



등록특허 10-2531447



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월10일

(11) 등록번호 10-2531447

(24) 등록일자 2023년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/30 (2006.01) B29C 48/00 (2019.01)

B29C 48/18 (2019.01) B29C 48/25 (2019.01)

B32B 17/10 (2006.01) B32B 27/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01) C08L 29/14 (2006.01)

B29K 29/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 27/306 (2013.01)

B29C 48/022 (2019.02)

(21) 출원번호 10-2017-7016408

(22) 출원일자(국제) 2015년12월04일

심사청구일자 2020년10월28일

(85) 번역문제출일자 2017년06월15일

(65) 공개번호 10-2017-0095866

(43) 공개일자 2017년08월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/063890

(87) 국제공개번호 WO 2016/094213

국제공개일자 2016년06월16일

(30) 우선권주장

14/563,025 2014년12월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140138857 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

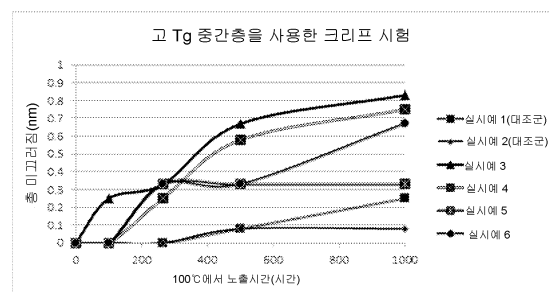
심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 고 유리 전이 온도의 일체형 폴리(비닐 아세탈) 시트

(57) 요약

본 발명은 폴리(비닐 아세탈), 예컨대 폴리비닐 부티랄, 수지 제형화, 폴리(비닐 아세탈) 수지의 압출 방법, 50 ℃ 이상의 고 Tg, 및 이들의 고 용융 흐름 지수에 의해 시사되는 바와 같은 허용가능한 속도에서 고 탄성률을 갖는 일체형 폴리(비닐 아세탈) 시트 및 유리 페인을 제공하는 관련된 재료 및 생성물에 관한 것이다. 이는 160,000 이하의 저 분자량 수지를 사용하고 가소화제의 양을 감소시킴으로써 고 용융 흐름 지수 및 고 Tg를 갖는 열가소성 수지를 획득하는 것을 가능하게 한다. 이들 일체형 중간층 시트로 제조된 물품은 외기 온도에서 양호한 탄성률을 요구하는 적용에 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B29C 48/08 (2021.08)

B29C 48/21 (2021.08)

B29C 48/6801 (2019.02)

B32B 17/10036 (2021.01)

B32B 17/10761 (2021.01)

B32B 27/22 (2013.01)

C08K 5/0016 (2013.01)

C08L 29/14 (2013.01)

B29K 2029/14 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2013510788 A*

KR101269732 B1*

WO2011016495 A1*

KR1020140138860 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 조성물의 중량을 기준으로 60 중량% 이상의 폴리(비닐 아세탈) 수지; 및

(B) 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5부 이상 20부 미만의 가소화제

를 포함하는 일체형 중간층 조성물로서,

상기 조성물이 46℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg), 및 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 0.65 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖고, 일체형 중간층 시트를 구성하되,

상기 시트가 40℃에서 400,000,000 파스칼 이상의 E' 탄성률을 갖거나 50℃에서 10,000,000 파스칼 이상의 E' 탄성률을 갖는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

50℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

60℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 0.9 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

폴리(비닐 아세탈) 수지의 중량 평균 분자량(M_w)이 150,000 이하이고, 폴리(비닐 아세탈) 수지가 폴리(비닐 부티랄) 단위를 포함하고, 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 0.7 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

폴리(비닐 아세탈) 수지가 120 cps 이하의 용액 점도를 갖는, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

시트가 15밀 이상의 두께를 갖는, 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

시트가

(A) 유리의 층과 폴리(비닐 아세탈) 수지가 아닌 중합체 필름 사이; 또는

(B) 유리의 2개의 층 사이

에 적층되는, 조성물.

청구항 10

(i) 다이, 및 배럴을 갖는 압출기를 포함하는 압출 시스템을 제공하는 단계;

(ii) 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 배럴에 공급하고, 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 포함하는 용융된 열가소성 조성물을 압출기 및 다이에 통과시켜 압출된 시트를 생성하는 단계로서, 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 용융된 열가소성 수지의 용융 흐름 지수(MFI)가 0.65 g/10분 이상이고, 가소제화의 양이 100 부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5부 이상 20부 미만인, 단계; 및

(iii) 상기 시트를 냉각하여 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 일체형 중간층 시트를 제조하는 단계를 포함하되,

상기 조성물이 일체형 중간층 시트를 구성하고, 상기 시트가 40℃에서 400,000,000 파스칼 이상의 E' 탄성률을 갖거나 50℃에서 10,000,000 파스칼 이상의 E' 탄성률을 갖는,

폴리(비닐 아세탈) 수지를 포함하는 일체형 중간층 시트의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

폴리(비닐 아세탈) 수지의 중량 평균 분자량(M_w)이 160,000 이하인, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

열가소성 조성물이 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 0.7 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖고, 다이로의 유입구에서 열가소성 수지의 온도가 240℃ 이하인, 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

시트의 두께가 15밀 이상인, 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

열가소성 조성물이 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 1 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는, 방법.

청구항 15

(A) 제1 유리 층;

(B) 일체형 중간층 시트; 및

(C) 제2 유리 층

을 포함하는 유리 패널로서,

상기 시트가 유리 층들 사이에 배치되고, 상기 시트가 160,000 이하의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는 폴리(비닐

아세탈) 수지, 및 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5부 이상 20부 미만의 가소화제를 포함하고, 상기 시트가 50℃ 이상의 유리 전이 온도(T_g)를 갖되,

상기 시트가 40℃에서 400,000,000 파스칼 이상의 E' 탄성률을 갖거나 50℃에서 10,000,000 파스칼 이상의 E' 탄성률을 갖는, 유리 패널.

청구항 16

제15항에 있어서,

폴리(비닐 아세탈) 수지의 중량 평균 분자량(M_w)이 140,000 이하인, 유리 패널.

청구항 17

제15항에 있어서,

시트의 유리 전이 온도(T_g)가 52℃ 이상인, 유리 패널.

청구항 18

제15항에 있어서,

100℃에서 1000시간 동안 측정된 1 mm 이하의 크리프 저항성을 나타내는 유리 패널.

청구항 19

제18항에 있어서,

크리프가 0.5 mm 이하인, 유리 패널.

청구항 20

제18항에 있어서,

크리프가 0.2 mm 이하인, 유리 패널.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 폴리(비닐 아세탈) 시트, 보다 특히 적절한 공정 조건에서 압출될 수 있는 고 유리 전이 온도를 갖는 일체형 폴리(비닐 아세탈) 시트에 관한 것이다. 보다 높은 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 시트는 보다 높은 주위 온도 조건을 겪는 보다 까다로운 구조적 적용에서 적층된 유리에 대한 중간층으로서 사용될 수 있다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로, 적층된 다층 유리 패널은 유리의 2개의 페인(pane) 사이에 샌드위치된 중합체 시트 또는 중간층으로 이루어진 적층물을 의미한다. 적층된 다층 유리 패널은 통상적으로 건축상의 창문 적용에서, 자동차, 비행기 기차 및 다른 모드의 사람 및 물건을 수송하는 것의 창문에서, 및 광기전 태양 패널에서 사용된다. 처음 2개의 적용은 통상적으로 적층된 안전 창문으로서 지칭된다. 적층된 안전 창문에서 중간층의 주요 기능은 유리에 적용된 충격 또는 힘으로부터 야기된 에너지를 흡수하고, 힘이 적용되고 유리가 깨질 때에도 유리의 층을 결합된 상태로 유지하고, 유리가 날카로운 조각으로 깨지는 것을 방지하는 것이다. 또한, 중간층은 일반적으로 유리에 훨씬 더 높은 방음율을 제공하고, 자외선 및/또는 적외선 투과를 감소시키고, 결합된 창문의 심미적 매력을 향상시킨다. 광기전 적용에 관하여, 중간층의 주요 기능은 상업 및 주거 용도 전기를 생성하고 공급하는데 사용되는 광기전 태양 패널을 캡슐화하는 것이다.
- [0003] 중간층은 일반적으로 중합체 수지, 예컨대 폴리(비닐 아세탈)과 하나 이상의 가소화제를 혼합하고, 당업자에게 공지된 임의의 적용가능한 공정 또는 방법(비제한적으로 압출을 포함함)에 의해 혼합물을 시트로 용융 블렌딩하거나 용융 가공함으로써 제조된다. 다른 추가적 첨가제가 임의적으로 다양한 목적을 위해 첨가될 수 있다. 중간층 시트가 형성된 후에, 이는 전형적으로 수집되고 수송 및 저장을 위해 및 하기에 기재되는 바와 같이 다층 유리 패널에서의 나중의 사용을 위해 롤링된다. 적절한 크기 및 두께의 중간층 시트는 때때로 절단되고 포개지고 다층 유리 패널에서의 나중의 사용을 위한 스택으로 수송된다.
- [0004] 다층 유리 패널이 일반적으로 중간층과 조합으로 제조되는 방법의 간단한 설명이 하기에 제공된다. 먼저, 하나 이상의 중간층 시트(일체형이거나, 여러 공압출되거나 미리 적층된 층을 포함함(다층의 중간층))를 2개의 기관, 예컨대 유리 패널 사이에 두고, 임의의 과잉의 중간층을 모서리로부터 다듬어 조립체를 형성한다. 다중 일체형 중간층 시트가 2개의 기관 내에 놓여 다중 일체형 중간층을 갖는 다층 유리 패널을 형성하는 것은 통상적이다. 또한, 여러 공압출되거나 미리 적층된 층을 포함하는 다층의 중간층 시트 또는 다층의 중간층 시트와 조합된 일체형 중간층 시트가 2개의 기관 내에 놓여 다층의 중간층을 갖는 다층 유리 패널을 형성하는 것이 통상적이다. 이후, 공기가 당업자에게 공지된 적용가능한 공정 또는 방법, 예를 들어 닙(nip) 롤러, 진공 백(bag), 진공 고리, 진공 라미네이터 또는 또 다른 탈기 기작을 통해 조립체로부터 제거된다. 또한, 중간층은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 기관에 부분적으로 가압-결합된다. 마지막 단계에서, 최종 통합된 구조를 형성하기 위해, 이러한 예비의 결합을 당업자에게 공지된 고온 및 고압 적층 공정, 예컨대 비제한적으로 고압 살균에 의해 보다 영구적으로 만든다.
- [0005] 구조적 폴리(비닐 아세탈) 중간층인 새플렉스(Saflex, 상표) DG41(약 170,000의 중량 평균 분자량(M_w))을 갖는 폴리(비닐 부티랄) 중합체(DG41))은 건축 공간에서 적용을 위해 상업적으로 입수가능하다. DG41의 유리 전이 온도(Tg)는 많은 건축 적용(약 46°C)에 적합하지만 건축 공간에서 사용할 수 있는 적용의 전체 범위를 활용하기 위해 중간층의 Tg를 상승시키는 것이 바람직할 수 있다. 보다 높은 Tg 제품은 이들이 일관되게 보다 높은 온도에 노출되는, 특히, 보다 높은 주위 온도에서 높은 탄성률을 요구하는 보다 까다로운 건축적 적용에 적합할 수

있기 때문에 바람직하다.

[0006] 폴리(비닐 아세탈) 중간층의 Tg를 증가시키는 하나의 방법론은 폴리(비닐 아세탈) 수지 내 가소화제의 양을 감소시키는 것이다. 그러나, 가소화제의 양을 감소시키는 것은 중합체 조성물의 유동성을 감소시켜 공정을 꽤 어렵게 만든다. DG41은 이미 이의 보다 낮은 가소화제 수준(100부의 수지 당 약 20부의 가소화제) 때문에 다른 보다 고도의 가소화된 폴리(비닐 아세탈) 중간층과 비교하여 압출에 있어서 처리하기 어렵다. DG41 내에 낮은 가소화제 수준은 이의 유동성을 감소시켜 용융 유동성의 감소를 야기하고 압출기의 헤드 또는 다이 플레이트의 뒷면의 용융 펌프 사이에 큰 압력 강하 및 압출기 생산량 또는 용량에 있어서 상응하는 강하로서 나타난다. DG41의 처리는 어렵지만, 이는 허용가능한 수준이다. 그러나, 가소화제의 양을 추가로 감소시킴으로써 폴리(비닐 아세탈) 중간층의 Tg를 증가시키려는 시도는 이의 처리를 허용가능하지 않게 만들기 위해 중합체 조성물의 유동성을 감소시킬 수 있다.

[0007] 가소화제 수준을 증가시키는 것은 중합체 유동성의 개선을 보조하여 압출기 헤드 또는 다이의 뒷면의 용융 펌프 사이에 보다 낮은 압력으로서 나타나는 압출기의 처리를 용이하게 한다. 그러나, 또한, 가소화제 수준을 증가시키는 것은 중간층의 Tg를 감소시킨다.

[0008] 향상된 Tg 및 적합한 유동성 둘 다를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 열가소성 수지를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 이미 언급한 바와 같이, 처리 조건은 생산 용량의 손실을 야기하는 큰 압력 강하를 겪기 때문에 Tg의 증가는 가소화제의 양의 단순한 감소로 달성될 수 없다.

발명의 내용

[0009] 본 발명자들은 증가된 Tg 및 허용가능한 유동성 둘 다를 가져 이를 적절한 속도로 압출기를 통해 처리가능하게 하는 폴리(비닐 아세탈) 중간층 조성물을 발견하였다.

[0010] (A) 조성물의 중량을 기준으로 60 중량% 이상의 폴리(비닐 아세탈) 수지; 및

[0011] (B) 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5부 이상의 가소화제

[0012] 를 포함하는, 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg), 및 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 0.65 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는 중간층 조성물이 제공된다.

[0013] 또한, (A) 160,000 이하의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지, 및

[0014] (B) 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5부 이상의 가소화제

[0015] 를 포함하는, 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 중간층 조성물이 제공된다.

[0016] 각각의 경우, 조성물은 바람직하게 일체형 중간층 시트이다.

[0017] (i) 다이, 및 배럴을 갖는 압출기를 포함하는 압출 시스템을 제공하는 단계;

[0018] (ii) 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 배럴에 공급하고, 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 포함하는 용융된 열가소성 조성물을 압출기 및 다이에 통과시켜 압출된 시트를 생성하는 단계로서, 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 용융된 열가소성 수지의 용융 흐름 지수(MFI)가 0.65 g/10분 이상인, 단계, 및

[0019] (iii) 시트를 냉각하여 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 일체형 중간층 시트를 제조하는 단계

[0020] 를 포함하는, 폴리(비닐 아세탈)을 포함하는 일체형 중간층 시트의 제조 방법이 추가로 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 상이한 유리 전이 온도(Tg) 값을 갖는 다양한 폴리(비닐 아세탈) 수지에 대한 탄성률에 의해 결정된 강성을 보여주는 그래프이다.

도 2는 압출 시스템의 도해이다.

도 3은 실시예 1 내지 6의 크리프(creep) 저항성의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 용어 "시트", "일체형 시트" 또는 "일체형 중간층"은 본 발명의 열가소성 조성물로부터 형성된 단일의 통합된

층 또는 시트이다. 일체형 중간층 또는 시트는 필요에 따라 2개 이상의 상이한 유형의 중합체의 조합을 함유할 수 있다.

[0023] (A) 조성물의 중량을 기준으로 60 중량% 이상의 폴리(비닐 아세탈) 수지; 및

[0024] (B) 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5부 이상의 가소화제

[0025] 를 포함하는, 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg), 및 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 0.65 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는 중간층 조성물이 제공된다.

[0026] 또한, (A) 160,000 이하의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지, 및

[0027] (B) 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5부 이상의 가소화제

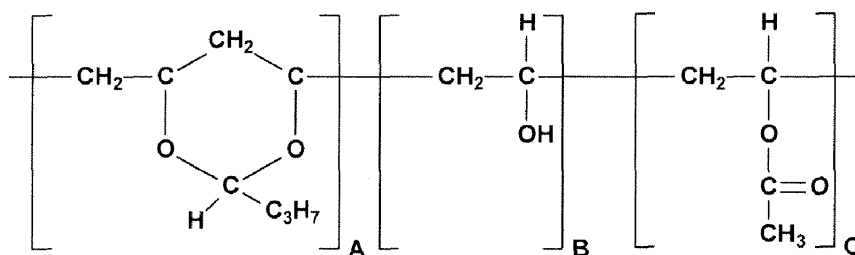
[0028] 를 포함하는, 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 중간층 조성물이 제공된다.

[0029] 조성물은 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 포함한다. 각각은 하기에 보다 상세히 기재될 것이다.

[0030] 폴리(비닐 아세탈) 수지는 열가소성 수지이다. 이의 제조 방법은 제한되지 않는다. 수성 또는 용매 아세탈화 공정에 의해, 예컨대 산 촉매의 존재하에 폴리(비닐 알코올)(PVOH)을 알데하이드, 예컨대 부티르알데하이드와 반응시킨 후에, 분리, 안정화 및 수지의 건조를 수행하여 제조될 수 있다. 이러한 아세탈화 공정은 예를 들어 미국 특허 제2,282,057호 및 제2,282,026호, 및 문헌[Vinyl Acetal Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, Volume 8, pages 381-399 (2003)]에 개시되어 있고, 이의 전체 개시 내용은 본원에 참고로 포함된다.

[0031] 폴리(비닐 아세탈) 수지는 전형적으로 잔여 하이드록시 함량, 에스터 함량 및 아세탈 함량을 갖는다. 본원에 사용된 바와 같이, 잔여 하이드록시 함량(PVOH로서 계산됨)은 중합체 쇄에 남아 있는 하이드록시 기를 갖는 잔기의 중량%를 의미한다. 예를 들어, 폴리(비닐 아세탈)은 폴리(비닐 아세테이트)를 PVOH로 가수분해한 후에, PVOH를 알데하이드, 예컨대 부티르알데하이드, 프로피온알데하이드 등, 바람직하게 부티르알데하이드와 반응시켜 비닐 부티랄 반복 단위를 갖는 중합체를 제조함으로써 제조될 수 있다. 폴리(비닐 아세테이트)의 가수분해 공정에서, 전형적으로 모든 아세테이트 측기가 하이드록시 기로 전환되는 것은 아니다. 또한, 부티르알데하이드와의 반응은 전형적으로 PVOH 상의 모든 하이드록시 기의 아세탈 기로의 전환을 야기하지 않을 것이다. 결과적으로, 임의의 완성된 폴리(비닐 부티랄)(PVB)에서, 전형적으로 에스터 기, 예컨대 아세테이트 기(비닐 아세테이트 기로서) 및 중합체 쇄 상의 측기로서 잔여 하이드록시 기(비닐 하이드록시 기로서) 및 아세탈(예를 들어 부티랄) 기(비닐 아세탈 기로서)가 존재할 것이다. 본원에 사용된 바와 같이, 잔여 하이드록시 함량은 ASTM 1396에 따라 중량%로서 측정된다.

[0032] 폴리비닐 부티랄 구조의 예는 어떻게 중량%가 관련된 펜던트 기가 결합된 잔기 단위를 기준으로 하는지를 추가로 설명하는 데 사용된다:



[0033]

[0034] 상기 폴리비닐 부티랄 구조를 보면, 부티랄 또는 아세탈 함량은 중합체 내 단위 A의 중량%를 기반으로 하고, OH 함량은 중합체 내 단위 B의 중량%를 기반으로 하고(폴리비닐 OH 잔기 또는 PVOH), 아세테이트 또는 에스터 함량은 중합체 내 단위 C의 중량%를 기반으로 한다.

[0035] 특히, 주어진 유형의 가소화제의 경우, 중합체 내 가소화제의 양립성은 중합체의 하이드록시 함량에 의해 주로 결정된다. 보다 큰 잔여 하이드록시 함량을 갖는 중합체는 전형적으로 중합체 쇄 상에 존재하는 보다 소수의 친수성 기와 보다 양립가능한 가소화제의 소수성 때문에 전형적으로 감소된 가소화제 양립성 또는 능력과 관련된다. 반대로, 보다 낮은 잔여 하이드록시 함량을 갖는 중합체는 전형적으로 증가된 가소화제 양립성 또는 능력을 야기할 것이다. 일반적으로, 중합체의 잔여 하이드록시 함량과 가소화제 양립성/능력 사이의 이러한 관계

는 중합체 수지에 적절한 양의 가소화제의 첨가를 허용하고 다중 중간층 사이의 가소화제 함량 차이를 안정하게 유지하도록 조작되고 활용될 수 있다.

[0036] 조성물을 제조하는 데 사용된 폴리(비닐 아세탈) 수지의 하이드록시 기 함량은 특별히 제한되지 않으나, 적합한 양은 약 6 이상, 약 8 이상, 약 10 이상, 약 11 이상, 약 12 이상, 약 13 이상, 약 14 이상, 약 15 이상, 약 16 이상, 또는 약 17 이상, 및 각각의 경우 약 35 중량% 이하의 PVOH이다. 예를 들어, PVOH로서 계산된 적합한 중량% 하이드록시 기 범위는 약 6 내지 35, 또는 6 내지 30, 또는 6 내지 25, 또는 6 내지 23, 또는 6 내지 20, 또는 6 내지 18, 또는 6 내지 17, 또는 6 내지 16, 또는 6 내지 15, 또는 7 내지 35, 또는 7 내지 30, 또는 7 내지 25, 또는 7 내지 23, 또는 7 내지 20, 또는 7 내지 18, 또는 7 내지 17, 또는 7 내지 16, 또는 7 내지 15, 또는 8 내지 35, 또는 8 내지 30, 또는 8 내지 25, 또는 8 내지 23, 또는 8 내지 20, 또는 8 내지 18, 또는 8 내지 17, 또는 8 내지 16, 또는 8 내지 15, 또는 9 내지 35, 또는 9 내지 30, 또는 9 내지 25, 또는 9 내지 23, 또는 9 내지 20, 또는 9 내지 18, 또는 9 내지 17, 또는 9 내지 16, 또는 9 내지 15, 또는 10 내지 35, 또는 10 내지 30, 또는 10 내지 25, 또는 10 내지 23, 또는 10 내지 20, 또는 10 내지 18, 또는 10 내지 17, 또는 10 내지 16, 또는 10 내지 15, 또는 11 내지 35, 또는 11 내지 30, 또는 11 내지 25, 또는 11 내지 23, 또는 11 내지 20, 또는 11 내지 18, 또는 11 내지 17, 또는 11 내지 16, 또는 11 내지 15, 또는 12 내지 35, 또는 12 내지 30, 또는 12 내지 25, 또는 12 내지 23, 또는 12 내지 20, 또는 12 내지 18, 또는 12 내지 17, 또는 12 내지 16, 또는 12 내지 15, 또는 13 내지 35, 또는 13 내지 30, 또는 13 내지 25, 또는 13 내지 23, 또는 13 내지 20, 또는 13 내지 18, 또는 13 내지 17, 또는 13 내지 16, 또는 13 내지 15, 또는 14 내지 35, 또는 14 내지 30, 또는 14 내지 25, 또는 14 내지 23, 또는 14 내지 20, 또는 14 내지 18, 또는 14 내지 17, 또는 14 내지 16, 또는 14 내지 15, 또는 15 내지 35, 또는 15 내지 30, 또는 15 내지 25, 또는 15 내지 23, 또는 15 내지 20, 또는 15 내지 18, 또는 15 내지 17, 또는 15 내지 16, 또는 16 내지 35, 또는 16 내지 30, 또는 16 내지 25, 또는 16 내지 23, 또는 16 내지 20, 또는 16 내지 18, 또는 16 내지 17, 또는 17 내지 35, 또는 17 내지 30, 또는 17 내지 25, 또는 17 내지 23, 또는 17 내지 20, 또는 17 내지 18을 포함한다. 필요에 따라, 선택된 하이드록시 가는 범위의 하한에 있을 수 있다. 일반적으로, 보다 낮은 하이드록시 가를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 중합체는 보다 많은 가소화제를 흡수하고 이를 보다 효과적으로 흡수하는 능력을 갖는다.

[0037] 또한, 일체형 중간층 조성물 또는 시트를 제조하는 데 사용된 폴리(비닐 아세탈) 수지는 폴리비닐 에스테르로서 계산된 20 중량% 이하, 17 중량% 이하, 또는 15 중량% 이하의 잔여 에스테르 기(13 중량% 이하, 11 중량% 이하, 9 중량% 이하, 7 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하의 잔여 에스테르 기 포함), 예를 들어, 아세테이트, 및 나머지만 부수적 양의 아세탈, 바람직하게 부티르알데하이드 아세탈(그러나 임의적으로 다른 아세탈 기 포함), 예를 들어 2-에틸 헥산알 기를 포함할 수 있다(예를 들어 미국 특허 제5,137,954호 참조, 이의 전체 개시 내용은 본원에 참고로 포함된다). 잔여 에스테르 기의 적합한 중량% 범위는 0 내지 20, 또는 0 내지 17, 또는 0 내지 15, 또는 0 내지 13, 또는 0 내지 11, 또는 0 내지 9, 또는 0 내지 7, 또는 0 내지 5, 또는 0 내지 4, 또는 0 내지 20, 또는 0 내지 17, 또는 0 내지 15, 또는 0 내지 13, 또는 0 내지 11, 또는 0 내지 9, 또는 0 내지 7, 또는 0 내지 5, 또는 0 내지 4, 또는 1 내지 20, 또는 1 내지 17, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 13, 또는 1 내지 11, 또는 1 내지 9, 또는 1 내지 7, 또는 1 내지 5, 또는 1 내지 4, 또는 1 내지 20, 또는 1 내지 17, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 13, 또는 1 내지 11, 또는 1 내지 9, 또는 1 내지 7, 또는 1 내지 5, 또는 1 내지 4, 또는 2 내지 20, 또는 2 내지 17, 또는 2 내지 15, 또는 2 내지 13, 또는 2 내지 11, 또는 2 내지 9, 또는 2 내지 7, 또는 2 내지 5, 또는 2 내지 4, 또는 3 내지 20, 또는 3 내지 17, 또는 3 내지 15, 또는 3 내지 13, 또는 3 내지 11, 또는 3 내지 9, 또는 3 내지 7, 또는 3 내지 5, 또는 3 내지 4, 또는 3 내지 20, 또는 3 내지 17, 또는 3 내지 15, 또는 3 내지 13, 또는 3 내지 11, 또는 3 내지 9, 또는 3 내지 7, 또는 3 내지 5, 또는 3 내지 4, 또는 4 내지 20, 또는 4 내지 17, 또는 4 내지 15, 또는 4 내지 13, 또는 4 내지 11, 또는 4 내지 9, 또는 4 내지 7, 또는 4 내지 5, 또는 6 내지 20, 또는 6 내지 17, 또는 6 내지 15, 또는 6 내지 13, 또는 6 내지 11, 또는 6 내지 9를 포함한다. 잔여 하이드록시 기 측정과 마찬가지로, 잔여 에스테르 기(예를 들어 아세테이트)의 중량%는 펜던트 아세테이트 기를 포함하는 아세테이트가 연결된 중합체 주쇄 내 잔기를 기반으로 한다.

[0038] 또한, 본 발명에 사용된 폴리(비닐 아세탈) 수지는 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 및 각각의 경우 94 중량% 이하의 아세탈 함량을 가질 수 있다. 적합한 범위는 50 내지 94, 또는 50 내지 93, 또는 50 내지 92, 또는 50 내지 91, 또는 50 내지 90, 또는 50 내지 89, 또는 50 내지 88, 또는 50 내지 86, 또는 50 내지 85, 또는 55 내지 94, 또는 55 내지 93, 또는 55 내지 92, 또는 55 내지 91, 또는 55 내지 90, 또는 55 내지 89, 또는 55 내지 88, 또는 55 내지 86, 또는 55 내지 85, 또는 60 내지 94, 또는 60 내지 93, 또는 60 내지 92, 또는 60 내지 91, 또는 60 내지 90, 또는 60 내지 89, 또는 60 내지 88, 또는 60 내지 86, 또는 60 내지 85, 또는 65

내지 94, 또는 65 내지 93, 또는 65 내지 92, 또는 65 내지 91, 또는 65 내지 90, 또는 65 내지 89, 또는 65 내지 88, 또는 65 내지 86, 또는 65 내지 85, 또는 70 내지 94, 또는 70 내지 93, 또는 70 내지 92, 또는 70 내지 91, 또는 70 내지 90, 또는 70 내지 89, 또는 70 내지 88, 또는 70 내지 86, 또는 70 내지 85, 또는 75 내지 94, 또는 75 내지 93, 또는 75 내지 92, 또는 75 내지 91, 또는 75 내지 90, 또는 75 내지 89, 또는 75 내지 88, 또는 75 내지 86, 또는 75 내지 85, 80 내지 94, 또는 80 내지 93, 또는 80 내지 92, 또는 80 내지 91, 또는 80 내지 90, 또는 89 내지 89, 또는 80 내지 88, 또는 80 내지 86, 또는 80 내지 85, 85 내지 94, 또는 85 내지 93, 또는 85 내지 92, 또는 85 내지 91, 또는 85 내지 90, 또는 85 내지 89, 또는 85 내지 88, 또는 85 내지 86, 또는 90 내지 94, 또는 90 내지 93, 또는 90 내지 92를 포함한다.

[0039] OH, 에스터 및 아세탈 범위의 조합은 특별히 제한되지 않는다. 범위 조합 중 일부가 하기 표 1의 확인란에 해당하는 조합이 될 수 있다.

[0040] [표 1]

OH 중량%	에스터 중량%													
	0- 20	1- 20	2- 17	2- 15	2- 13	2-8	2-6	3- 20	3- 15	3-11	3-9	4- 20	4- 17	4- 15
6-25	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
7-25	X	X		X		X	X				X	X	X	X
8-25	X	X		X							X		X	X
9-25	X	X		X										
10-25	X	X		X										
6-23		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8-23		X		X							x		X	X
9-23		X		X										
6-20		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8-20		X		X							x		X	X
9-20		X		X										
10-20		X		X										
6-18		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
9-18		X		X										
10-18		X		X										
6-15		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8-15		X		X							X		X	X
10-15		X		X										
아세탈 중량%	50- 94	65- 89	70- 92	70- 88	90- 92	70- 91	75- 91	65- 91	70- 91	75- 91	65- 89	75- 89	70- 88	75- 88

[0041]

[0042] 아세탈 기는 비닐 프로핀알 기, 비닐 부티랄 기 등일 수 있고, 바람직하게 비닐 부티랄 기이다.

[0043] 전형적 산업용 폴리(비닐 아세탈) 일체형 중간층을 위한 종래의 폴리(비닐 아세탈) 수지는 코츠(Cotts) 및 쿠아노(Ouano)의 저각 레이저 광 산란(SEC/LALLS) 방법을 사용하여 테트라-하이드로퓨란 중에서 크기 배제 크로마토 그래피에 의해 측정시 약 180,000 달톤 초과, 바람직하게 약 185,000 내지 약 250,000 달톤의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는다. 그러나, 160,000 이하, 155,000 이하, 150,000 이하, 145,000 이하, 140,000 이하, 135,000 이하, 130,000 이하, 125,000 이하, 120,000 이하, 115,000 이하, 110,000 이하, 105,000 이하, 100,000 이하, 95,000 이하, 90,000 이하, 85,000 이하, 80,000 이하, 및 각각의 경우, 45,000 이상 또는 50,000 이상의 M_w 를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지를 사용하는 것이 유익함을 밝혀졌다. 용어 "분자량"은 중량 평균 분자량(M_w)을 의미한다. 본원에 제시된 분자량의 결정 방법은 이동상(0.8 mL/분)으로서 헥사플루오르이소프로판올을 사용함을 포함한다. 약 20 mg의 수지를 25 mL 플라스크 내에서 칭량하고 10 mL의 이동상을 첨가하여 각각의 샘플을 제조한다. 이어서, 중합체가 완전히 용해될 때까지 플라스크를 자동 진탕 장치에 둔다. 분석을 비스코텍

(Viscotek) GPCmax(오토샘플러, 펌프 및 탈기기), 비스코텍 트리플 디텍터 TDA302(RALL/LALLS, 점도계 및 DRI 조합) 및 컬럼 오븐을 포함하는 3-검출기 시스템(멜번 인스트루먼츠(Malvern Instruments, 영국 멜번 소재)로부터 상업적으로 입수가가능)을 사용하여 수행한다. 분리를 45℃에서 유지된 유형 I-MB를 포함하는 3개의 비스코텍 혼합된 베드 컬럼(하나는 저 범위 분자량이고 둘은 고 범위 분자량)에 의해 수행한다. 설정된 완전한 검출기를 93.458의 보고된 분자량, 0.615의 고유 점도 및 0.1875의 차분 굴절률(dn/dc) 값을 사용하여 좁은 폴리(메틸 메타크릴레이트) 표준(비스코텍으로부터 상업적으로 입수가가능)을 사용하여 보정한다. 이동상의 굴절률은 1.2649 이고, 0.189의 dn/dc 값을 PVB에 대하여 사용하였다. 비스코텍 옴니섹(Omnisec) 4.7.0 소프트웨어(멜번 인스트루먼츠로부터 상업적으로 입수가가능)를 데이터 계산에 사용한다.

[0044] 본 발명에 사용될 수 있는 보다 낮은 분자량의 폴리(비닐 아세탈) 수지는 동등하거나 보다 낮은 압출 압력을 유지하면서 가소화제의 양을 감소시킬 수 있다(이는 폴리(비닐 아세탈) 수지의 Tg를 증가시킬 것이다). 사용되는 가소화제의 양을 줄임으로써, E'(저장) 탄성률도 증가할 수 있다. 종래의 분자량의 폴리(비닐 아세탈) 수지의 Tg를 증가시키기 위해 단지 가소화제의 양을 줄이는 것은 수지의 처리를 매우 어렵게 만든다. 동등한 가소화제 적재량에서 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량과 Tg 사이에 반드시 상관관계가 있을 필요는 없지만, 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량의 감소 및 가소화제의 양의 감소는 증가된 E' 탄성률을 제공하면서 고 Tg 값을 갖는 열 가소성 수지가 적절하게 처리되는 것을 가능하게 함이 밝혀졌다. 따라서, 고 Tg 적용을 위해 보다 낮은 분자량의 폴리(비닐 아세탈) 수지를 사용하는 것이 바람직함이 밝혀졌다.

[0045] 적합한 M_w 범위의 예는 45,000 내지 160,000, 또는 45,000 내지 155,000, 또는 45,000 내지 150,000, 또는 45,000 내지 145,000, 또는 45,000 내지 140,000, 또는 45,000 내지 135,000, 또는 45,000 내지 130,000, 또는 45,000 내지 125,000, 또는 45,000 내지 120,000, 또는 45,000 내지 115,000, 또는 45,000 내지 110,000, 또는 45,000 내지 105,000, 또는 45,000 내지 100,000, 또는 45,000 내지 95,000, 또는 45,000 내지 90,000, 50,000 내지 160,000, 또는 50,000 내지 155,000, 또는 50,000 내지 150,000, 또는 50,000 내지 145,000, 또는 50,000 내지 140,000, 또는 50,000 내지 135,000, 또는 50,000 내지 130,000, 또는 50,000 내지 125,000, 또는 50,000 내지 120,000, 또는 50,000 내지 115,000, 또는 50,000 내지 110,000, 또는 50,000 내지 105,000, 또는 50,000 내지 100,000, 또는 50,000 내지 95,000, 또는 50,000 내지 90,000, 또는 60,000 내지 160,000, 또는 60,000 내지 155,000, 또는 60,000 내지 150,000, 또는 60,000 내지 145,000, 또는 60,000 내지 140,000, 또는 60,000 내지 135,000, 또는 60,000 내지 130,000, 또는 60,000 내지 125,000, 또는 60,000 내지 120,000, 또는 60,000 내지 115,000, 또는 60,000 내지 110,000, 또는 60,000 내지 105,000, 또는 60,000 내지 100,000, 또는 60,000 내지 95,000, 또는 60,000 내지 90,000, 70,000 내지 160,000, 또는 70,000 내지 155,000, 또는 70,000 내지 150,000, 또는 70,000 내지 145,000, 또는 70,000 내지 140,000, 또는 70,000 내지 135,000, 또는 70,000 내지 130,000, 또는 70,000 내지 125,000, 또는 70,000 내지 120,000, 또는 70,000 내지 115,000, 또는 70,000 내지 110,000, 또는 70,000 내지 105,000, 또는 70,000 내지 100,000, 또는 70,000 내지 95,000, 또는 70,000 내지 90,000, 80,000 내지 160,000, 또는 80,000 내지 155,000, 또는 80,000 내지 150,000, 또는 80,000 내지 145,000, 또는 80,000 내지 140,000, 또는 80,000 내지 135,000, 또는 80,000 내지 130,000, 또는 80,000 내지 125,000, 또는 80,000 내지 120,000, 또는 80,000 내지 115,000, 또는 80,000 내지 110,000, 또는 80,000 내지 105,000, 또는 80,000 내지 100,000, 또는 80,000 내지 95,000, 또는 80,000 내지 90,000, 90,000 내지 160,000, 또는 90,000 내지 155,000, 또는 90,000 내지 150,000, 또는 90,000 내지 145,000, 또는 90,000 내지 140,000, 또는 90,000 내지 135,000, 또는 90,000 내지 130,000, 또는 90,000 내지 125,000, 또는 90,000 내지 120,000, 또는 90,000 내지 115,000, 또는 90,000 내지 110,000, 또는 90,000 내지 105,000, 또는 90,000 내지 100,000, 또는 100,000 내지 160,000, 또는 100,000 내지 155,000, 또는 100,000 내지 150,000, 또는 100,000 내지 145,000, 또는 100,000 내지 140,000, 또는 100,000 내지 135,000, 또는 105,000 내지 160,000, 또는 105,000 내지 155,000, 또는 105,000 내지 150,000, 또는 105,000 내지 105,000, 또는 105,000 내지 140,000, 또는 105,000 내지 135,000, 또는 105,000 내지 130,000, 110,000 내지 160,000, 또는 110,000 내지 155,000, 또는 110,000 내지 150,000, 또는 110,000 내지 145,000, 또는 110,000 내지 140,000, 또는 110,000 내지 135,000, 또는 110,000 내지 130,000을 포함한다.

[0046] 본 발명의 조성물은 우세하게 폴리(비닐 아세탈) 유형의 조성물이다. 이에 관련하여, 본 발명의 조성물은 폴리(비닐 아세탈)을 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상, 및 각각의 경우 98 중량% 이하의 양으로 함유한다. 각각의 경우, 폴리(비닐 아세탈) 수지는 바람직하게 폴리비닐 부티랄 수지이다.

[0047] 또한, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 가소화제를 함유한다. 가소화제는 이들 스스로를 중합체 쇄에 끼워 넣

고, 이들을 떼어 놓아("자유 부피" 증가) 중합체 수지의 유리 전이 온도(Tg)를 현저하게 감소시키고(전형적으로 0.5 내지 4℃/phr) 물질을 보다 부드럽고 보다 유동성 있도록 만듦으로써 작용한다. 이와 관련하여, 중간층 내 가소화제의 양은 조정되어 유리 전이 온도 값에 영향을 미칠 수 있다. 유리 전이 온도는 중간층의 유리 상태로 부터 탄성 상태로 전이를 표시하는 온도이다. 일반적으로, 가소화제 적재량이 많을수록 보다 낮은 Tg를 야기할 것이다. 종래의 이전에 활용된 일체형 중간층은 일반적으로 약 0℃(음향(노이즈 감소) 중간층의 경우) 내지 46℃ 이하(허리케인, 구조적 및 항공기 중간층 적용의 경우) 범위의 Tg를 갖되, Tg 범위의 상한에서 처리가 어렵다. 또한, 중간층의 유리 전이 온도는 중간층의 강도와 관계가 있다: 유리 전이 온도가 높을수록 중간층이 보다 단단하다. 일반적으로, 30℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖는 중간층은 적층된 유리 내구성 및 비틀림 강성을 증가시킨다. 반면에, 보다 부드러운 중간층(일반적으로 30℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중간층을 특징으로 함)은 소리 감쇠 효과(즉, 음향 특징)에 기여한다.

[0048] 본 발명의 중간층은 유리하게 46℃ 이상, 46.5℃ 이상, 47℃ 이상, 50.0℃ 이상, 51℃ 이상, 52℃ 이상, 53℃, 54℃ 이상, 55℃ 이상, 56℃ 이상, 57℃ 이상, 58℃ 이상, 59℃ 이상 또는 60℃ 이상의 Tg를 갖는다. 상한은 특별히 제한되지 않는다. 이는 80℃ 이하, 75℃ 이하, 70℃ 이하 또는 65℃ 이하일 수 있다. 적합한 범위는 46 내지 80℃, 또는 46 내지 78℃, 또는 46 내지 75℃, 또는 46 내지 73℃, 또는 46 내지 70℃, 또는 46 내지 68℃, 또는 46 내지 65℃, 또는 46 내지 63℃, 또는 46.5 내지 80℃, 또는 46.5 내지 78℃, 또는 46.5 내지 75℃, 또는 46.5 내지 73℃, 또는 46.5 내지 70℃, 또는 46.5 내지 68℃, 또는 46.5 내지 65℃, 또는 46.5 내지 63℃, 또는 47 내지 80℃, 또는 47 내지 78℃, 또는 47 내지 75℃, 또는 47 내지 73℃, 또는 47 내지 70℃, 또는 47 내지 68℃, 또는 47 내지 65℃, 또는 47 내지 63℃, 또는 50 내지 80℃, 또는 50 내지 78℃, 또는 50 내지 75℃, 또는 50 내지 73℃, 또는 50 내지 70℃, 또는 50 내지 68℃, 또는 50 내지 65℃, 또는 50 내지 63℃, 51 내지 80℃, 또는 51 내지 78℃, 또는 51 내지 75℃, 또는 51 내지 73℃, 또는 51 내지 70℃, 또는 51 내지 68℃, 또는 51 내지 65℃, 또는 51 내지 63℃, 53 내지 80℃, 또는 53 내지 78℃, 또는 53 내지 75℃, 또는 53 내지 73℃, 또는 53 내지 70℃, 또는 53 내지 68℃, 또는 53 내지 65℃, 또는 53 내지 63℃, 55 내지 80℃, 또는 55 내지 78℃, 또는 55 내지 75℃, 또는 55 내지 73℃, 또는 55 내지 70℃, 또는 55 내지 68℃, 또는 55 내지 65℃, 또는 55 내지 63℃, 57 내지 80℃, 또는 57 내지 78℃, 또는 57 내지 75℃, 또는 57 내지 73℃, 또는 57 내지 70℃, 또는 57 내지 68℃, 또는 57 내지 65℃, 또는 57 내지 63℃를 포함한다.

[0049] 유리 전이 온도(Tg)는 하기 절차를 사용하여 유량계 동적 분석에 의해 결정된다. 폴리(비닐 아세탈) 시트를 25 mm 직경의 샘플 디스크로 성형된다. 폴리(비닐 아세탈) 샘플 디스크는 유량계 동적 분광계 II의 2개의 25 mm 직경의 평행한 플레이트 시험 픽스처(fixture) 사이에 둔다. 폴리(비닐 아세탈) 샘플의 온도를 2℃/분의 속도로 -20℃에서 70℃로 증가시키면서 폴리(비닐 아세탈) 샘플 디스크를 1 Hz의 발진 주파에서 전단 모드로 시험한다. 온도에 따라 플롯팅한 tan델타(감쇠)의 최대 값의 위치는 Tg를 결정하는 데 사용된다. 경험에 의하면 방법이 +/-1℃ 이내에 재현가능하다.

[0050] 본원에 사용된 바와 같이, 가소화제, 또는 중간층 내 임의의 다른 성분의 양은 중량 당 중량을 기반으로 100부의 수지 당 부(phr)로 측정될 수 있다. 예를 들어, 30 g의 가소화제가 100 g의 중합체 수지에 첨가되는 경우, 생성된 가소화된 중합체의 가소화제 함량은 30 phr이다. 본원에 사용된 바와 같이, 중간층의 가소화제 함량이 제시되는 경우, 가소화제 함량은 중간층을 제조하는 데 사용되었던 용융물 내 가소화제의 phr과 관련하여 결정된다.

[0051] 중간층은 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지당 5부 이상, 8부 이상, 10부 이상, 13부 이상, 15부 이상, 17부 이상, 20부 이상, 및 28부 이하, 25부 이하, 23부 이하, 20부 이하, 18부 이하, 17부 이하, 15부 이하, 13부 이하, 10부 이하, 9부 이하, 8부 이하, 7부 이하의 가소화제를 포함한다(phr). phr 단위의 층 내 가소화제의 적합한 범위는 5 내지 28, 또는 5 내지 25, 또는 5 내지 23, 또는 5 내지 20, 또는 5 내지 20 미만, 또는 5 내지 19, 또는 5 내지 18, 또는 5 내지 17, 또는 5 내지 15, 또는 5 내지 13, 또는 5 내지 10, 또는 5 내지 9, 또는 5 내지 8, 또는 5 내지 7, 8 내지 28, 또는 8 내지 25, 또는 8 내지 23, 또는 8 내지 20, 또는 8 내지 20 미만, 또는 8 내지 19, 또는 8 내지 18, 또는 8 내지 17, 또는 8 내지 15, 또는 8 내지 13, 또는 8 내지 10, 또는 10 내지 28, 또는 10 내지 25, 또는 10 내지 23, 또는 10 내지 20, 또는 10 내지 20 미만, 또는 10 내지 19, 또는 10 내지 18, 또는 10 내지 17, 또는 10 내지 15, 또는 10 내지 13, 또는 13 내지 28, 또는 13 내지 25, 또는 13 내지 23, 또는 13 내지 20, 또는 13 내지 20 미만, 또는 13 내지 19, 또는 13 내지 18, 또는 13 내지 17, 또는 13 내지 15, 또는 15 내지 28, 또는 15 내지 25, 또는 15 내지 23, 또는 15 내지 20, 또는 15 내지 20 미만, 또는 15 내지 19, 또는 15 내지 18, 또는 15 내지 17, 또는 17 내지 28, 또는 17 내지 25, 또는 17 내지 23, 또는 17 내지 20, 또는 17 내지 20 미만, 또는 17 내지 19, 또는 17 내지 18, 20 내지 28, 또는

20 내지 25, 또는 20 내지 23, 또는 23 내지 28, 또는 23 내지 25를 포함한다.

[0052] 본 발명의 조성물에 존재하는 가소화제의 양의 감소는 Tg 및 강도의 증가에 기여하기 때문에, 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 각각의 경우 20부 이하, 20부 미만, 19부 이하 또는 18부 이하, 및 5부 이상 또는 8부 이상의 가소화제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 가소화제의 양은 바람직하게 각각의 경우 100부의 폴리(비닐 아세탈) 수지 당 5 내지 20, 또는 5 내지 20 미만, 또는 5 내지 19, 또는 5 내지 18, 또는 5 내지 17, 또는 5 내지 16, 또는 5 내지 15, 또는 8 내지 20, 또는 8 내지 20 미만, 또는 8 내지 19, 또는 8 내지 18, 또는 8 내지 17, 또는 8 내지 16, 또는 8 내지 15, 또는 10 내지 20, 또는 10 내지 20 미만, 또는 10 내지 19, 또는 10 내지 18, 또는 10 내지 17, 또는 10 내지 16, 또는 10 내지 15부이다. 20 phr 미만의 상한의 임의의 범위가 특히 바람직하며, 이는 이러한 양이 중간층의 Tg를 향상시키는 경향이 있기 때문이다.

[0053] 가소화제의 양의 조정은 보다 낮은 분자량을 갖는 중합체의 사용에 의해 가능할 수 있고, 감소된 양의 가소화제는 보다 높은 Tg의 중간층 시트의 제조를 가능하게 하는 반면에, 보다 낮은 분자량의 폴리(비닐 아세탈) 수지는 허용가능한 속도로 시트의 제조를 가능하게 한다. 가소화제의 분자량 및 양의 선택 사이의 조정은 다양한 특성을 활용할 수 있게 하고 큰 프로세싱 및 어플리케이션 윈도우를 가능하게 한다. 예를 들어, 특정 적용이 높은 Tg를 요구하지 않는 경우, 본 발명은 가소화제의 양을 증가시켜 중합체의 유동성의 추가적 개선을 가능하게 하고 46℃ 이상의 조성물의 Tg를 유지하면서 압출기의 생산량(능력)을 증가시킨다. 대안적으로, 유동성이 증가함에 따라, 압출 온도가 감소하면서 압출기의 능력 또는 생산량이 일정하게 유지될 수 있어 에너지 비용이 절감된다. 압출 온도는 다이 헤드의 유입구의 중합체의 온도이다. 이들 목적들 중 어느 것도 중요하지 않고, 중간층의 Tg의 최대화가 바람직한 경우, 상기에 언급된 바와 같이, 가소화제의 양은, 240℃ 이하, 심지어 235℃ 이하, 또는 심지어 230℃ 이하의 압출 온도에서 적절한 중합체 유동성을 유지하면서, 보다 낮은 분자량의 중합체를 사용하여 가능해지는 범위의 하한으로 감소될 수 있다. 240℃ 이하로 압출 온도를 유지함으로써, 바람직하지 않은 분해 부산물의 형성을 최소화한다.

[0054] 사용된 가소화제의 유형은 특별히 제한되지 않는다. 가소화제는 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하, 15개 이하, 12개 이하, 10개 이하의 탄소 원자, 및 각각의 경우 6개 이상의 탄소 원자의 탄화수소 부분을 갖는 화합물일 수 있다. 이들 중간층에 사용하기 위해 적합한 종래의 가소화제는 특히 다가산 또는 다가알코올의 에스터를 포함한다. 적합한 가소화제는 예를 들어 트라이에틸렌 글리콜 다이-(2-에틸헥사노에이트)(3GEH), 트라이에틸렌 글리콜 다이-(2-에틸부티레이트), 트라이에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 다이헥실 아디페이트, 다이옥틸 아디페이트, 헥실 사이클로헥실아디페이트, 다이이소노닐 아디페이트, 헵틸노닐 아디페이트, 다이부틸 세바케이트, 부틸 리시놀레에이트, 피마자 오일, 다이부톡시 에틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이부틸 프탈레이트, 트라이옥틸 포스페이트, 코코넛 오일 지방산의 트라이에틸 글리콜 에스터, 폴리에틸렌 옥사이드 로진 유도체의 페닐 에터, 오일 개질된 세바시산 알키드 수지, 트라이크레실 포스페이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 가소화제는 3GEH이다.

[0055] 고 굴절률 가소화제가 단독으로 또는 다른 가소화제와 조합으로 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 고 굴절률 가소화제의 예는 비제한적으로 특히 다가산 또는 다가알코올의 에스터, 폴리아디페이트, 에폭사이드, 프탈레이트, 테레프탈레이트, 벤조에이트, 톨루에이트, 멜리테이트 및 다른 특수 가소화제를 포함한다. 고 굴절률 가소화제의 예는 비제한적으로 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 2-에틸헥실 벤조에이트, 다이에틸렌 글리콜 벤조에이트, 프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올 다이벤조에이트, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올 벤조에이트 이소부티레이트, 1,3-부탄다이올 다이벤조에이트, 다이에틸렌 글리콜 다이-o-톨루에이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이-o-톨루에이트, 다이프로필렌 글리콜 다이-o-톨루에이트, 1,2-옥틸 다이벤조에이트, 트라이-2-에틸헥실 트라이멜리테이트, 다이-2-에틸헥실 테레프탈레이트, 비스-페놀 A 비스(2-에틸헥사노에이트), 에폭시화된 노닐페놀 및 이들의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직한 고 굴절률 가소화제의 예는 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트 및 트라이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트이다.

[0056] 가소화제의 사용뿐만 아니라, 다양한 접착력 조절제(ACA)가 폴리(비닐 아세탈) 수지와 함께 본 발명의 시트에 사용된다. 일체형 중간층 제형 내 ACA는 유리에 대한 시트의 접착력을 조절하여 유리 적층물의 충격에 대한 에너지 흡수를 제공한다. 본 발명의 중간층의 다양한 실시양태에서, 중간층은 100부의 수지 당 약 0.003 내지 약 0.15부의 ACA; 100부의 수지 당 약 0.01 내지 약 0.10부의 ACA; 또는 100부의 수지 당 약 0.01 내지 약 0.04부의 ACA를 포함할 수 있다. 이러한 ACA는 비제한적으로 미국 특허 제5,728,472호(그 전체 개시 내용은 본원에 참고로 포함됨)에 개시된 ACA, 잔여 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 마그네슘 비스(2-에틸 부티레이트),

및/또는 마그네슘 비스(2-에틸헥사노에이트)를 포함한다.

[0057] 또한, 차단 방지제가 중간층의 차단 수준을 감소하기 위해 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 차단 방지제는 당분야에 공지되어 있고, 중간층의 특성에 불리하게 영향을 미치지 않는 임의의 차단 방지제가 사용될 수 있다. 시트의 광학 특성 또는 유리에 대한 시트의 접착 특성에 영향을 미치지 않으면서 중합체 시트에 자체로 성공적으로 사용될 수 있는 특히 바람직한 차단 방지제는 지방산 아마이드이다(예를 들어 US 6,825,255 참조, 이의 전체 개시 내용은 본원에 참고로 포함됨).

[0058] 다른 첨가제가 최종 생성물에서의 성능을 향상시키고 중간층에 특정 부가적 특성을 부과하기 본 발명의 조성물에 혼입될 수 있다. 이러한 첨가제는 비제한적으로 당업자에게 공지된 다른 첨가제 중에서 염료, 안료, 안정화제(예를 들어 자외선 안정화제), 산화 방지제, 난연제, 적외선 흡수제 또는 차단제(예를 들어 인듐 주석 산화물, 안티몬 주석 산화물, 란탄 헥사보라이드(LaB₆) 및 세슘 텅스텐 산화물), 가공 보조제, 유동 향상 첨가제, 윤활제, 충격 조절제, 핵 형성제, 열 안정화제, 자외선 흡수제, 자외선 안정화제, 분산제, 계면활성제, 킬레이트제, 커플링제, 접착제, 프라이머, 보강 첨가제 및 충전제를 포함한다.

[0059] 일체형 중간층 조성물은 190℃에서 2.16 kg의 적재량하에 0.65 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는다. 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량 및 가소화제의 양은 0.65 이상의 MFI를 제공하도록 조정될 수 있다. 이러한 MFI 수준에서, 중간층 조성물/용융된 열가소성 수지는 적절하게 유동성이고 압출 동안 상업적으로 허용가능한 생산량 내에 존재한다. 감소된 분자량의 수지를 갖는 조성물의 고 MFI는 보다 넓은 프로세싱 윈도우를 제공한다. 개선된 강도 및 Tg를 갖는 시트를 제공한다. MFI는 0.65 이상이거나, 0.70 이상, 0.80 이상, 0.90 이상, 1 이상, 1.1 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.8 이상, 2 이상, 3 이상, 5 이상, 7 이상 또는 10 이상일 수 있다(각각 g/10분으로 표현됨). 실용적 고려, 예컨대 기계적 강도의 유지를 위해 특정 상한이 존재하지 않지만, MFI는 40 이하, 30 이하, 25 이하여야 한다(각각 g/10분으로 표현됨). MFI가 너무 낮은 경우, 가공성이 상업적으로 유용한 속도에서 가공성이 너무 어려워진다. MFI가 지나치게 높은 경우, 일체형 중간층이 상업적으로 유용한 패널을 제공하지 못할 정도로 시트의 기계적 특성이 악화된다. 적합한 범위는 0.65 내지 40, 또는 0.65 내지 30, 또는 0.65 내지 25, 또는 0.7 내지 40, 또는 0.7 내지 30, 또는 0.7 내지 25, 또는 0.8 내지 40, 또는 0.8 내지 30, 또는 0.8 내지 25, 또는 0.9 내지 40, 또는 0.9 내지 30, 또는 0.9 내지 25, 또는 1 내지 40, 또는 1 내지 30, 또는 1 내지 25, 또는 1.1 내지 40, 또는 1.1 내지 30, 또는 1.1 내지 25, 또는 1.2 내지 40, 또는 1.2 내지 30, 또는 1.2 내지 25, 또는 1.4 내지 40, 또는 1.4 내지 30, 또는 1.4 내지 25, 또는 1.5 내지 40, 또는 1.5 내지 30, 또는 1.5 내지 25, 또는 1.8 내지 40, 또는 1.8 내지 30, 또는 1.8 내지 25, 또는 2 내지 40, 또는 2 내지 30, 또는 2 내지 25, 또는 3 내지 40, 또는 3 내지 30, 또는 3 내지 25, 또는 5 내지 40, 또는 5 내지 30, 또는 5 내지 25, 또는 7 내지 40, 또는 7 내지 30, 또는 7 내지 25, 또는 10 내지 40, 또는 10 내지 30, 또는 10 내지 25를 포함한다. 본 발명의 조성물의 MFI는 ASTM D1238-13, 절차 A에 따라 결정된다.

[0060] 일체형 중간층 조성물은 120 cps 이하의 용액 점도를 가질 수 있다. 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량 및 가소화제의 양은 125 cps 이하의 열가소성 조성물(수지 및 가소화제를 포함)의 용액 점도를 제공하도록 조절될 수 있다. 본원에 사용된 용액 점도는, 시트 샘플을 도가니에 밤새두어 건조시키고; 수확식[Wt. 시트 = 3.195(100+phr)/100]에 의해 시트 샘플 중량을 결정하고; 시트를 4 온스 병에 39.57 g의 메탄올과 함께 두어 용해시키고; 병을 20 +/- 0.1℃의 일정한 온도의 수욕에 1시간 동안, 1.5시간은 초과하지 않게 두고, 점도계(예를 들어 캐논(Cannon) 번호 400) 수욕에 5분 동안 두어 평형시키고, 10 ml의 용액을 피펫에 의해 점도계에 옮기고 점도계 표시 사이에 용액 유동에 대하여 시간을 측정된 후에; 시간(초)을 점도계 인자와 곱하여(캐논 번호 400의 경우 1.038) cps 단위의 점도를 결정함으로써 결정된다. 중간층 조성물 및 열가소성 조성물의 cps 단위의 적합한 용액 점도는 125 이하, 120 이하, 110 이하, 100 이하, 90 이하, 85 이하, 80 이하, 70 이하, 65 이하, 60 이하, 55 이하, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하 또는 30 이하를 포함한다. 부가적으로 또는 대안적으로, 용액 점도는 5 cps 이상 또는 10 cps 이상이다. cps 단위의 용액 점도의 적합한 범위는 5 내지 125, 또는 10 내지 125, 또는 5 내지 120, 또는 10 내지 120, 또는 5 내지 110, 또는 10 내지 110, 또는 5 내지 100, 또는 10 내지 10, 또는 5 내지 95, 또는 10 내지 95, 또는 5 내지 90, 또는 10 내지 90, 또는 5 내지 85, 또는 10 내지 85, 또는 5 내지 80, 또는 10 내지 80, 또는 5 내지 70, 또는 10 내지 70, 또는 5 내지 65, 또는 10 내지 65, 또는 5 내지 60, 또는 10 내지 60, 또는 5 내지 55, 또는 10 내지 55, 또는 5 내지 50, 또는 10 내지 50, 또는 5 내지 45, 또는 10 내지 45, 또는 5 내지 40, 또는 10 내지 40, 또는 5 내지 35, 또는 10 내지 35, 또는 5 내지 30, 또는 10 내지 30을 포함한다.

- [0061] 공-첨가제, 예컨대 차단 방지제, 착색제 및 자외선 저해제(액체, 분말 또는 펠릿 형태)가 흔히 사용되며, 압출기 장치에 도달하기 전에 열가소성 수지 또는 가소화제 내로 혼합될 수 있거나 압출기 장치 내부에서 열가소성 수지와 합해질 수 있다. 이들 첨가제는 생성된 일체형 중간층 시트의 연장에 의해 다층 유리 패널 생성물(또는 광기전 모듈)에서 중간층 시트의 특정 특성 및 이의 성능의 향상을 위해 열가소성 조성물 내로 혼입된다.
- [0062] 상기에 기재된 임의의 본 발명의 조성물은 일체형 중간층 시트를 구성할 수 있다.
- [0063] 일체형 중간층 시트는 중간층 시트 제조 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 적합한 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 일체형 중간층 시트가 딥코팅, 용액 캐스팅, 압축 성형, 사출 성형, 용융 압출, 용융 취입, 또는 당업자에게 공지된 중간층 시트의 생산 및 제조를 위한 임의의 다른 절차를 통해 형성될 수 있음이 고려된다.
- [0064] 하나의 방법에서, 일체형 중간층 시트는 임의의 종래의 시트 압출 장치에 의해 제조될 수 있다. 압출기는 싱글 또는 트윈 스크류 압출기일 수 있다. 또한,
- [0065] (i) 다이, 및 배럴을 갖는 압출기를 포함하는 압출 시스템을 제공하는 단계;
- [0066] (ii) 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 배럴에 공급하고, 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 포함하는 용융된 열가소성 조성물을 압출기 및 다이에 통과시켜 압출된 시트를 생성하는 단계로서, 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 용융된 열가소성 수지의 용융 흐름 지수(MFI)가 0.65 g/10 분 이상인, 단계, 및
- [0067] (iii) 시트를 냉각하여 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 일체형 중간층 시트를 제조하는 단계
- [0068] 를 포함하는 일체형 폴리(비닐 아세탈) 시트의 제조 방법이 제공된다.
- [0069] 본 발명의 방법 및 추가적 특징이 도 2를 참조로 추가로 설명된다.
- [0070] 도시된 바와 같이, 압출기(1), 필터(2), 다이(4), 및 필터(2)와 다이(4) 사이에 위치한 용융 펌프(3)로 이루어진 압출 시스템이 제공된다.
- [0071] 압출기 장치(1)에서, 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제를 포함하는 열가소성 조성물(10)의 입자 및 상기에 기재된 다른 첨가제는 공급 시스템(11)(예를 들어 호퍼(hopper))을 통해 압출기(1)의 배럴(12)로 공급되고 가열 열판(13)에 의해 가열되어 배럴(12)에서 용융된 열가소성 조성물을 형성하되, 이는 일반적으로 온도 및 조성이 균일하다. 일반적으로, 압출 공정에서, 열가소성 수지 및 가소화제(상기에 기재된 임의의 수지 및 가소화제 포함)는 미리 혼합되고 압출기 장치 내로 공급된다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 프리-믹스를 압출기(1) 내로 공급함(프리-믹스는 열가소성 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소화제, 및 임의적으로 다른 첨가제를 먼저 합하여 제조될 수 있음) 및 프리-믹스를 배럴(12)에 공급함을 포함할 수 있다. 이러한 방법은 싱글 스크류 압출기가 사용되는 경우 특히 유용하다. 대안적으로, 압출기의 배럴(12)에 공급된 2개 이상의 스트림(도시되지 않음)이 제공될 수 있되, 하나의 스트림은 폴리(비닐 아세탈) 열가소성 수지를 포함하고, 제2 스트림은 가소화제를 포함하며, 이들 2개의 스트림은 압출기의 배럴 내부에서 합해진다. 이러한 기술은 트윈 스크류 압출기가 사용되는 경우 특히 유용하다. 2개 이상의 스트림은 폴리(비닐 아세탈) 수지를 가소화제의 존재하에 압출기 내부에서 용융시킴으로써 압출기 내부에서 합해될 수 있다.
- [0072] 열가소성 입자는 전단력 및 열의 조합과 함께 모터(15)에 움직이는 회전 스크류(14)의 작용을 통해 배럴(12)로 내려가고 배럴(12) 내에서 열가소성 고체를 용융된 열가소성 조성물로 용융시켜 필터(2)를 통해 지나가 입자를 걸러낸다. 필터(2)를 통하는 통로는 압력 강하의 원인이고, 이를 보상하기 위해, 용융 펌프(3), 예컨대 기어 펌프가 필터(2)와 다이(4) 사이에 위치할 수 있다. 압출기 다이(4)는 최종 일체형 중간층 시트 생성물에 이의 프로필을 제공하는 열가소성 압출 공정의 부품이다. 연속적 프로필이 존재하는 한 복수의 모양이 다이에 의해 최종 일체형 중간층 시트에 부과될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 열가소성 조성물은 바람직하게 배럴(12) 내에서 240℃ 이하의 온도가 된다. 조성물이 240℃ 초과인 온도를 겪는 경우, 폴리(비닐 아세탈) 수지가 보다 높은 온도에서 분해 부산물을 형성하는 경향이 있으므로 황색의 현저한 증가의 위험성이 일반적으로 존재한다. 용융된 열가소성 중합체 조성물은 바람직하게 배럴(12) 내에서 240℃ 이하, 238℃ 이하, 235℃ 이하, 233℃ 이하, 232℃ 이하, 230℃ 이하, 228℃ 이하, 226℃ 이하, 225℃ 이하, 또는 220℃ 이하, 및 각각의 경우 150℃ 이상의 온도가 될 수 있다.
- [0074] 용융된 열가소성 조성물은 용융 펌프(3)의 유출구(16)로부터 공급되어 라인(17)을 통해 다이(4)로 공급된다. 이러한 과정에서, 열가소성 조성물은 용융 펌프의 유출구(16)와 다이(4)의 출구 사이에 압력 강하를 경험하고, 압력 강하의 규모는 압출 공정의 처리량 및 능력에 영향을 미친다. 열가소성 조성물의 유동성 증가함에 따라,

압출 장치의 처리량도 증가한다. 열가소성 조성물의 유동성은 용융 펌프와 다이의 출구 사이의 압력 강하에 의해 드러날 수 있다. 본 발명의 열가소성 조성물은 저 분자량(M_w) 폴리(비닐 아세탈) 수지의 사용에 의해, 가능한 소량의 가소화제를 사용한 경우에도 유동성이기 때문에, 고 Tg를 갖는 중간층 시트를 수득하면서 상업적으로 허용가능한 방법으로 열가소성 수지를 처리하는 것이 가능하다. 본 발명의 방법에서, 허용가능한 압출 속도에서 생성된 46℃ 이상 또는 50.0℃ 이상의 Tg를 갖는 중간층 시트를 동시에 수득하면서 용융 펌프 유출구 및 다이 출구에 걸친 적절한 압력 강하가 수득가능하다.

[0075] 압출기에서 열가소성 조성물의 유동성은 압출기 내 조건에서 고 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는 조성물로서 표현될 수 있다. 190℃에서 2.16 kg의 적재량에서 측정된 본 발명의 방법에서 열가소성 조성물의 MFI는 0.65 g/10분 이상일 수 있다.

[0076] 압출 다이가 연속적 프로필 내로 용융물을 형성한 후 상태의 일체형 중간층은 "압출된 시트"로서 지칭된다. 공정의 이러한 단계에서, 압출 다이는 특정 프로필 모양을 열가소성 조성물에 부과하여 압출된 시트를 형성한다. 압출된 시트는 전체적으로 고도로 점성이다. 압출된 시트의 적어도 부분 또는 그 전체는 다이에서 유출될 때 용융된 상태이다. 압출된 시트에서, 열가소성 조성물은 다이에서 유출될 때 시트가 일반적으로 완전하게 "굳을" 때의 온도로 냉각되지 않는다. 따라서, 압출된 시트가 압출 다이를 떠난 후에, 일반적으로 후속 단계는 중합체 용융 시트를 냉각 장치 5를 사용하여 냉각하여 46.0℃ 이상의 Tg를 갖는 일체형 중간층 시트를 제조하는 것이다. 냉각 장치는 비제한적으로 스프레이 제트, 팬, 냉각육 및 냉각롤러를 포함한다. 냉각 단계는 압출된 시트를 일반적으로 균일한 비-용융된 냉각된 온도의 일체형 중간층 시트로 굳히는 작용을 한다. 압출된 시트와 대조적으로, 이러한 일체형 중간층 시트는 용융된 상태가 아니다. 오히려, 굳은 최종 형태인 냉각된 일체형 중간층 시트 생성물이다. 중간층 시트가 냉각되고 굳은 후에, 이는 나이프 6으로 절단되고 롤러/와인딩 시스템 7을 사용하여 뽑힌다.

[0077] 일체형 중간층 시트의 두께 또는 치수는 특별하게 제한되지 않고 목적하는 적용에 좌우될 것이다. 적용이 유리 패널의 일체형 중간층 시트만 활용하는 경우 적합한 두께의 예는 5밀 이상, 10밀 이상, 15밀 이상이고, 이는 목적하는 만큼 두꺼울 수 있다. 시트의 두께는 90 밀 또는 120밀일 수 있거나 목적하는 용도에 따라 더 두꺼울 수 있다. 범위의 예는 약 5 내지 120밀(0.12 내지 3.03 mm), 15 내지 90밀(약 0.38 내지 약 2.286 mm), 약 30 내지 약 60밀(약 0.762 내지 1.52 mm) 또는 약 15 내지 약 35밀(약 0.375 내지 약 0.89 mm)을 포함한다. 다른 적용에서, 일체형 중간층 시트의 두께 또는 치수는 특정 용도에 적합하게 60밀(1.52 mm) 초과일 수 있다.

[0078] 본원에 사용된 바와 같이, 다층 패널은 단일 기관, 예컨대 유리, 아크릴 또는 폴리카보네이트, 및 그 위에 위치한 일체형 중간층 시트, 및 가장 통상적으로 일체형 중간층 위에 추가로 위치한 얇은 중합체 필름을 포함할 수 있다. 일체형 중간층 시트 및 중합체 필름의 조합은 통상적으로 당분야에서 이중층으로서 지칭된다. 이중층 구조물을 갖는 전형적 다층 패널은 (유리) // (일체형 중간층 시트) // (중합체 필름)이다. 중합체 필름은 매끈하고 얇고 강직한 기관을 제공하고, 이는 일체형 중간층 시트 단독을 사용하여 일반적으로 수득되는 것보다 양호한 광학 특징을 제공하고 성능 향상 층으로서 작용한다. 본원에 사용된 바와 같이, 중합체 필름이 폴리(비닐 아세탈) 필름이 아니고 필요한 내침투성 및 유리 유지 특성을 스스로 제공하지 않고, 오히려 성능 개선, 예컨대 적외선 흡수 특성을 제공한다는 점에서, 중합체 필름은 일체형 중간층 시트와 상이하다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 가장 통상적으로 사용되는 중합체 필름이다. 일반적으로, 중합체 필름은 중합체 시트보다 얇다. 중합체 필름은 전형적으로 약 0.001 내지 0.2 mm의 두께를 갖는다.

[0079] 또한, 다층 패널은 하기와 같은 구조물로 이중으로 조각조각 이어 만들어질 수 있다: (유리) // (일체형 중간층) // (유리); 또는 (유리) // (일체형 중간층) // 중합체 필름 // (일체형 중간층) // (유리).

[0080] 본원의 중간층은 2개의 기관, 바람직하게 한 쌍의 유리 시트, 및 상기 2개의 기관 사이에 위치한 중간층을 포함하는 다층 패널에 가장 통상적으로 활용될 수 있다. 이러한 구조물의 예는 (유리) // (일체형 중간층 시트) // (유리)이되, 일체형 중간층 시트는 상기에 언급된 바와 같이 다층의 중간층을 포함할 수 있고, 중간층 중 하나 이상이 본 발명의 방법으로 제조된 폴리(비닐 아세탈) 시트를 포함한다.

[0081] 전형적 유리 적층 공정은 하기 단계를 포함한다: (1) 2개의 기관(예를 들어 유리) 및 중간층을 조립하는 단계; (2) 적외선 방사 또는 대류 수단을 통해 짧은 기간 동안 조립체를 가열하는 단계; (3) 제1 탈기를 위해 조립체를 압력 넘 롤 내로 통과시키는 단계; (4) 조립체를 다시 약 50 내지 약 120℃로 가열하여 조립체에 충분한 일시적 접착력을 제공하여 중간층의 모서리를 밀봉하는 단계; (5) 조립체를 제2 압력 넘 롤 내로 통과시켜 중간층의 모서리를 추가로 밀봉하고 추가로 처리하는 단계; 및 (6) 조립체를 135 내지 150℃의 온도 및 150 내지 200

psig의 압력에서 약 30 내지 90분 동안 고압살균하는 단계.

- [0082] 당업자에게 공지되고 상업적으로 실행되는 중간층-유리 인터페이스의 탈기(단계 2 내지 5)에서 사용하기 위한 다른 방법은 진공이 공기를 제거하는 데 활용되는 진공 백 및 진공 고리 방법을 포함한다.
- [0083] 대안적 적층 공정은 진공 라미네이터의 사용을 수반하며, 이는 먼저 조립체를 탈기시킨 후에 충분히 높은 온도 및 진공에서 적층을 마무리한다.
- [0084] 일체형 중간층 시트가 이러한 고 Tg를 갖기 때문에, 적용 창은 이들의 사용이 보다 넓고 다양한 적용에의 사용을 가능하게 한다. 예를 들어, 일체형 중간층은 특히 온도가 실온(25 내지 30℃)을 초과하는 까다로운 구조적 적용에 사용될 수 있다. 예는 난간, 커튼 벽, 바닥 등을 포함한다.
- [0085] 또한, 본 발명의 일체형 중간층은 보다 높은 온도에서 양호한 탄성률의 유지를 필요로 하는 적용, 예컨대 워킹 또는 런닝과 같은 인자에 의해 야기되는 규칙적 간헐적 스트레스를 겪거나 35℃를 초과할 수 있는 온도 조건하에 적재량을 견디는 아웃도어 적용에 사용될 수 있다. 본 발명의 일체형 중간층이 적합화된 적용의 예는 아웃도어 계단, 아웃도어 플랫폼, 포장 도로 또는 인도 천창 등을 포함한다.
- [0086] 본 발명의 일체형 중간층은 바람직하게 300,000,000 파스칼 이상, 400,000,000 파스칼 이상, 500,000,000 파스칼 이상, 600,000,000 파스칼 이상, 700,000,000 파스칼 이상 또는 800,000,000 파스칼 이상의 40℃에서의 저장 탄성률(E')을 갖는다. 사실상 일체형 중간층이 40℃에서 3,000,000,000 파스칼, 2,000,000,000 파스칼, 1,500,000,000 파스칼만큼 높은 E' 탄성률을 수득할 수 있지만, 특별한 상한은 없다.
- [0087] 부가적으로 또는 대안적으로, 본 발명의 일체형 중간층은 바람직하게 6,000,000 파스칼 이상, 7,000,000 파스칼 이상, 8,000,000 파스칼 이상, 9,000,000 파스칼 이상, 10,000,000 파스칼 이상, 20,000,000 파스칼 이상, 30,000,000 파스칼 이상, 40,000,000 파스칼 이상, 50,000,000 파스칼 이상, 60,000,000 파스칼 이상, 70,000,000 파스칼 이상, 80,000,000 파스칼 이상, 90,000,000 파스칼 이상 또는 100,000,000 파스칼 이상의 50℃에서의 저장 탄성률(E')을 갖는다. 사실상 일체형 중간층이 50℃에서 1,000,000,000 파스칼, 900,000,000 파스칼 또는 800,000,000 파스칼만큼 높은 E' 탄성률을 수득할 수 있지만, 특별한 상한은 없다.
- [0088] 일체형 중간층의 저장 탄성률(E')은 ASTM D5026-06(Reapproved 2014)에 따라 측정된다. E' 탄성률은 RSA-II 기구를 사용하여 동적 기계적 분석에 의해 수득된다. 9 mm 너비 및 0.765 mm 두께의 샘플을 상부 및 하부에 클램프로 고정시키고 팽팽하게 두었다. 클램프 사이의 샘플의 길이는 22 mm이다. 규모 0.01%의 사인곡선적 인장 변형률이 1 Hz의 주파수에서 온도의 범위에 걸쳐 시편에 적용되고, 생성된 스트레스 응답이 측정된다. 변형에 대한 물질의 저항의 척도인 탄성률은 중압에 대한 스트레스의 비로부터 수득된다. 진동하는 인장 변형의 경우, E'은 복소 탄성률의 실수부분이고 저장 탄성률로서 지칭된다. 온도 제어는 오븐 챔버에 의해 제공되고 가열 속도는 3℃/분이다.
- [0089] 본 발명의 일체형 중간층으로 제조된 유리 패널은 낮은 폴리(비닐 아세탈) 수지 분자량에서조차도 1 mm 이하의 허용가능한 수준의 크리프 저항성을 유지하는 능력을 갖는다. 본 발명의 일체형 중간층을 포함하는 유리 패널은 100℃에서 및 1000시간에서 1 mm 이하, 0.9 mm 이하, 0.8 mm 이하, 0.7 mm 이하, 0.6 mm 이하, 0.5 mm 이하 또는 0.4 mm 이하의 크리프를 나타낸다.
- [0090] 크리프 저항성의 결정 방법은 유리의 2개의 시트 사이에 일체형 중간층을 적층시키는 것이되, 이때 하나의 시트는 6"x6"이고, 나머지 하나는 6"x7"이다. 유리 패널 시험 시편을 100℃로 설정된 오븐에 노출된 유리의 1" 섹션에 의해 매단다. 이어서, 시험 시편을 미리 결정된 간격으로 제거하고 측정하여 6"x7" 유리에 비해 6"x6" 유리 조각이 이의 원래 위치로부터 얼마나 미끄러지는지를 결정한다. 미리 결정된 간격은 100, 250, 500 및 1000 시간이다.
- [0091] **실시예**
- [0092] 실험실 압출 시험을 압출 다이를 갖춘 1.25" 압출기를 사용하여 수행하였다. 압출 시스템은 압출기 헤드에 필터, 뒤이어 기어 펌프, 뒤이어 다이를 갖췄고, 기어 펌프의 속도를 모든 실시예에 대하여 44 rpm으로 일정하게 유지하였다. 압출 속도를 시험 과정에 걸쳐 측정하였고 이는 모든 실시예에 대하여 약 47 내지 48 g/분이었다.
- [0093] 트라이에틸렌 글리콜 다이-(2-에틸헥사노에이트)(3GEH) 가소화제를 하기 표에 기재된 바와 같이 다양한 수준으로 모든 경우에 사용하였다. 동일한 양의 접착력 조절제를 모든 경우에 프리-믹스에 첨가하였다.
- [0094] 압력 변환기를 기어 펌프의 유출구에 장착하였다. 대조군에 대한 기어 펌프에서의 압력은 PVB 수지 분자량의

감소의 효과를 실증한다.

대조군 새플렉스(상표) DG41 시트를 사용하여 Tg를 측정하고 실험예와 비교하였다. 새플렉스(상표) DG41 PVB는 구조적 적용을 위한 상업적 제품이고, 시장에서 입수가가능하기 때문에 사용하였다.

하기 표 2는 기어 펌프의 유출구의 압력에 대한 수지 유형 및 가소화제 적재량의 효과, 및 각각의 경우에 대한 중간층의 Tg를 언급한다. 기어 펌프 압력은 압출 환경에서 열가소성 수지의 유동성 개선의 지표이다.

[표 2]

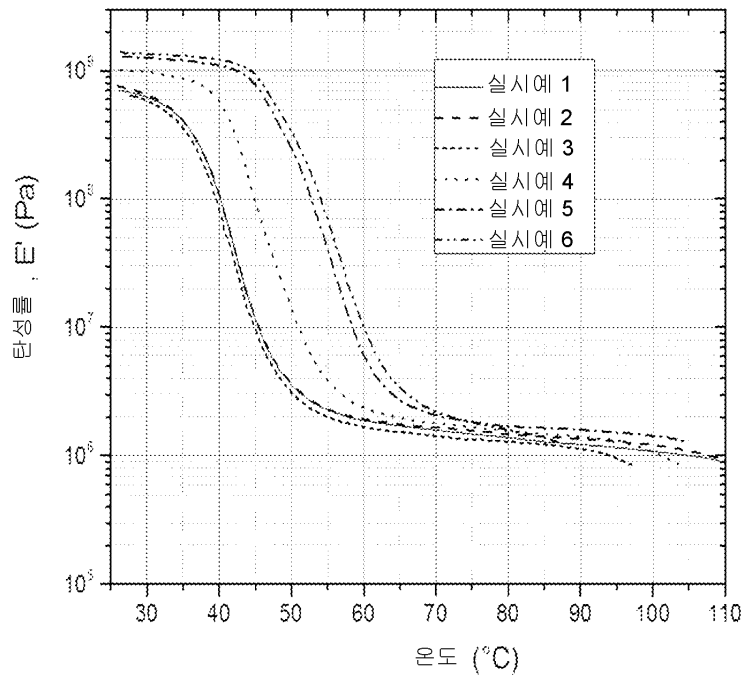
실시예 1 (대조군) 새플렉스(상표) DG41	PVB 수지 중량 평균 MW	가소화제 (phr)	기어 펌프 유출구 압력 (psi)	유리 전이 온도 Tg (°C)	MFI (190/2.16)	융해 온도
2 (대조군)	170	20	4466	46.1	0.57	155
3	130	20	4240	46.2	0.57	155
4	130	15	3000	45.8	1.40	84.3
5	130	10	3700	51.5	1.03	97.6
6	50	10	4390	58.8	0.70	82.4
		10	920	60.1	20	14.9

실시예 2는 실시예 1의 대조군 시트와 근본적으로 동일한 유리 전이 온도를 나타냄을 알 수 있다(46.2℃ 대 46.1℃). 실시예 3은 실시예 1 및 2와 거의 동일한 유리 전이 온도(45.8℃)를 나타내고, 이는 Tg가 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량의 함수가 아님을 나타낸다. 유사하게, 실시예 5 및 실시예 6의 비교는 Tg가 수지 분자량의 함수가 아님을 나타내며, 이는 이들 둘 다 동일한 수준(10 phr)에서 가소화되고 유사한 Tg(58.8℃ 대 60.1℃)를 갖기 때문이다.

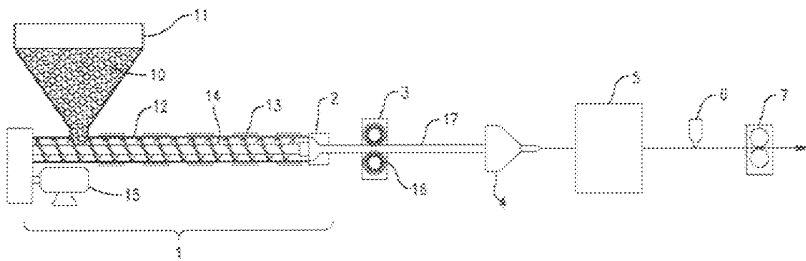
- [0100] 그러나, 실시예는 보다 낮은 분자량의 수지를 사용하여 가소화제의 양이 감소될 수 있고, 차례로 조성물의 Tg를 상승시키고, 이는 허용가능한 속도(보다 낮은 압력 강하에 의해 지시됨)에서 달성될 수 있음을 나타낸다. 보다 낮은 M_w 및 보다 적은 양의 가소화제를 갖는 수지를 사용하는 실시예 4, 5 및 6은 고 Tg(50℃ 초과)를 갖는 시트를 제조한다. 또한, Tg의 상승은 대략 대조군과 같은 양 또는 그보다 적은 양에서 압력 강하에 의해 지시되는 바와 같이 허용가능한 속도를 희생시키지 않는다.
- [0101] 보다 낮은 M_w 및 실시예 1 및 2와 동량의 가소화제를 갖는 수지를 사용한 실시예 3은 수지의 분자량(M_w)이, 1.4라는 이의 보다 높은 MFI 값(실시예 1의 경우 0.57임)에 의해 지시되는 바와 같이 개선된 유동성 때문에 기어 펌프에서의 보다 낮은 압력을 허용함을 입증한다. 또한, 실시예 6은 기어 펌프에서 압력 저하가, 20이라는 이의 급격하게 보다 높은 MFI에 기인하여 실시예 1에 비해 약 79%이고 실시예 2에 비해 약 78%인 지점을 입증한다.
- [0102] 실시예 4, 5 및 6은 보다 높은 Tg의 일체형 폴리(비닐 아세탈) 중간층이 실시예 2보다 낮거나 거의 동등한 압력 강하에서 압출될 수 있음을 입증한다. 기어 펌프의 압력이 실시예 5에 나타난 바와 같이 가소화제 수준의 추가적 감소 때문에 증가하기 시작하기 때문에, 열가소성 수지의 유동성은 수지의 분자량의 감소를 계속함으로써 낮은 가소화제 수준을 보상하도록 개선될 수 있다(실시예 6 참조). 이러한 효과는 실시예 5와 동일하게 낮은 가소화제 수준을 갖고, 모든 다른 실시예와 비교하여, 분자량 감소에 기인하여 기어 펌프에서 이의 낮은 압력 필요조건 및 보다 높은 MFI에 의해 지시되는 바와 같이 현저히 개선된 유동성을 갖는 실시예 6에서 알 수 있다.
- [0103] 실시예 3 내지 6은 보다 높은 M_w 를 갖는 수지를 사용하는 대조군 실시예 1보다 높은 MFI 값에 의한 개선된 유동성의 효과를 나타낸다. MFI가 가소화제의 양이 감소하여(실시예 3 내지 5) 감소하기 시작하지만, MFI는 대조군보다 높게 유지되고 낮은 가소화제 수준에서 보다 낮은 M_w 를 갖는 수지를 사용함으로써 추가로 감소될 수 있다.
- [0104] 최종적으로, 실시예 6의 매우 낮은 압력은 실시예 6의 수지가 보다 높은 Tg 생성물을 수득하면서 공정 조건을 제어하도록 보다 높은 분자량의 수지와 블렌드에 사용될 수 있음을 시사한다.
- [0105] 또한, 실시예 1 내지 6에서 제조된 중간층 시트의 유동학적 특성을 연구하였다. 도 1은 실시예 3, 4, 5 및 6의 시트가 30℃ 이상의 모든 온도, 예컨대 40℃ 및 50℃에서, 및 30 내지 65℃, 30 내지 60℃, 또는 30 내지 55℃ 범위 내에서 현저하게 높은 저장 탄성률(E')을 갖고, 그 차이가 40 내지 55℃, 또는 40 내지 50℃에서 꽤 큼을 보여준다. 또한, 탄성률이 50 내지 55℃의 온도에서 보다 높고, 이는 이들 제형이 실온 조건보다 높은 온도에 노출될 수 있는 구조적 적용에서 대조군 실시예 1 및 2보다 양호하게 작용함을 시사한다.
- [0106] 각각의 실시예 1 내지 6으로 상기에 기재된 크리프 저항성 시험을 수행하였다. 결과를 도 3에 그래프로 도시하여 나타냈다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 중간층으로 제조된 모든 시험 시편(실시예 3 내지 6)은 보다 낮은 M_w 를 갖는 폴리(비닐 부티랄) 수지를 사용하였음에도 불구하고 1분 미만의 크리프 저항성을 가졌다.
- [0107] 본 발명은 본 발명을 수행하기 위해 고려되는 최선의 모드로서 개시된 특정 실시양태에 한정되지 않으며, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 속하는 모든 실시양태를 포함할 것이다.
- [0108] 본 발명의 임의의 단일 성분에 대해 주어진 임의의 범위, 값 또는 특징은 양립될 수 있는 경우 본 발명의 임의의 다른 성분에 대해 제공된 임의의 범위, 값 또는 특징과 상호교환적으로 사용될 수 있으며, 본원 전반에 걸쳐 주어진 바와 같이, 각각의 성분에 대해 정의된 값을 갖는 실시양태를 형성할 수 있음이 추가로 이해될 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

