1 个排气口。挤出条件是排出量 320kg/h、螺杆转速 160rpm 以及排气口的真空度 3kPa。另外,挤出温度是从第 1 供给口 230℃到模头部分 280℃阶段性上升的温度构成。

[0310] 从模头挤出的丝束在温水浴中被冷却,通过造粒机被切断而形成颗粒。将刚切断的颗粒在 10 秒左右通过振动式筛部,从而将切断的不足够长的颗粒和切割屑中可除去的物质除去。

[0311] (II-2) 聚碳酸酯树脂 -A2 的制造

[0312] 按照下述的原料记载,对聚碳酸酯树脂 -A2 的制造方法进行说明。用高速混合器将 4.25 重量份的 PC1、0.1 重量份的 VPG、0.02 重量份的 SA、0.03 重量份的 PEPQ、0.05 重量份的 IRGN、0.3 重量份的 UV1577、0.25 重量份的 YMDS 以及 5 重量份的 CM 均匀混合。用 V 型混合机将上述混合物 10 重量份和 90 重量份的 PC 均匀混合,得到用于供给挤出机的预混物,除此之外,与上述树脂材料 -A1 的制造同样地进行,得到颗粒状的树脂材料 -A2。

[0313] 应予说明,上述使用原料如下。

[0314] PC1:由双酚 A 和光气利用界面缩聚合法制造的粘均分子量 23700 的聚碳酸酯树脂粉末(帝人化成株式会社制: PANLITE L-1250WP(商品名))

[0315] VPG:季戊四醇和脂肪族羧酸(以硬脂酸和棕榈酸为主成分)的全酯(Cognis Japan 株式会社制:Loxiol VPG861)

[0316] SA:脂肪酸部分酯(RIKEN VITAMIN 株式会社制:RIKEMAL S-100A)

[0317] PEPQ:亚膦酸酯系热稳定剂(BASF 公司制:Irgafos P-EPQ)

[0318] IRGN:受阻酚系抗氧化剂(BASF 公司制:Irganox1076)

[0319] UV1577 :2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]苯酚(BASF公司制:Tinuvin1577)

[0320] CM:用高速混合器将上述PC:4.99489重量份、NB5856T:0.00313重量份、R8370:0.00071重量份和R8370:0.00127重量份均匀混合而成的着色剂母料。这里NB5856T表示黑色染料(Orient Chemical Industries株式会社制NUBIAN BLACK5856T),R8350和R8370分别表示红色染料(有本化学工业株式会社制PLAST Red 8350和PLAST Red 8370)。

[0321] YMDS:由有机分散树脂和作为无机红外线吸收剂的 $Cs_{0.33}WO_3$ (平均粒径5nm)构成,由无机红外线吸收剂含量约为23重量%构成的红外线屏蔽剂(住友金属矿山株式会社制YMDS-874)

[0322] (III-1)用于框部件(遮光层)的树脂组合物-E1的制造

[0323] 按照下述的原料记载,对框材料-E1的制造方法进行说明。用V型混合机将75重量份的PC、12重量份的ABS、3重量份的MB、10重量份的WRN、0.1重量份的M、0.8重量份的CB均匀混合。得到的混合物供给到螺杆直径30mm $\phi$ 的排气式双轴挤出机(株式会社神户制钢所制KTX-30)的螺杆根部的第1供给口,在料筒和模头的温度:260 $^{\circ}C$ 、螺杆转速:180rpm、排出量:15kg/小时、排气真空度:3000Pa的条件下进行挤出,得到丝束。接着,丝束在温水浴中被冷却,用造粒机进行切断,得到颗粒状的树脂材料E1。

[0324] (III-2)用于框部件(遮光层)的树脂组合物-E2的制造

[0325] 按照下述的原料记载,对框材料-E2的制造方法进行说明。用V型混合机将65重量份的PC、30重量份的ABS、5重量份的MB、0.3重量份的E、0.3重量份的UV701、0.8重量份的CB均匀混合。得到的混合物供给到螺杆直径30mm $\phi$ 的排气式双轴挤出机(株式会社神户制钢所制KTX-30)的螺杆根部的第1供给口,在料筒和模头的温度:260 $^{\circ}C$ 、螺杆转速:180rpm、排出量:15kg/小时、排气真空度:3000Pa的条件下进行挤出,得到丝束。接着,丝束在温水浴中被冷却,用造粒机进行切断,得到颗粒状的树脂材料E2。

[0326] (III-3)用于框部件(遮光层)的树脂组合物-E3的制造

[0327] 按照下述的原料记载,对框材料-E3的制造方法进行说明。用V型混合机将60重量份的PC、25重量份的PET、3重量份的PBT、10重量份的WRN、3重量份的MB、0.6重量份的DC、0.2重量份的PEP、0.02重量份的M、0.3重量份的UV701、0.8重量份的CB均匀混合。得到的混合物供给到螺杆直径30mm $\phi$ 的排气式双轴挤出机(株式会社神户制钢所制KTX-30)的螺杆根部的第1供给口,在料筒和模头的温度:270 $^{\circ}C$ 、螺杆转速:180rpm、排出量:15kg/小时、排气真空度:3000Pa的条件下进行挤出,得到丝束。接着,丝束在温水浴中被冷却,用造粒机进行切断,得到颗粒状的树脂材料E3。

[0328] (III-4)用于框部件(遮光层)的树脂组合物-E4的制造

[0329] 按照下述的原料记载,对框材料-E4的制造方法进行说明。用V型混合机将75重量份的PC、12重量份的ABS、3重量份的MB、10重量份的TALC、0.1重量份的M、0.8重量份的CB均匀混合。得到的混合物供给到螺杆直径30mm $\phi$ 的排气式双轴挤出机(株式会社神户制钢所制KTX-30)的螺杆根部的第1供给口,在料筒和模头的温度:260 $^{\circ}C$ 、螺杆转速:180rpm、排出量:15kg/小时、排气口真空度:3000Pa的条件下进行挤出,得到丝束。接着,丝束在温水浴中被冷却,用造粒机进行切断,得到颗粒状的树脂材料E4。

[0330] 应予说明,上述使用原料如下。

[0331] PC2 :由双酚 A 和光气利用界面缩聚合法制成的粘均分子量 22400 的聚碳酸酯树脂粉末 (帝人化成株式会社制 :PANLITE L-1225WP)

[0332] PC3 :由双酚 A 和光气利用界面缩聚合法制成的粘均分子量 19700 的聚碳酸酯树脂粉末 (帝人化成株式会社制 :PANLITE L-1225WX)

[0333] ABS1 :丁二烯橡胶成分约为 18 重量%、重均橡胶粒径为  $0.8\ \mu\text{m}$ 、利用本体聚合制成的 ABS 树脂 (日本 A&L 公司制 :AT-05)

[0334] ABS2 :ABS 树脂 (日本 A&L 株式会社制 UT-61 (商品名),游离的 AS 聚合物成分约 80 重量%和 ABS 聚合物成分 (丙酮不溶凝胶成分)约 20 重量%,丁二烯橡胶成分约 14 重量%,重均橡胶粒径为  $0.56\ \mu\text{m}$ ,利用本体聚合制造)

[0335] PET :使用 Ge 系催化剂制成的 IV 为 0.52 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (帝人制 :TR-MB)。

[0336] PBT :IV 为 0.875 的聚对苯二甲酸丁二醇酯 (WinTech Polymer 公司制 :500FP)

[0337] MB :不含苯乙烯的橡胶质聚合物 -2 (Rohm and Haas 公司制 :PARALOID EXL-2602,核为聚丁二烯约 80 重量%,壳为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的接枝共聚物,重均粒径为  $0.23\ \mu\text{m}$ )

[0338] WRN1 :平均粒径为  $5\ \mu\text{m}$  的钙硅石 (KINSEI MATEC 公司制 :SH-1250)

[0339] WRN2 :平均粒径为  $4\ \mu\text{m}$  钙硅石 (NYCO 公司制 :NYGLOS4)

[0340] TALC :压缩微粉滑石 (林化成公司制 :Upn HS-T0.8)

[0341] E :褐煤酸酯 (Clariant Japan 公司制 :Licowax E)

[0342] PEP :双 (2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯 (ADEKA 公司制 :ADK STAB PEP-24G)

[0343] M :磷酸三甲酯 (大八化学工业公司制 :TMP)

[0344] DC :三菱化学公司制 DIACARNA 30 (1-烯烃·马来酸酐共聚物和 1-烯烃的混合物)

[0345] UV701 :2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑 (SHIPRO KASEI 制)

[0346] CB :炭黑 (越谷化成工业公司制 :RB961S)

[0347] (IV) 双色成型品的制造

[0348] 用循环型热风干燥机将上述 (II) 和 (III) 中得到的颗粒在  $110^\circ\text{C}$  干燥 6 小时后,通过可双色成型的成型机 (日精树脂工业株式会社制 FN8000-36ATN) 得到如图 5 所示的由聚碳酸酯树脂和框材构成的双色成型品 (透明部件的面积的 56% 与框材结合)。将得到的成型品的聚碳酸酯树脂和框材层叠的部分切断成  $70\text{mm}\times 50\text{mm}$  的尺寸,制成试验片。

[0349] (V) 用于硬涂层的底漆层的涂料制备

[0350] (V-1) 丙烯酸共聚树脂的制备 (bp1)

[0351] 在具备回流冷却器和搅拌装置且进行了氮置换的烧瓶中添加并混合甲基丙烯酸乙酯 (以下简称为 EMA) 85.6 重量份、甲基丙烯酸环己酯 (以下简称为 CHMA) 16.8 重量份、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (以下简称为 HEMA) 13.0 重量份、LA-82 (旭电化工业株式会社制含有受阻胺系光稳定性基团的甲基丙烯酸酯;1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯) 12.0 重量份、1-甲氧基-2-丙醇 (以下简称为 PGM) 191.1 重量份。在混合物中通氮气 15 分钟进行脱氧后,在氮气气流下升温至  $70^\circ\text{C}$ ,加入偶氮二异丁腈 (以下简称为 AIBN) 0.33 重量份,在氮气气流中,在  $70^\circ\text{C}$  搅拌 5 小时使其反应。再加入 AIBN :0.08 重量份并升温至

80℃, 反应 3 小时, 得到不挥发成分浓度为 39.7 重量%的丙烯酸共聚物溶液。

[0352] (V-2) 丙烯酸共聚树脂的制备 (bp2)

[0353] 除了变为 EMA :74.2 重量份、CHMA :33.7 重量份之外, 与 bp1 同样地进行, 得到不挥发成分浓度为 39.6 重量%的丙烯酸共聚物溶液。

[0354] (V-3) 丙烯酸共聚树脂的制备 (bp3)

[0355] 在具备回流冷却器和搅拌装置的烧瓶中添加混合甲基异丁基酮 (以下简称为 MIBK) :443.4 重量份、2-[4-[(2-羟基-3-(2'-乙基)己基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪 (Ciba Specialty Chemicals 公司制 TINUVIN405) 350.3 重量份、甲基丙烯酸 2-异氰酸酯基乙酯 :93.1 重量份并加热至 80℃。接着, 加入二月桂酸二丁基锡 :0.1 重量份, 在该温度下搅拌 30 分钟, 得到不挥发成分浓度为 49.5%的 2-甲基丙烯酰氧基乙基氨基甲酸 1-[3-羟基-4-{4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基}苯基氧基]-3-(2-乙基己基氧基)-2-丙酯 (以下, 简称为 MOI-405) 溶液。

[0356] 接下来, 在具备回流冷却器和搅拌装置并进行了氮置换的烧瓶中添加混合 EMA :58.6 重量份、CHMA :33.7 重量份、HEMA :13.0 重量份、上述 MOI-T405 :53.9 重量份、LA-82 :35.9 重量份、PGM :241.2 重量份。对混合物通氮气 15 分钟进行脱氧后, 在氮气气流下升温至 70℃, 加入 AIBN :0.33 重量份, 在氮气气流中, 在 70℃搅拌 5 小时, 使其反应。进而, 加入 AIBN :0.08 重量份并升温至 80℃, 反应 3 小时, 得到不挥发成分浓度为 39.6 重量%的丙烯酸共聚物溶液。

[0357] (V-4) 丙烯酸树脂系底漆涂料的制备 (Bp1、Bp2)

[0358] 在上述 bp1 和 bp2 的丙烯酸共聚树脂溶液 100 重量份中加入 MIBK :66.4 重量份、2-丁醇 (以下简称为 2-BuOH) :33.2 重量份、PGM :106.4 重量份并混合, 以相对于该丙烯酸树脂溶液中的丙烯酸共聚物的羟基 1 当量异氰酸酯基为 1.0 当量的方式添加 VESTANAT B1358/100 (Degussa Japan 株式会社制嵌段化的聚异氰酸酯化合物) :9.8 重量份, 加入 TINUVIN 400 (Ciba Specialty Chemicals 公司制三嗪系紫外线吸收剂) 4.2 重量份和 TINUVIN 479 (Ciba Specialty Chemicals 公司制三嗪系紫外线吸收剂) 1.1 重量份、APZ-6633 (Toray Dow Corning 株式会社制硅烷偶联剂水解缩合物的乙醇溶液; 固体成分 5 重量%) :9.5 重量份、二新癸酸二甲基锡 :0.015 重量份并在 25℃搅拌 1 小时, 得到丙烯酸树脂系底漆涂料 (Bp1 和 Bp2)。

[0359] (V-5) 丙烯酸树脂系底漆涂料的制备 (Bp3)

[0360] 在上述 bp3 的丙烯酸共聚物溶液 100 重量份中加入 MIBK :65.4 重量份、2-BuOH :32.7 重量份、PGM :65.8 重量份并混合, 以相对于丙烯酸共聚物溶液中的丙烯酸共聚物的羟基 1 当量异氰酸酯基为 1.0 当量的方式添加 VESTANAT B1358/100 :7.6 重量份, 再加入 APZ6633 :13.7 重量份、二新癸酸二甲基锡 :0.07 重量份并在 25℃搅拌 1 小时, 得到丙烯酸树脂系底漆涂料 (Bp3)。

[0361] (VI) 用于硬涂层的顶层的涂料制备

[0362] (VI-1) 硬涂涂料的制备 (Bt1)

[0363] 在水分散型胶体二氧化硅分散液 (触媒化成工业株式会社制 Cataloid SN-30, 固体成分浓度 30 重量%) :100 重量份中加入浓盐酸 (12M) :0.1 重量份并充分搅拌。将该分散液冷却至 10℃, 向其中滴加甲基三甲氧基硅烷 :161 重量份。从滴加甲基三甲氧基硅烷之

后,立刻因反应热而导致混合液的温度开始上升,从上述开始几分钟后升温至 60℃。达到 60℃后,边在冰水浴中冷却边缓缓降低反应液的温度。在反应液的温度达到 35℃的阶段,维持该温度搅拌 5 小时,在其中混合作为固化催化剂的 45%胆碱甲醇溶液:0.8 重量份、作为 pH 调节剂的乙酸:4.9 重量份,得到涂布涂料原液(α)。

[0364] 在上述涂布涂料原液(α)209 重量份中加入异丙醇(以下简称为 IPA)138 重量份并搅拌,得到涂布涂料(Bt1)。

[0365] 胶体二氧化硅与烷氧基硅烷水解缩合物的比例为 99 重量%。

[0366] (VI-2) 硬涂涂料的制备(Bt2)

[0367] 边搅拌氧化铈浆料(C. I. KASEI 株式会社制, NanoTek 浆料 CEANB, 固体成分浓度 15 重量%):5.5 重量份边向其中滴加 IPA:112.1 重量份进行稀释。边进一步搅拌上述稀释浆料边滴加上述涂布涂料原液(α):209 重量份,得到涂布涂料(Bt2)。

[0368] 胶体二氧化硅与烷氧基硅烷水解缩合物的比例为 97 重量%。

[0369] 实施例 9 ~ 17、比较例 6 ~ 9

[0370] 通过流涂在上述(II)~(IV)中制成的通过双色成型层叠的基材上以热固化后的膜厚为 4 ~ 10 μm 左右的方式涂布(V)中制成的丙烯酸树脂系底漆涂料(Bp1 ~ Bp3),在 25℃静置 20 分钟后,在 130℃热固化 60 分钟,放冷 40 分钟后,通过流涂以热固化后的膜厚为 2 ~ 5 μm 左右的方式涂布(VI)中制成的硬涂涂料(Bt1、Bt2),在 25℃静置 20 分钟后,在 130℃使其热固化 60 分钟。在得到的硬涂处理基材上按表 6 中记载的组合涂布 C1:玻璃用底漆(Sunstar Engineering 株式会社制 GP-402)、C2:HAMATITE 玻璃底漆 G(YOKOHAMA RUBBER 株式会社制 MS-90)、C3:HAMATITE 玻璃底漆 G(PC-3)(YOKOHAMA RUBBER 株式会社制)、C4:底漆 35(Sunrise MSI 株式会社制)、C5:不含硅烷偶联剂的 HAMATITE 主体底漆 G(YOKOHAMA RUBBER 株式会社制 RC-50E)作为粘接用底漆,按表 6 中记载的组合使用 D1:湿气固化型单组分聚氨酯粘接剂 Penguin Seal#560(Sunstar Engineering 株式会社制)、E2:WS-222(YOKOHAMA RUBBER 株式会社制)作为弹性粘接剂,制成图 4 所示的试验片进行一周的熟化固化后,在给予位移 1 ~ 6mm 的状态下进行 70℃、500hr 的处理后,实施上述(I-B-iii)中记载的手剥离粘接性评价。将结果示于表 6。

[0371]

[表6]

位置量 (mm)	由位移量导出的 长边长度(mm)	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
聚碳酸酯树脂层 (A层)		A1	A1	A1	A2	A1	A1	A1	A1	A1
	遮光层 (E层)	E1	E1	E1	E1	E2	E1	E1	E3	E4
硬涂层 (底漆) 层 (Bp层)		Bp1	Bp2	Bp3	Bp2	Bp2	Bp2	Bp2	Bp2	Bp1
硬涂层 (顶) 层 (Bt层)		Bt1	Bt1	Bt1	Bt1	Bt1	Bt2	Bt1	Bt1	Bt1
粘接用底漆层 (C层)		C1	C1	C1	C1	C1	C1	C2	C1	C1
粘接剂层 (D层)		D1	D1	D1	D1	D1	D1	D2	D1	D1
粘接用底漆层 (C层) 的厚度 ( $\mu\text{m}$ )		8	8	8	8	8	8	8	8	8
粘接剂层 (D层) 厚度 8mm	1	100	100	100	100	98	100	100	100	100
	2	100	100	90	100	95	100	80	100	100
	3	100	100	80	100	95	100	80	100	100
	4	100	90	60	90	90	100	60	100	90
	5	100	85	55	85	65	90	55	90	85
	6	80	60	5	60	50	60	5	60	70
粘接剂层 (D层) 厚度 6mm	1	100	100	95	100	95	100	90	100	100
	2	100	100	90	100	95	100	80	100	100
	3	100	90	60	90	90	100	60	100	100
	4	100	85	5	85	50	90	5	90	80
	5	90	50	0	50	5	60	0	80	60
	6	60	5	5	5	0	20	50	50	50

[0372]

[表6] (续表)

	位移量 (mm)	由位移量导出的 长边长度 (mm)	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
聚碳酸酯树脂层 (A层)			A1	A1	A1	A1
遮光层 (E层)			E1	E1	E1	E1
硬涂层 (底漆) 层 (Bp层)			Bp1	Bp1	Bp1	Bp1
硬涂层 (顶) 层 (Bt层)			Bt1	Bt1	Bt1	Bt1
粘接用底漆层 (C层)			C1	C3	C4	C5
粘接剂层 (D层)			D1	D1	D1	D1
粘接用底漆层 (C层) 的厚度 ( $\mu\text{m}$ )			0.5	8	8	8
粘接剂层 (D层) 厚度 8mm	1	500		0	100	30
	2	1000			100	0
	3	1500			98	
	4	2000			0	
	5	2500				
	6	3000				
粘接剂层 (D层) 厚度 6mm	1	500			100	0
	2	1000			50	
	3	1500			0	
	4	2000				
	5	2500				
	6	3000				

[0373] 实施例 18

[0374] 用循环型热风干燥机将上述 (II) 和 (III) 中制成的 A1 和 B1 的颗粒在 20°C 干燥 6 小时后,用可双色成型的成型机 (日精树脂工业株式会社制 FN8000-36ATN) 得到图 5 所示的由聚碳酸酯树脂层和其框部件 (遮光层) 构成的双色成型品 (透明部件的面积 56% 与框材结合)。通过流涂在得到的双色成型品的聚碳酸酯树脂层和框部件层上以热固化后的膜厚为 5  $\mu\text{m}$  左右的方式涂布上述 (V) 中制成的丙烯酸树脂系底漆涂料 Bp2, 在 25°C 静置 20 分钟后,在 130°C 热固化 60 分钟,放冷 40 分钟后,通过流涂以热固化后的膜厚为 4  $\mu\text{m}$  左右的方式涂布 (VI) 中制成的硬涂涂料 Bt1, 在 25°C 静置 20 分钟后,在 130°C 使其热固化 60 分钟。

[0375] 在得到的成型品的外周端部,以厚度 8  $\mu\text{m}$  涂覆玻璃用底漆 GP-402 (Sunstar Engineering 株式会社制),以成为宽度 12mm 高度 15mm 的三角形状的方式涂覆弹性粘接剂 Penguin Seal#560 (Sunstar Engineering 株式会社制)。在以厚度 8  $\mu\text{m}$  涂覆 HAMATITE 主体底漆 M(RC-50E) (YOKOHAMA RUBBER 株式会社制) 而成的不锈钢制的框内,以聚氨酯粘接剂的厚度为 6mm 的方式贴付涂覆有上述聚氨酯粘接剂的片成型品。在不锈钢框上设置并调



整上述厚度为相同厚度的隔离物。将得到的粘接用构成体在 23℃、50% RH 的条件熟化处理 1 周后,连同框一起放入 70℃ 的热风干燥炉,实施 1000 小时的处理。粘接剂完全不脱落,粘接用构成体被固定。

[0376] 实施例 19 ~ 23、比较例 10 ~ 12

[0377] (I) 评价项目

[0378] (I-A) 粘接用底漆的基于纳米压痕法的压入弹性模量测定

[0379] 使用充分浸渗有底漆溶液的 BEMCOT 擦拭纸在聚碳酸酯基板上的硬涂层涂布粘接用底漆,熟化一周后,利用切片机进行剖面切削,对得到的平滑表面实施压入弹性模量的测定。粘接用底漆层的厚度约为 50 μm。上述测定在底漆膜厚的中央部分实施。利用纳米压痕法测定的压入弹性模量是指粘接用底漆层的厚度为 50 μm 处的值。

[0380] 压入弹性模量的测定通过利用超微小压入硬度试验机 (ELIONIX 株式会社制,制品名 ENT-2100) 在得到的底漆层的表面部分进行压入试验。压入时使用 Berkovich 压头 (α :65.03°),以 20.4mgf/sec 的负载速度施加负荷,将 800 μN 作为最大负载保持 1 秒钟后,以相同的负载速度进行卸载。将结果示于表 7。

[0381] [表 7]

[0382]

粘接用底漆	GP-402	底漆 35 (比较例)
压入弹性模量 (MPa)	1199	5846

[0383] (I-B) 手剥离粘接性评价

[0384] (I-B-i) 试料制作

[0385] 用 BEMCOT 在基材层上有形成硬涂层的 70mm×50mm 的层叠体上涂布粘接用底漆,在其上以底边 8mm 高度 12mm 的三角形板条涂覆湿气固化性聚氨酯系粘接剂。用同样涂布有粘接用底漆的层叠体按压至作为评价粘接剂的厚度的高度,在 23℃、50% RH 环境下熟化固化一周。

[0386] (I-B-ii) 应力试验

[0387] 如图 6 所示,将 (I-B-i) 中制成的试验片固定于应力试验用夹具,在另一层叠体侧施加 1 ~ 6mm 的位移,在 40℃ 100% RH 的恒温恒湿槽中保存 500hr。上述保存后将试验片从夹具上取下,在粘接剂厚度为距上方的板为 3mm 的位置切取,供于手剥离粘接性试验。

[0388] 应力试验中施加的位移是按照上述的非专利文献 1 中 392 页的式 (9),将该式用于聚碳酸酯树脂而算出的。即,应用

$$[0389] \quad \Delta I = I_0 \times \Delta \alpha \times \Delta T = I_0 \times 58 \times 10^{-6} \times 70 \approx 4 \times I_0。$$

[0390] 这里  $I_0$  为基材的长边长度 (m),  $\Delta \alpha$  为钢的线膨胀系数 : $12 \times 10^{-6} \times K^{-1}$  与聚碳酸酯树脂的线膨胀系数 : $70 \times 10^{-6} \times K^{-1}$  的线膨胀系数差,并且仿照该非专利文献 1,  $\Delta T$  表示假定在 20 ~ 90℃ 下使用的温度差 70℃。此外,如该非专利文献 1 所述,因为通常被粘接的玻璃装配的两端可自由活动,所以粘接剂所承担的位移为它的 1/2。因而,假定的粘接剂部分的位移量计算为  $2 \times I_0$  (mm)。将根据上述计算而算出的基材层的长边的长度与假定的位移量的关系示于表 8 (小数点以下四舍五入)。

[0391] [表 8]

[0392]

基材层的长边长度 (mm)	500	1000	1500	2000	2500	3000
位移量(mm)	1	2	3	4	5	6

[0393] (I-B-iii) 手剥离粘接性试验

[0394] 手剥离粘接性试验中,一边拉伸粘接剂的边缘一边用刀具在粘接界面刻上痕迹,将粘接剂的凝聚破坏面积为 100%的情况记载为 100。80 的情况表示粘接剂的凝聚破坏面积为 80%、界面破坏的面积为 20%。凝聚破坏面积优选为 75%以上,更优选为 100%。

[0395] (II) 基材层的制造

[0396] (II-1-i) 聚碳酸酯树脂 (Aa1)

[0397] 使用通过常规方法利用界面聚合法将双酚 A 和光气聚合而得到的粘均分子量 23900 的聚碳酸酯树脂粉粒体即帝人化成株式会社制 PANLITE L-1250WP。

[0398] (II-1-ii) 热线吸收性聚碳酸酯树脂 (Aa2)

[0399] 使用通过常规方法在利用界面聚合法将双酚 A 和光气聚合而得到的粘均分子量 23900 的聚碳酸酯树脂粉粒体中配合热线吸收剂而成的帝人化成株式会社制 PANLITE AM-1125ZV。

[0400] (II-2) 热塑性树脂 (Ab)

[0401] 实施例和比较例中使用的热塑性树脂如下,示出缩写。另外,根据 ISO 306B-50,将以试验负载 50N、升温速度 50℃/h 测定的各自的维卡软化温度示于表 9。相对于热塑性树脂 100 重量份,紫外线吸收剂的量为 2 重量份。应予说明,紫外线吸收剂使用 ADK STAB LA-31 (ADEKA 株式会社制)。

[0402] HT121:ARKEMA 公司制 ALTUGLAS HT121

[0403] 980N:Asahi Kasei Chemicals 制 980N

[0404] PM120N:Asahi Kasei Chemicals 制 PM120N

[0405] (III) 共挤出片的制造

[0406] 使形成上述聚碳酸酯树脂层 (Aa 层) 的 (II-1) 和 (II-2) 记载的聚碳酸酯树脂层在螺杆直径 40mm 的单轴挤出机熔融,另外,使形成上述热塑性树脂层 (Ab 层) 的热塑性树脂在螺杆直径 30mm 的单轴挤出机中熔融,用供料头法层叠为 2 层,经由设定温度 280℃ 的 T 型模头挤出,将得到的片在进行了镜面精加工的辊中冷却,得到在聚碳酸酯树脂片的单面层叠有表 1 所述的热塑性树脂层的树脂层叠体。应予说明,Aa 层与 Ab 层的厚度和 Aa 层与 Ab 层的厚度比率如表 9 所示。

[0407] (IV) 用于热固性薄膜层的涂料的制备

[0408] (IV-1) 有机硅系树脂涂料 (B-1) 的制备

[0409] 在水分散型胶体二氧化硅分散液 (触媒化成工业株式会社制 Cataloid SN-30,固体成分浓度 30 重量%):100 重量份中加入浓盐酸 (12M):0.1 重量份并充分搅拌。将该分散液冷却至 10℃,向其中滴加甲基三甲氧基硅烷:161 重量份。滴加甲基三甲氧基硅烷之后,立刻因反应热而使混合液的温度开始上升,从上述开始几分钟后升温至 60℃。达到 60℃ 后,一边在冰水浴中冷却一边缓缓降低反应液的温度。在反应液的温度成为 35℃ 的阶段,维

持该温度搅拌 5 小时,在其中混合作为固化催化剂的 45%胆碱甲醇溶液:0.7 重量份、作为 pH 调节剂的乙酸:4.9 重量份,得到涂布涂料原液( $\alpha$ )。

[0410] 一边搅拌氧化铈浆料(C. I. KASEI 株式会社制, NanoTek 浆料 CEANB, 固体成分浓度 15 重量%):7.2 重量份一边向其中滴加 2-丙醇:100 重量份进行稀释。一边进一步搅拌上述稀释浆料一边滴加上述涂布涂料原液( $\alpha$ ):264 重量份,该滴加结束后,再滴加乙酸乙酯:311 份。最后出于赋予流平性等目的,添加 SH28PA(Toray Dow Corning 株式会社制):0.55 重量份,得到由有机硅氧烷树脂构成的涂布涂料(B-1)。通过动态光散射法(使用大塚电子株式会社制 FPAR-1000)测定,涂料(B-1)中的氧化铈微粒的平均粒径为 45nm。应予说明,在将上述(B-1)固化而得到的有机硅氧烷组合物中,相对于由胶体二氧化硅和甲基三甲氧基硅烷衍生的有机硅氧烷树脂成分:100 重量份,氧化铈微粒的比例为 1 重量份。

[0411] (IV-2) 有机硅系树脂涂料(B-2)的制备

[0412] 不配合稀释溶剂乙酸乙酯而将异丙醇变更为 391 重量份,除此之外,与(IV-1)有机硅系树脂涂料(B-2)的制备同样地进行,得到由有机硅氧烷树脂构成的涂布涂料(B-2)。

[0413] (IV-3) 丙烯酸系树脂涂料(B-3)的制备

[0414] 使用直接 Nippon Paint 制 Superlac Neo LT 作为丙烯酸系树脂涂料(B-3)。

[0415] (IV-4) 三聚氰胺系树脂涂料(B-4)的制备

[0416] 在具备回流冷却器和搅拌装置且进行了氮置换的烧瓶中添加混合甲基丙烯酸乙酯:62.8 重量份、甲基丙烯酸环己酯:50.5 重量份、甲基丙烯酸羟基乙酯:13.0 重量份、1-甲氧基-2-丙醇:192.6 重量份。对混合物通氮气 15 分钟进行脱氧后,在氮气气流下升温至 70°C,加入 AIBN1:1.3 重量份,在氮气气流中,在 70°C 搅拌 5 小时使其反应。再加入 AIBN2:0.7 重量份并升温至 80°C,反应 3 小时,得到不挥发成分浓度为 40.0 重量%的丙烯酸共聚物溶液( $\beta$ )。

[0417] 相对于甲基化羟甲基三聚氰胺(Nihon Cytec Industries 株式会社制 Cymel 301):100 份添加丙烯酸共聚物溶液( $\beta$ ):20 重量份、作为交联剂的 1,6-己二醇:70 重量份、作为固化剂的马来酸:5 重量份、作为溶剂的异丙醇:150 份、异丁醇:320 份、乙二醇单丁醚:25 份并混合,得到三聚氰胺系树脂涂料(B-4)。

[0418] 使用上述(II)、(III)中记载的聚碳酸酯树脂和热塑性树脂用上述(IV)中记载的方法制成共挤出片。将共挤出片的热塑性树脂层(Ab 层)中含有的紫外线吸收剂量和聚碳酸酯树脂层(Aa 层)与热塑性树脂层(Ab 层)各自的厚度示于表 9。

[0419] 用流涂法在得到的共挤出片上涂布(IV)中制成的热固性涂料,在 25°C 静置 15 分钟后,热固化 1 小时而层叠热固性薄膜层(B 层),制成聚碳酸酯树脂层叠体。将使用的热固性涂料的种类和热固化温度以及 B 层的厚度示于表 9。在得到的硬涂处理基材上按表 9 中记载的组合涂布 C1:玻璃用底漆(Sunstar Engineering 株式会社制 GP-402)、C2:HAMATITE 玻璃用底漆(YOKOHAMA RUBBER 株式会社制 MS-90)、C3:底漆 35(Sunrise MSI 株式会社制)作为粘接用底漆,使用 D1:湿气固化性单组分聚氨酯粘接剂的 Penguin Seal#560(Sunstar Engineering 株式会社制)、D2:WS-222(YOKOHAMA RUBBER 株式会社制)作为弹性粘接剂,制成图 6 所示的试验片,进行一周的熟化固化后,在赋予位移 1~6mm 的状态下进行 70°C、500hr 的处理后,实施上述(I-B-iii)中记载的手剥离粘接性评价。将结果示于表 9。

[0420]

[表9]

		处理条件	位移量 (mm)	由位移量导出的长边长度 (mm)	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22
基材层 (A层)	Aa层	使用树脂 维卡软化温度/°C			L-1250WP 149	AM-1125ZV 149	L-1250WP 149	L-1250WP 149
	Ab层	使用树脂 维卡软化温度/°C			HT121 119	PM120N 123	HT121 119	HT121 119
		Ab层的线膨胀系数 (10 <sup>-5</sup> /K) (100~130°C平均)			60	40	60	60
		B层			B-1 97	B-1 97	B-1 97	B-2 97
硬涂层 (B层)	胶体二氧化硅和/或烷氧基硅烷水解缩合物的重量%							
粘接用底漆层 (C层)	粘接剂 (D)	C层			C1 D1	C1 D1	C2 D2	C1 D1
	Aa层的厚度 / mm				3.85	19.90	3.85	3.85
	Ab层的厚度 / mm				0.15	0.10	0.15	0.15
	B层的厚度 / mm				4	4	4	4
	C层的厚度 / μm				8	8	8	8

[0421]

[表9] (续表)

位移量 (mm)	由位移量导出的长边长度 (mm)	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22
1	500	100	100	100	100
2	1000	100	100	100	100
3	1500	100	100	100	100
4	2000	100	100	100	100
5	2500	100	100	90	100
6	3000	65	65	60	60
1	500	100	100	100	100
2	1000	100	100	100	100
3	1500	100	100	100	100
4	2000	100	100	90	100
5	2500	50	50	50	45
6	3000	5	5	5	5

处理条件

粘接剂层 (D层) 的厚度  
8mm

粘接剂层 (D层) 的厚度  
6mm

70°C  
500h

70°C  
500h

[0422]

[表9] (续表)

		处理条件	位移量 (mm)	由位移量导出的长边长度 (mm)	实施例 23	比较例 10	比较例 11	比较例 12
基材料层 (A层)	Aa层	使用树脂 维卡软化温度 / °C			L-1250WP 149	L-1250WP 149	L-1250WP 149	AM-1125ZV 149
	Ab层	使用树脂 维卡软化温度 / °C			HT121 119	PM120N 123	980N 123	HT121 119
		Ab层的线膨胀系数 (10 <sup>-5</sup> /K) (100~130°C平均)			60	40	50	60
		B层			B-1	B-1	B-3	B-4
硬涂层 (B层)	胺体二氧化硅和/或烷基硅烷水解缩合物的重量%			97	97	0	0	
粘接用底漆层 (C层)	C层			C1	C3	C1	C1	
粘接剂 (D)	D层			D1	D1	D1	D1	
Aa层的厚度 / mm				3.85	3.85	4.85	0.90	
Ab层的厚度 / mm				0.15	0.15	0.15	0.10	
B层的厚度 / mm				4	4	14	10	
C层的厚度 / μm				8	8	8	8	

[0423]

[表9] (续表)

处理条件	位移量 (mm)	由位移量导出的长边长度 (mm)	实施例23	比较例10	比较例11	比较例12	
粘接剂层 (D层) 的厚度 8mm	70°C 500h	1	100	100	0	0	
		2	100	100			
		3	100	95			
		4	100	0			
		5	100				
		6	65				
	70°C 500h	1	500	100	100		
		2	1000	100	100		
		3	1500	100	90		
		4	2000	100	0		
		5	2500	50			
		6	3000	5			
粘接剂层 (D层) 的厚度 6mm	70°C 500h	1	100	100			
		2	100	100			
		3	100	90			
		4	100	0			
		5	50				
		6	5				
	70°C 500h	1	500	100	100		
		2	1000	100	100		
		3	1500	100	90		
		4	2000	100	0		
		5	2500	50			
		6	3000	5			

[0424] 本发明的粘接用层叠体在对结构部件进行粘接安装时,能够以与粘接线膨胀小的玻璃窗时相同的弹性粘接剂层 (D层) 的厚度得到良好的粘接性。另外,本发明的粘接用层

叠体即便大型化,也能够在不加大粘接剂层的厚度的情况下对结构部件进行粘接安装。

[0425] 产业上的可利用性

[0426] 本发明的粘接用层叠体能够适用于车辆用玻璃装配件,例如后门窗户、天窗、车顶板、可拆卸的顶部、窗体反射器、转向灯透镜(包括罩)、室内灯透镜(包括罩)以及显示器显示用前面板等。

[0427] 此外,本发明的粘接用层叠体还能够用于建设机械的窗玻璃、大楼、房屋和温室等的窗玻璃、车库以及拱廊等的屋顶等广泛的用途。



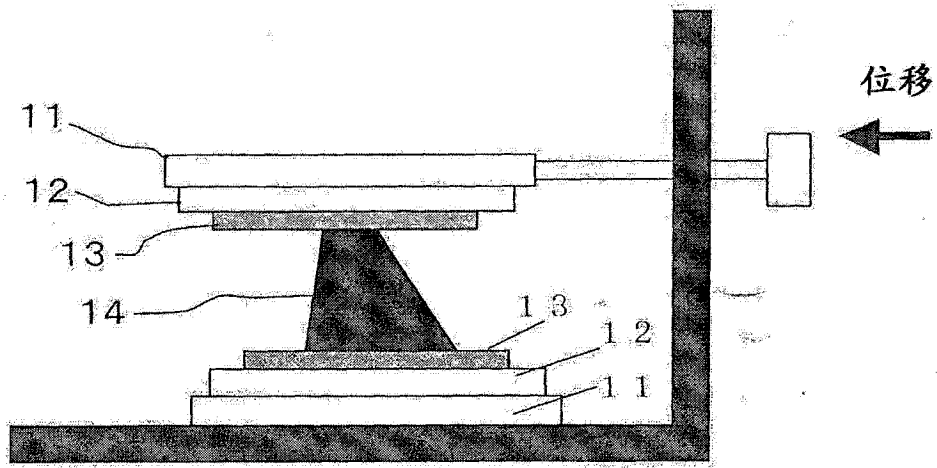


图 1

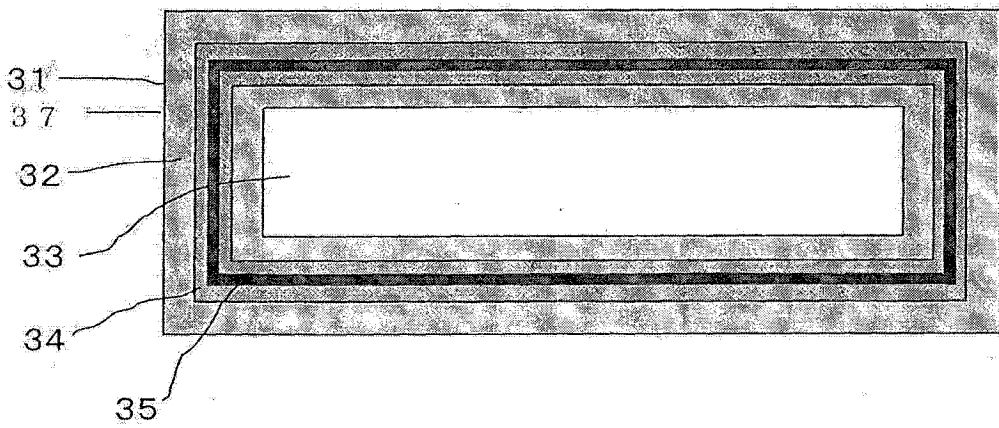


图 2

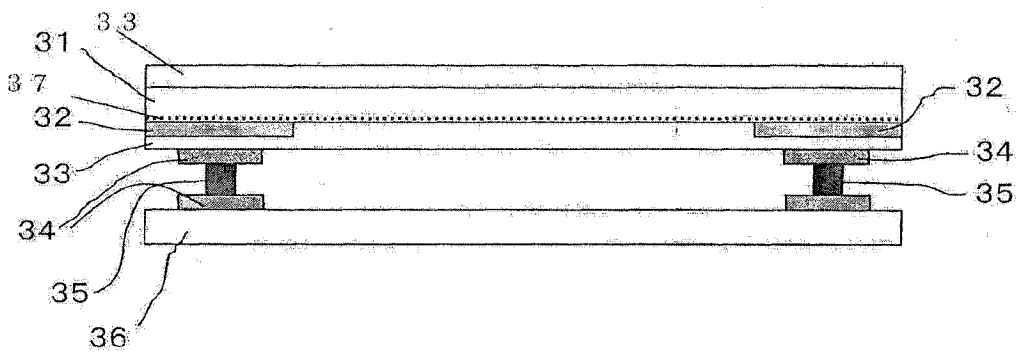


图 3

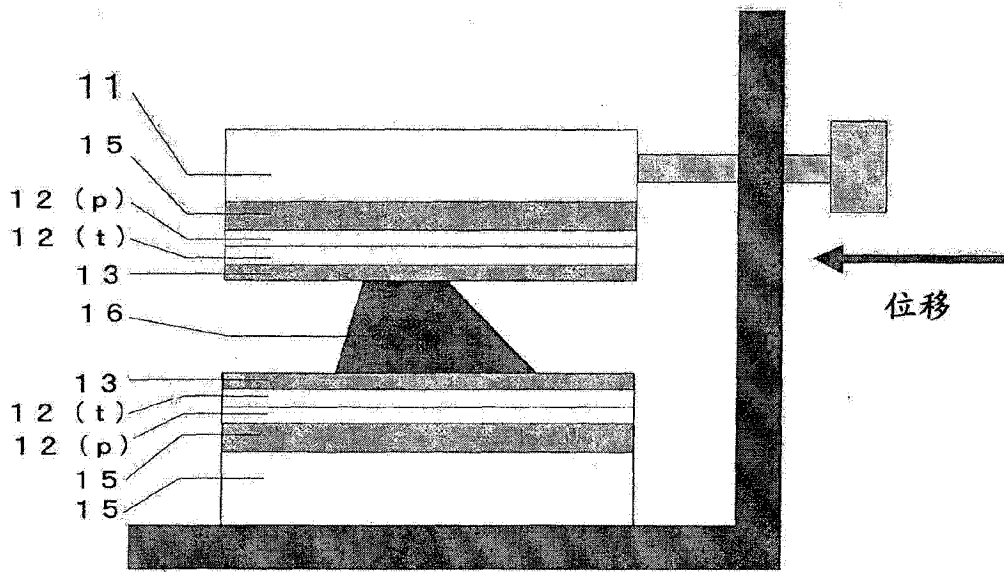


图 4

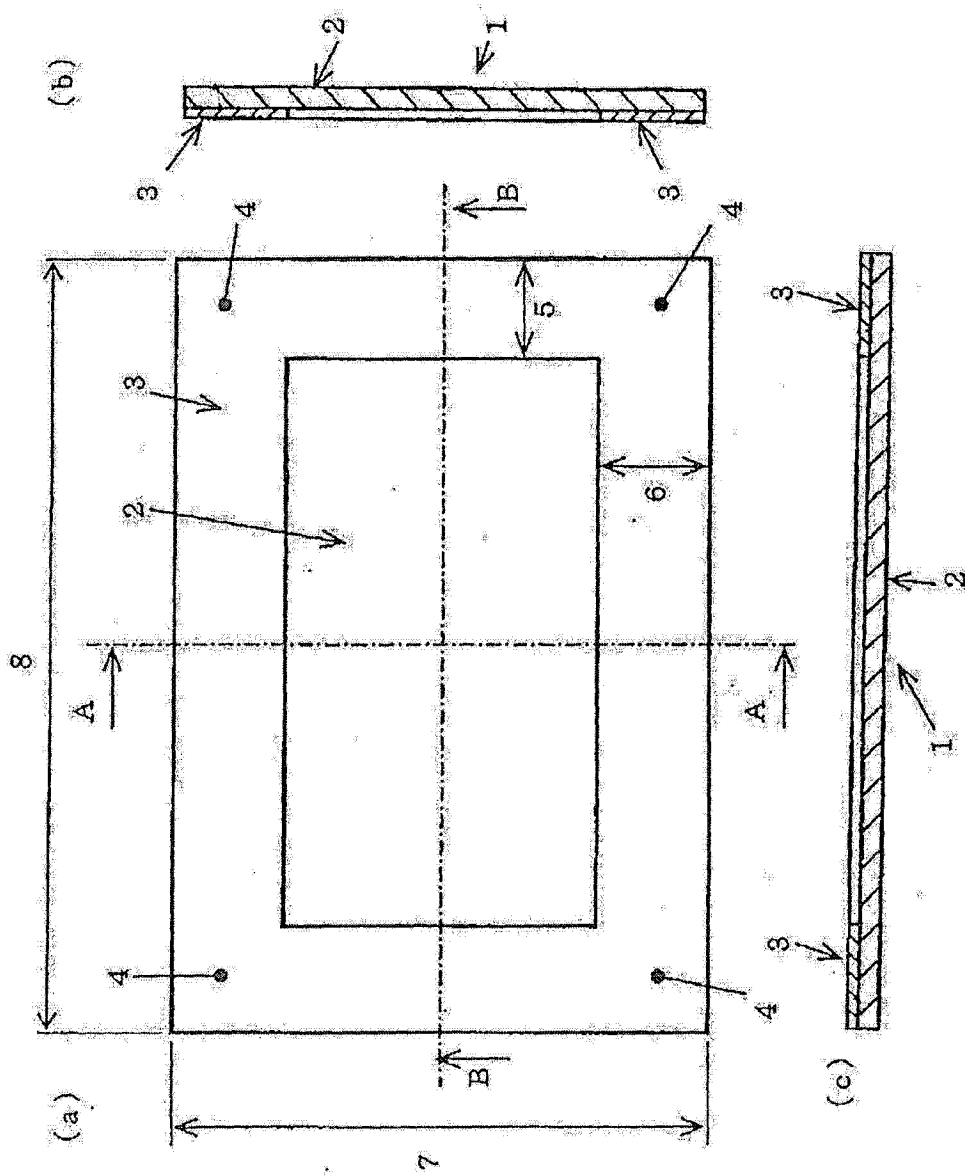
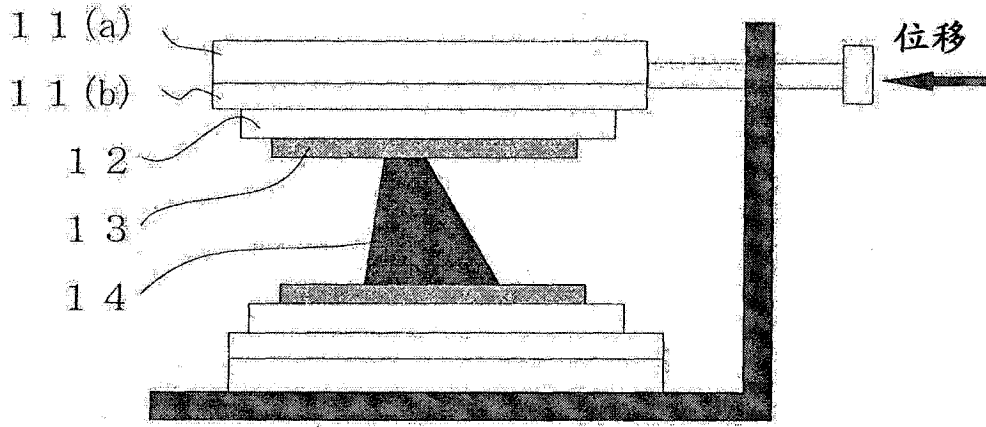


图 5



应力试验

图 6