(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0016204
(43) 공개일자 2023년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/10 (2018.01) *B32B 17/10* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) *C08L 29/14* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 123/08* (2006.01)
C09J 123/16 (2006.01) *C09J 129/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 7/10 (2021.08)
C08K 5/5415 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7045077
(22) 출원일자(국제) 2021년05월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년12월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/033870
(87) 국제공개번호 WO 2021/237205
국제공개일자 2021년11월25일
(30) 우선권주장
63/028,782 2020년05월22일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
쿠라라이 유럽 게엠베하
독일 하터스하임 필립-라이스-슈트라쎄 4 (우: 65795)
(72) 발명자
스미스 찰스 안소니
미국 웨스트버지니아주 26105 비엔나 글렌브룩 드라이브 5231
벤니슨 스티븐 존
미국 델라웨어주 19803 윌밍턴 알라포카스 드라이브 110
(74) 대리인
장훈

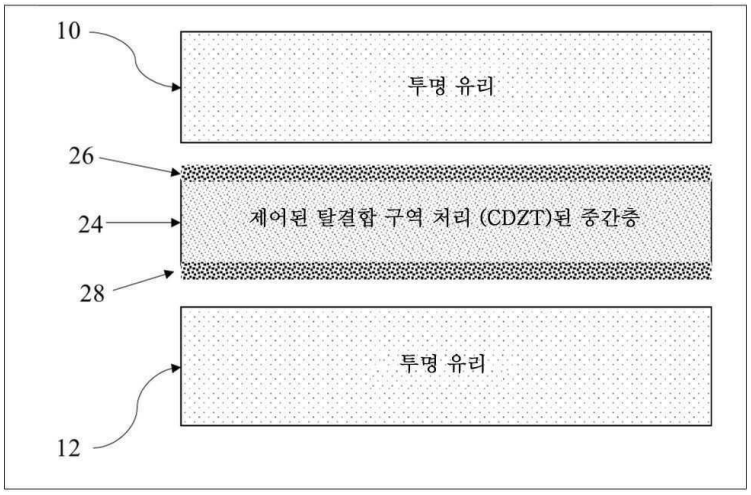
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **향상된 성능을 위해 제어된 탈결합 구역 처리된 중간층 및 라미네이트**

(57) 요 약

본 발명은 분리된 구역을 포함하는 접착성 중합체 중간층 (API)을 포함하는 라미네이트 구조에 관한 것이다. 이러한 분리된 구역은 API 및 유리 기판의 계면에 위치한다. 일반적으로, 분리된 구역은 두 세트의 분리된 탈결합 및 접착 구역을 포함한다. 이들 구역은 변형된 API-유리 탈결합, 라미네이트 인성, 및 라미네이트 내구성의 고유한 조합을 가능하게 한다. 탈결합의 다양한 공간적 패턴 및 밀도가 기재되고, 뿐만 아니라 수득한 재료 성질이 기재된다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
C08L 23/0853 (2013.01)
C08L 23/0876 (2013.01)
C08L 23/16 (2013.01)
C08L 29/14 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 123/0853 (2013.01)
C09J 123/0876 (2013.01)
C09J 123/16 (2013.01)
C09J 129/14 (2013.01)

(30) 우선권주장
63/126,135 2020년12월16일 미국(US)
63/155,009 2021년03월01일 미국(US)
63/191,545 2021년05월21일 미국(US)
63/191,486 2021년05월21일 미국(US)
63/191,447 2021년05월21일 미국(US)
63/191,577 2021년05월21일 미국(US)
63/191,518 2021년05월21일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

첫번째 중합체 재료,

첫번째 및 두번째 표면,

최대 평균 박리 접착력(peel adhesion)을 갖는 상기 첫번째 표면 상 첫번째 분리된 구역(discrete zone), 및

약 0.01 kJ/㎡ 초과의 최소 평균 박리 접착력을 갖는 상기 첫번째 표면 상 두번째 분리된 구역

을 포함하는 접착성 중합체 중간층 (adhesive polymeric interlayer; API)으로서,

여기서, 상기 최대 평균 박리 접착력은 상기 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 2 배 초과인, 접착성 중합체 중간층.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 하나가 상기 첫번째 중합체 재료를 포함하고, 상기 첫번째 및 두번째 분리된 구역 중 나머지 하나가 상기 첫번째 중합체 재료와 화학적으로 및/또는 물리적으로 상이한 첫번째 재료를 포함하는, API.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 첫번째 재료가: (i) 상기 첫번째 중합체 재료와 상이한 분자량, (ii) 상기 첫번째 중합체 재료와 상이한 결정화도, (iii) 상기 첫번째 중합체 재료와 상이한 밀도, (iv) 상기 첫번째 중합체 재료와 상이한 유리 전이 온도, (v) 상기 첫번째 중합체 재료와 상이한 용융 유동 지수(melt flow index), 또는 (vi) 상기 특징 중 하나 이상의 조합을 특징으로 하는, API.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 첫번째 및/또는 두번째 분리된 구역이 정렬된 패턴으로 분포되는, 접착성 중합체 중간층 (API).

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 첫번째 및/또는 두번째 분리된 구역이 추계학적으로(stochastically) 분포되는, API.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 하나가 실질적으로 연속적이고, 상기 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 나머지 하나가:

(i) 규칙적인 형태,

(ii) 추계학적 또는 무작위 형태,

(iii) 1-차원 패턴, 및/또는

(iv) 규칙적인, 무작위, 및/또는 1-차원 패턴의 클러스터(cluster)

를 특징으로 하는, API.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 API 전체의 백분율로서 상기 첫번째 및 두번째 분리된 구역 중 하나의 중량 함량이 약 0.00001% 내지 약 30% 범위 내에 있는, API.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 API가 적어도 2개의 구역을 포함하고, 여기서, 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은, 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 2 배 내지 약 250 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖는, API.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 API가 적어도 2개의 구역을 포함하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.01 kJ/㎡ 내지 약 12.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖는, API.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 첫번째 중합체 재료가 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 에틸 비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함하는, API.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 첫번째 재료가 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 실란, 에틸 비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함하는, API.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 두번째 분리된 구역이 상기 첫번째 중합체 재료이고, 상기 첫번째 중합체 재료가 이오노머 수지인, 접착성 중합체 중간층 (API).

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 첫번째 분리된 구역이 상기 첫번째 중합체 재료이고, 상기 첫번째 중합체 재료가 폴리비닐아세탈인, API.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 첫번째 재료가 접착 조절제인, API.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 접착 조절제가 상기 첫번째 중합체 재료의 중량을 기준으로 하여 약 0.001% 내지 약 75%의 범위 내로 존재하는, API.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 하나가 약 0.001 mm 내지 약 10.0 mm의 두께를 갖는, API.

청구항 17

제1항에 있어서, 각각의 분리된 구역이 점, 원형, 부분적인 원형, 타원형, 부분적인 타원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 오각형, 육각형; 칠각형의 형태이거나, 무정형(amorphous)인, API.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 분리된 구역의 유효 직경이 약 0.1 mm 내지 약 50 mm의 범위 내에 있는, 접착성 중합체 중간층 (API).

청구항 19

제1항에 있어서, 최대 박리 강도(peel strength) (Z_{max})를 갖는 구역 대 최소 박리 강도 (Z_{min})를 갖는 구역의 박리 강도 비, 즉, (Z_{max}/Z_{min})가 5 이상인, API.

청구항 20

제19항에 있어서,

모든 분리된 구역이 상이한 박리 강도를 갖거나;

하나 이상 분리된 구역이 동일한 박리 강도를 갖거나;

하나 이상 분리된 구역이 상이한 박리 강도를 갖는, API.

청구항 21

제6항에 있어서, 상기 규칙적인 형태의 분리된 구역, 상기 무작위 형태의 분리된 구역, 또는 상기 클러스터 분리된 구역의 유효 직경이, 상기 분리된 구역의 두께의 약 1 배수 내지 약 150,000,000-배수인, 접착성 중합체 중간층 (API).

청구항 22

(i) 첫번째 유리 기판; 및

(ii) 제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 기재된 접착성 중합체 중간층

의 스택(stack)을 포함하는 라미네이트 구조로서;

여기서, 상기 첫번째 유리 기판은 상기 접착성 중합체 중간층 (API)에 부착되는, 라미네이트 구조.

청구항 23

(i) 첫번째 유리 기판;

(ii) 제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 기재된 접착성 중합체 중간층; 및

(iii) 두번째 유리 기판

의 스택을 포함하는 라미네이트 구조로서;

여기서, 상기 첫번째 유리 기판은 상기 두번째 유리 기판에 상기 접착성 중합체 중간층 (API)을 통해 부착되는, 라미네이트 구조.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 분리된 구역이:

(i) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 1% 내지 약 80%;

(ii) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 10% 내지 약 60%;

(iii) 상기 유리 기판 중 하나의 약 20% 내지 약 50%;

(iv) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 30% 내지 약 40%;

(v) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 5% 내지 약 25%; 또는

(vi) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 1% 내지 약 35%인, 하나의 측면상 표면적(surface area on one side)을 갖는, 라미네이트 구조.

청구항 25

제22항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착성 중합체 중간층이 적어도 2개의 구역을 포함하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는:

(i) 약 0.01 kJ/㎡ 내지 약 12.0 kJ/㎡;

(ii) 약 0.1 kJ/㎡ 내지 약 4.0 kJ/㎡;

(iii) 약 0.5 kJ/㎡ 내지 약 3.0 kJ/㎡;

(iv) 약 8.0 kJ/㎡ 내지 약 12.0 kJ/㎡; 또는

(v) 약 9.0 kJ/㎡ 내지 약 11.0 kJ/㎡

의 평균 박리 접착력을 갖는, 라미네이트 구조.

청구항 26

제22항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착성 중합체 중간층이 1㎠당 0.04 내지 10,000 구역을 포함하는, 라미네이트 구조.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원의 교차 참조**

[0002] 본 출원은 2020년 5월 22일에 출원된 미국 가출원 번호 63/028,782, 2020년 12월 16일에 출원된 미국 가출원 번호 63/126,135, 2021년 3월 1일에 출원된 미국 가출원 번호 63/155,009, 2021년 5월 21일에 출원된 미국 가출원 번호 63/191,486, 2021년 5월 21일에 출원된 미국 가출원 번호 63/191,447, 2021년 5월 21에 출원된 미국 가출원 번호 63/191,518, 2021년 5월 21일에 출원된 미국 가출원 번호 63/191,545, 및 2021년 5월 21일에 출원된 미국 가출원 번호 63/191,577에 대한 이권을 주장하고, 이의 전문은 본원에 일부 및 모든 목적을 위해 포함된다.

[0003] **발명의 분야**

[0004] 본 발명은 제어된 탈결합 구역 처리를 사용하여 강성 기판에 향상된 성질을 제공하는 열가소성 수지 기반 중간층, 및 이러한 중간층을 포함하는 강성 기판-라미네이트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] **발명의 배경**

[0006] 라미네이트 유리는 일반적으로 2개의 조각의 유리를 중합체 중간층 상으로 라미네이팅하여 제조된다. 고형 유리 시트에 대한 라미네이트 유리의 하나의 구체적인 이점은 중간층 시트에 대한 유리의 접착력으로 인한 충격 저항성 및 비산 방지(shatter resistance)이다.

[0007] 안전 유리 라미네이트에서, 유리에 대한 중간층의 최적 접착은 균형을 유지한다. 너무 과도한 접착은 충격 사건 동안 라미네이트가 에너지를 흡수하고 소멸시키는 능력을 손상시키고, 너무 약한 접착은 광학 결함을 야기할 수 있고 (라미네이션 시점 및 이후에 환경적 노출 및 풍화시), 또한 중간층이 충격시 유리 조각을 유지하는 능력에 유해하게 영향을 줄 수 있다.

[0008] 다수의 공보는 라미네이트된 구조가 높은 에너지 사건 (예를 들면, 충격)을 흡수하고 소멸시킬 수 있는 중간층 및 유리 기판 간의 접착력을 조절하는 기술을 개시한다. 예를 들면, 미국 특허 번호 3,607,178은 라미네이션 전에 칼슘 및 마그네슘 염을 포함하는 물로 유리를 세척함을 기재하고, 미국 특허 번호 4,292,372는 칼슘 및/또는 마그네슘 카복실레이트를 중간층 시팅(sheeting) 내로 도입시켜 접착력을 감소시키는 것을 기재한다.

[0009] 다수의 상이한 재료를 중합체 중간층으로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 또한 폴리비닐 부티랄로서 공지된 폴리비닐 아세탈을 포함하는 시트를 사용할 수 있고, 가소제는 이들이 우수한 유리-에 대한-접착 성질을 갖기 때문에 라미네이트 유리용 중간층으로서 광범위하게 사용된다. 이러한 중간층을 포함하는 라미네이트 유리는 우수한 투명도, 기계적 경도(solidity), 유연성, 음향 감쇠(acoustic damping), 및 비산 방지를 갖도록 제조될 수 있다.

[0010] 적어도 부분적으로 중화된 에틸렌 산 공중합체 (이오노머)는 또한, 예를 들면, 미국 특허 번호 3,404,134; 3,344,014; 7,445,683; 7,763,360; 7,951,865; 7,960,017; 8,399,097; 8,399,098; 미국 특허 출원 공보 번호 2018/0117883, 및 2019/0030863; 국제 특허 출원 번호 WO2016/076336A1; WO2016/076337A1; WO2016/076338A1; WO2016/076339A1; 및 WO2016/076340A1; 및 미국 특허 출원 번호 16/781787에 개시된 라미네이트된 안전 유리를 제조하기 위한 중간층으로서 사용하였다.

[0011] 이오노머 수지를 선택하여 우수한 굽힘 강도 및 광학 성질을 갖는 중간층을 제조할 수 있는 반면, 유리에 대한

접착 성질은 최적이 아닐 수 있다. 특히, 이오노머가 일반적으로 중화된 산 공중합체이기 때문에, 이들은 특히 높은 수분 환경에서 라미네이션 결함을 야기할 수 있다.

[0012] 예를 들면, 이오노머 수지를 플로트 유리(float glass)용 중간층으로서 사용하는 경우, 접착력은 종종 유리의 "주석 측(tin side)" 상에서는 만족스럽지만 "공기 측(air side)" 상에서는 그렇지 않아서, 라미네이션 공정 동안 이러한 유리 시트를 적합하게 배향하여 중간층에 대한 "주석 측"의 접촉을 보장하기 위한 특별한 예방책이 고려되어야 할 필요가 있다.

[0013] 폴리비닐 부티랄 및 열가소성 엘라스토머를 포함하는 다른 수지를 또한 플로트 유리용 중간층 또는 중간층의 부분으로서 사용할 수 있다. 이들은, 또한 접착력, 라미네이트 인성, 및 내구성에서 어려움을 나타낼 수 있다.

[0014] 특허 참조문헌은 또한 프라이머의 사용을 통해 접착력을 향상시키는 접근법을 논의한다. 예를 들면, 미국 특허 번호 3,445,423은 감마-아미노프로필-트리에톡시실란의 용액을 바람막이 유리의 바깥쪽 가장자리 부분의 폴리우레탄 조성물을 사용하는 부재를 수용하는 금속으로의 결합용 프라이머로서 개시한다.

[0015] 미국 특허 번호 3,881,043은 너무 이른 적층분리(premature delamination) 경향을 감소시키기 위한 바람막이 유리의 둘레(perimeter)에 대한 접착 프라이머의 도포를 개시한다. 또다른 실시형태는 계면 표면의 범위에 걸쳐서 점의 패턴에 도포되어 접착력의 전반적인 크기를 증가시키는 접착 촉진 조성물의 적용에 관한 것이다.

[0016] 미국 특허 번호 5,342,653; 5,478,412; 및 5,5477,36은 돌기들 간의 유리에 대한 시트의 높은 접착을 방해하는 시트의 표면에 접착-저항 돌기(projections)의 적용 방법을 개시한다. 이들 돌기는 접착 수단의 물리적 차단으로 작동되는 것으로 언급되고, 바람직하게는, 화학적 수단에 의존하지 않는다.

[0017] 미국 특허 번호 10,022,908은 중간층 및 유리 표면 간의 접착력을 증가시키고, 고습도 조건에 노출하에 증가되는 접착력 정체(retention)를 제공할 수 있는 중간층의 표면에 대한 프라이머의 적용을 개시한다.

[0018] 미국 특허 번호 3,505,160은 탑승자 충격이 사고 시나리오에서 발생할 수 있는 영역에서 충격 성능을 증가시키기 위해 바람막이 유리의 내부 부분에 접착 감소 물질 ("열악한 접착")의 적용을 개시한다.

[0019] 미국 특허 출원 공보 번호 2019/0030863은, 향상된 중간층-대-유리 접착 성질을 갖는 중간층 및 유리 라미네이트의 제조에서 이러한 이오노머의 최적 사용을 가능하게 하는, 특정한 부류의 실란을 매우 구체적인 양으로 및 제한된 조건하에 나트륨-중화된 이오노머용 유리 접착 촉진제로서 연속적으로 및 유리하게 사용할 수 있다.

[0020] 대부분의 선행 기술은 전반적인 접착이 라미네이트 계면에 걸쳐서 단조롭고 변화없는 접근법에 연관된다. 추가로, 개선된 접착, 라미네이트 인성, 및 라미네이트 내구성의 조합은 이에 개시되지 않는다.

발명의 내용

[0021] **발명의 요지**

[0022] 본 발명은, 적합한 라미네이트 통합성(integrity) 및 내구성을 유지하지만 개선된 충격 성능을 제공하면서, 중간층/유리 라미네이트 어셈블리의 다중-형식(multi-modal) 결합 강건성을 갖도록 제조된 라미네이트의 통합성이 개선되는 수단을 제공하여 상기한 문제를 해결한다. 이는 접착성 중합체 중간층 및 유리 기판의 계면에서 분리된 탈결합 구역을 제공하여 수행된다.

[0023] 하나의 실시형태에서, 본 발명은:

[0024] 첫번째 중합체 재료,

[0025] 첫번째 및 두번째 표면,

[0026] 최대 평균 박리 접착력을 갖는 첫번째 표면 상 첫번째 분리된 구역, 및

[0027] 약 0.01 kJ/㎡ 초과의 최소 평균 박리 접착력을 갖는 첫번째 표면 상 두번째 분리된 구역

[0028] 을 포함하는 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고,

[0029] 여기서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 2 배 초과이다.

[0030] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 하나는 첫번째 중합체 재료를 포함하고, 첫번째 및 두번째 분리된 구역 중 나머지 하나는 첫번째 중합체 재료와 화학적으로 및/또는 물리적으로 상이한 첫번째 재료를 포함한다.

[0031] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 첫번째 재료는: (i) 첫번째 중합체 재료와 상이한 분자량, (ii) 첫번째 중합체 재료와 상이한 결정화도, (iii) 첫번째 중합체 재료와 상이한 밀도, (iv) 첫번째 중합체 재료와 상이한 유리 전이 온도, (v) 첫번째 중합체 재료와 상이한 용융 유동 지수, 또는 (vi) 상기 특징 중 하나 이상의 조합을 특징으로 한다.

[0032] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 첫번째 및/또는 두번째 분리된 구역은 정렬된 패턴으로 분포된다.

[0033] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 첫번째 및/또는 두번째 분리된 구역은 추계학적으로 분포된다.

[0034] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 하나는 실질적으로 연속적이고, 상기 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 나머지 하나는:

[0035] (i) 규칙적인 형태,

[0036] (ii) 추계학적 또는 무작위 형태,

[0037] (iii) 1-차원 패턴, 및/또는

[0038] (iv) 규칙적인, 무작위, 및/또는 1-차원 패턴의 클러스터를 특징으로 한다.

[0039] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 API 전체의 백분율로서 상기 첫번째 및 두번째 분리된 구역 중 하나의 중량 함량은 약 0.001% 내지 약 30%의 범위 내에 있다.

[0040] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 API는 적어도 2개의 구역을 포함하고, 여기서, 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 2 배 내지 약 250 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0041] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 API는 적어도 2개의 구역을 포함하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.01 내지 약 12.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0042] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 첫번째 중합체 재료는 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 에틸 비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0043] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 상기 API는 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 실란, 에틸 비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0044] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 상기 접착성 중합체 중간층 내에 분리된 탈결합 구역은 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 실란, 에틸 비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0045] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 분리된 탈결합 구역 중 적어도 하나는 이오노머를 포함하고, 이오노머 수지는 나트륨-중화된 에틸렌-α,β-불포화 카복실산 공중합체이다.

[0046] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 상기 첫번째 재료는 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 실란, 에틸 비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0047] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 두번째 분리된 구역은 첫번째 중합체 재료이고, 첫번째 중합체 재료는 이오노머 수지이다.

[0048] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 첫번째 분리된 구역은 첫번째 중합체 재료이고, 첫번째 중합체 재료는 폴리비닐아세탈이다.

[0049] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 폴리비닐아세탈은 폴리비닐부티랄이다.

[0050] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 첫번째 재료는 접

착 조절제이다.

[0051] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 실란, 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 또는 카복실 그룹-함유 올레핀 중합체이다.

[0052] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 실란이다.

[0053] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 첫번째 중합체 재료의 중량을 기준으로 하여 약 0.001% 내지 약 75%의 범위로 존재한다.

[0054] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 첫번째 중합체 재료의 중량을 기준으로 하여 약 0.001% 내지 약 25%의 범위로 존재한다.

[0055] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 첫번째 중합체 재료의 중량을 기준으로 하여 약 5% 내지 약 25%의 범위로 존재한다.

[0056] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 첫번째 중합체 재료의 중량을 기준으로 하여 약 10% 내지 약 20%의 범위로 존재한다.

[0057] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 첫번째 중합체 재료의 중량을 기준으로 하여 약 50% 내지 약 75%의 범위로 존재한다.

[0058] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층에 관한 것이고, 여기서, 접착 조절제는 첫번째 중합체 재료의 중량을 기준으로 하여 약 60% 내지 약 70%의 범위로 존재한다.

[0059] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 하나는 약 0.001 mm 내지 약 10.0 mm의 두께를 갖는다.

[0060] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 및 라미네이트 구조에 관한 것이고, 여기서, 중간층은 약 0.35 mm 내지 약 5.0 mm의 두께를 갖는다.

[0061] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 각각의 분리된 구역은 점, 원형, 부분적인 원형, 타원형, 부분적인 타원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 오각형, 육각형; 칠각형의 형태이거나, 무정형이다.

[0062] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 분리된 구역의 유효 직경은 약 0.1 mm 내지 약 50 mm의 범위 내에 있다.

[0063] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 최대 박리 강도 (Z_{max})를 갖는 구역 대 최소 박리 강도 (Z_{min})를 갖는 구역의 박리 강도 비, 즉, (Z_{max}/Z_{min})는 5 이상이다.

[0064] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서:

[0065] 모든 분리된 구역은 상이한 박리 강도를 갖거나;

[0066] 하나 이상 분리된 구역은 동일한 박리 강도를 갖거나;

[0067] 하나 이상 분리된 구역은 상이한 박리 강도를 갖는다.

[0068] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 규칙적인 형태의 분리된 구역, 무작위 형태의 분리된 구역, 또는 클러스터 분리된 구역의 유효 직경은 분리된 구역의 두께의 약 1 배수 내지 약 150,000,000-배수이다.

[0069] 하나의 실시형태에서, 본 발명은:

[0070] (i) 첫번째 유리 기판; 및

[0071] (ii) 상기한 접착성 중합체 중간층

[0072] 의 스택을 포함하는 라미네이트 구조에 관한 것이고;

[0073] 여기서, 상기 첫번째 유리 기판은 상기 접착성 중합체 중간층 (API)에 부착된다.

[0074] 또다른 실시형태에서, 본 발명은:

[0075] (i) 첫번째 유리 기판;

[0076] (ii) 상기한 접착성 중합체 중간층; 및

[0077] (iii) 두번째 유리 기판

[0078] 의 스택을 포함하는 상기한 라미네이트 구조에 관한 것이고;

[0079] 여기서, 상기 첫번째 유리 기판은 상기 두번째 유리 기판에 상기 접착성 중합체 중간층 (API)을 통해 부착된다.

[0080] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 라미네이트 구조에 관한 것이고, 여기서, 분리된 구역은:

[0081] (i) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 1% 내지 약 80%;

[0082] (ii) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 10% 내지 약 60%;

[0083] (iii) 상기 유리 기판 중 하나의 약 20% 내지 약 50%;

[0084] (iv) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 30% 내지 약 40%

[0085] (v) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 5% 내지 약 25%; 또는

[0086] (vi) 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 1% 내지 약 35%인 하나의 측면상 표면적을 갖는다.

[0087] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 상기한 라미네이트 구조에 관한 것이고, 여기서, 상기 접착성 중합체 중간층 적어도 2개의 구역을 포함하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는:

[0088] (i) 약 0.01 내지 약 12.0 kJ/㎡;

[0089] (ii) 약 0.1 내지 약 4.0 kJ/㎡;

[0090] (iii) 약 0.5 내지 약 3.0 kJ/㎡;

[0091] (iv) 약 8.0 내지 약 12.0 kJ/㎡; 또는

[0092] (v) 약 9.0 내지 약 11.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0093] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 라미네이트 구조에 관한 것이고, 여기서, 접착성 중합체 중간층은 1㎠ 당 0.04 내지 10,000 구역을 포함한다.

[0094] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 라미네이트 구조에 관한 것이고, 여기서, 상기 하나 이상 분리된 탈결합 구역 중 적어도 하나는 상기 API 및/또는 상기 첫번째 유리 기판 또는 상기 두번째 유리 기판의 적어도 하나와 동일평면상(coplanar)이다.

[0095] 놀랍게도, 중간층 및 라미네이트 성능이, 접착성 중합체 중간층 및 유리 시트의 계면에서 접착성 중합체 중간층 내에 탈결합 영역을 제공하여 더 적은 접착-촉진 재료를 이용하여 예시된 바와 같이 제어된 탈결합을 가능하게 하여서, 향상되는 것을 나타내었다. 추가로, 비-균일한, 제어된 접착이 탈결합 영역-유리 접착력, 라미네이트 인열 저항, 및 라미네이트 파손-후 내구성의 고유한 조합을 생성하는 것으로 나타났다. 향상된 성능을 볼-온-링(ball-on-ring), 주기적 풍화, 및 본원에 기재된 다른 시험을 포함하는 상이한 방식으로 측정한다. 개선된 접착은 이러한 탈결합 영역을 포함하는 라미네이트의 개선된 내구성을 야기한다.

[0096] 제어된 탈결합 구역 처리 (Controlled debonding zone treatments; CDZT)는 라미네이트 성능 특징의 추가 최적화를 가능하게 하는 것으로 밝혀졌다; 주로 종래 기술과 비교하여 API 내에 유리 및 API의 계면에서 탈결합 영역의 제공된 단위 두께에서 라미네이트 인열 저항. 라미네이트의 내구성은 또한 각각의 라미네이트를 파괴하는 작용을 하는 충격 또는 다른 극도로 적용된 힘하에서 라미네이트 통합성의 측면을 에너지 흡수 능력의 측면과 균형을 유지시키기 위해 최적화될 수 있다.

[0097] CDZT 방법론은 중간층 및 강성 기판 사이의 계면 접촉 영역 내에 및 둘레에서 전체 구역을 고려한다. 이는 처리의 임의의 직접적인 적용을 수용하지 않을 수 있는 구역/면적을 포함할 것이고, 즉, 이들 면적/구역은 실질적으로 중합체 중간층의 및 강성 기판의 원래 성질을 갖는다. 이들 면적/구역의 탈결합 거동은 처리 면적/구역의 설계 및 탈결합 성질의 크기를 요인으로 포함한다. 이들 상이한 구역의 탈결합 거동 및 상호작용은 이러한 기술 분야에서 이점을 제공한다.

[0098] CDZT 접근법은 유리 기판 및 중합체 중간층 간의 계면에서 또는 그 근처에서 탈결합 '사전'을 유발하기 위해 필요한 에너지에 대한 범위 및 경계 제한 둘 다를 정의하는 것을 수반한다. 이들 경계 조건은 적어도 하나의 하한 및 하나의 상한을 가질 것이다. 각각의 하한 및 상한은 적어도 하나의 바이모달(bimodal) 또는 다중-형식 접착력 수준이 생성되는 처리 적용을 통해 생성될 것이고, 여기서, 접착/탈결합 특징은 적어도 적용된 처리 조성물의 조합으로 한정되고, 중첩된 '패턴'의 기하학적 측면과 밀접하게 관련된다. 즉, CDZT는 '사이의' 공간/구역 및 '패턴화 처리'의 특정한 적용의 공간 둘 다로 이루어진다. CDZT 기술은 종래 기술의 성능을 넘어서는 우수한 라미네이트 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 이는 다양한 방식으로 수행될 수 있고, 본원에 기재된 특징 중 일부 또는 모두를 갖는다.

[0099] 하부 경계 조건은 '열악한 접착' 중 하나, 즉, 일반적인 라미네이트 사용하에 일어날 수 있는 탈결합 또는 적층분리 (전형적인 응력이, 열 팽창/수축, 중합체 중간층에서 캘리퍼 변형 및/또는 강성 기판에서 비-평면성 및 파상성, 라미네이트의 테두리 핀칭 등을 통해 적용된다) 및 라미네이트 통합성의 장기간 내구성 측면에 영향을 줄 수 있는 다른 환경적 중첩된 영향 (예를 들면, 수분 진입)이 아니어야 한다. 이의 예상되는 환경적 노출 및 사용 동안 라미네이트가 적합한 내구성 정도 및 통합성을 유지하는 능력을 갖는 것을 목적으로 한다.

[0100] 상부 경계 조건을 접착/탈결합 한계에서 설정할 수 있고, 한계 위에서 라미네이트의 중간층의 인열 저항에 측정 가능하게 영향을 주지 않는다. 이는 볼-온-링 시험 또는 구-낙하 시험 또는 충분한 에너지를 라미네이트 내로 발휘하여 유리 파손 및 중합체 중간층 내에서 각각의 파괴를 발생시킬 결과적 가능성을 야기하는 다른 시험을 통해 직접적으로 측정할 수 있다.

[0101] 상부 경계 조건을 설정/확립하기 위한 또다른 방법은, 중간층의 인열이 샘플링 사례의 50% 초과에서 일어나는 것 이상의 박리 시험 동안 수득한 에너지 값을 이용하여 수행할 수 있다. 탈결합 에너지가 너무 높아서 중합체 중간층이 약 0.8-mm 두께에서 강성 기판으로부터 탈결합보다 오히려 빈번한 인열을 야기하는 경우, 유사한 인열이 충분히 라미네이트된 조건하에 인열을 생성하는 충분한 크기의 충격 또는 다른 에너지 사건 동안 예상될 수 있음을 예상할 수 있다.

[0102] CDZT 기술은, 이론에 결부시키는 것을 원치 않으면서, 하나의 측면에서 물리적 성질이 아닌 화학적 성질 중 하나일 수 있다. 탈결합 처리는 강성 기판 및 중합체 중간층 사이의 계면에서 또는 근처에서 접착/탈결합 특징을 변경시킬 수 있는 화학적으로 활성 물질 또는 혼합물의 적용으로 이루어질 수 있다. 처리는 대안적으로 에너지 '빔', 예를 들면, 전자 빔, 감마, 플라즈마, 전자 방전, 레이저, 이온-빔 또는 다른 에너지 방법, 예를 들면, 플라즈마, 화염-처리, UV/VIS/IR 조사, 마이크로파 또는 화학적 변경, 코팅 기술, 화학적 기상 증착 등의 적용으로 이루어질 수 있다. 화학적 물질(들)의 에너지 공급원과의 조합은 또한 처리로서 이용될 수 있다. 처리는 극히 작은 치수 (즉. 처리에 의해 영향을 받는 단지 표면 원자 또는 분자 단층)일 수 있거나, 처리는 API 두께의 중간층 두께의 유한한 두께일 수 있다 (30%까지 접근). 처리는 강성 기판에 또는 중합체 중간층에 또는 이들 둘 다에 적용될 수 있다. 중합체 중간층에 적용하는 것이 일반적으로 가장 유리하다. 중간층에 직접적으로 및 중간층의 부분으로서 적용은 제조 용이성을 제공한다 (예를 들면, 롤-투-롤 프로세싱 등).

[0103] CDZT 기술은 설계될 수 있고, 강성 기판에 대한 중간층의 상대적 포지셔닝이, 상기 '패턴'의 기판 테두리(들)에 대한 정렬 및 테두리 또는 평면 연속성 중단 (구멍, 컷아웃(cutout), 홈(recess), 삽입 등.)에서 적층분리 성능이 명백하게 영향을 받을 우려 없이, 범용 방식으로 번역 및/또는 회전될 수 있는 경우 가장 유리하다.

[0104] CDZT는 임의로 임박한 적층분리 앞면에 대한 방향성 구성요소를 포함할 수 있다. 패턴은 우수하고 바람직한 기하학적 배향으로 제조될 수 있고, 이에 따라, 무작위 위치된 것보다 적층분리 앞면에 대해 보다 효과적인 결합 관계를 제공한다. 예를 들면, EX-D-011 및 -012에서 선형 패턴 둘 다는 동일한 간격 파라미터 및 적용된 용적 분율을 갖지만, 선형으로 배향되는 경우, 이에 따라, 적층분리 앞면은 상기 선 (EX-D-012)에 수직이고, 적층분리의 총량은 적층분리 앞면과 동일한 방향으로 배향된 선 (EX-D-011)에 비해 최소화된다. 적층분리 앞면이 제공된 라미네이트의 '테두리'로부터 비롯되고 전진되는 것으로 빈번히 발견되기 때문에, 패턴은 유리하게는 이러한 적층분리의 진행에 가장 잘 저항하는 것으로 간주될 수 있다.

[0105] 적용된 처리의 설계는 다양한 기술어구로 정의될 수 있다. 표면 커버리지(coverage) (또는 용적 분율)은 목적하는 효과 또는 결과를 성취하기 위해 조절할 수 있는 하나의 측면이다. 설계는 추계학적 '패턴'으로부터 규칙적인, 반복적 패턴까지 및 그 사이의 모든 변형의 전체 설계 범위를 이용할 수 있다. 설계 요소는 서로 근접하게 변할 수 있다. 설계는 개방 구조 (단리된 '섬')를 가질 수 있거나, 폐쇄된 구조 (직접적 또는 우회적 성질의 연결 경로)일 수 있다. 적용된 설계는 적용된 처리의 하부 경계 또는 상부 경계 접착/탈결합 측면에 관한 것으로

한정될 수 있다.

[0106] CZDT는 각각의 라미네이트를 파괴하는데 필요한 에너지 수준에 대한 향상된 라미네이트 성능 및/또는 다양한 혹독한 환경적 요인 (넓은-온도 변동/노출 및 높은 수분) 또는 중첩된 응력 (굴곡(flexure), 데드 또는 라이브 로드 (dead or live loads), 라미네이션 응력 등.)을 견디는 라미네이트의 내구성을 제공한다. 추가로, 광범위한 제조 변형; 예를 들면, 강성 기판 조성물, 기판 표면 청결 (예를 들면, 유리 세척 조건), 수분 조건, 부적절한 라미네이션 온도 및 체류 시간(dwell time) 등에 대한 성능의 개선된 강건성을 제공할 수 있다.

[0107] 상기 기재된 실시형태에 추가하여, 적용된 처리는 또한, 점착(cohesive) 실패 방식을, 적어도 CZDT 영역의 일부에서 나타낼 수 있는 탈결합 사건을 생성할 수 있다. 이러한 점착 실패 방식(들)은 강성 기판으로부터 중합체 중간층의 탈결합 분리의 부분인 것으로 설계된다.

[0108] 이들 및 다른 실시형태, 본 발명의 특징 및 이점을 하기한 상세한 설명 및 연관된 도면을 판독하여 당해 기술분야의 숙련가가 보다 용이하게 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0109] **도면의 간단한 설명**

본 발명의 다양한 실시형태를 첨부된 도면을 참고하여 하기에 상세하게 설명한다:

도 1은 비교적 균일한 접착력을 갖는 전형적인 중간층/유리 '라미네이트'의 박리력을 나타낸다 - 이는 종래 기술을 나타낸다.

도 2는 '추계학적(stochastic)' 타입 기하학으로 제어된 탈결합 구역 처리된 중간층/유리 '라미네이트'의 박리력을 나타낸다.

도 3은 라미네이트 인열 에너지의 측정을 위해 사용되는 '볼-온-링' 장비를 나타낸다.

도 4는, 구가 접촉하고, 이어서, 점진적으로 라미네이트를 통하여 밀어서, 이에 따라 중간층에서 인열을 생성하는, '볼-온-링' 장비에 의해 제공된 전형적인 로드/변위 플롯을 나타낸다.

도 5는 상부 유리 라이트(lite) (10), 중간층 (14), 및 하부 유리 라이트 (12)의 종래의 배치를 나타낸다. 중간층 표면 (16)은 전형적으로 표면 조도 또는 엠보싱 텍스처를 부여하여 라미네이트 프로세싱 동안 탈기되도록 한다. 종래 기술에서, 표면의 조성은 본질적으로 벌크(bulk) 중간층 조성과 동일하고, 즉, 라미네이트된 물품의 형성에서 유리 표면과의 융합과 상호작용을 주문맞춤하기 위한 이의 구성을 변경하려는 시도가 없었다.

도 6은 상기 기술 (제어된 탈결합 구역 처리)의 횡단면 다이어그램을 나타낸다. 처리를 강성 기판 표면에 적용할 수 있거나, 중합체 중간층, 또는 이들 둘 다의 표면에 적용하거나 이에 또는 근처에 위치시킬 수 있다.

도 7a-e는 본 발명의 특정 실시형태의 도식적인 횡단면도이다. 도 2a는 유리의 상부 라이트 (10), 이의 외부 표면을 포함하는 중간층, 기저 중간층에 의해 영향을 받는 성질을 갖는 유리의 하부 라이트 (12)와 결합되는 되는 '제어된 탈결합 구역 처리' 층으로 정의된 구역 (26) 및 (28)로 이루어진 라미네이트의 기본적인 배열을 도시한다.

도 8은 실시예 섹션에 기재된 적층분리 시험의 배치의 '평면도'를 나타낸다.

도 9는 실시예 섹션에 기재된 적층분리 시험의 배치의 '횡단면' 유형의 도면를 나타낸다.

도 10은 점-형태 구역을 갖는 중간층의 대표적인 격자상-유사 패턴을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0110] **발명의 상세한 설명**

[0111] 본 발명은 중합체 중간층 조성물, 및 이러한 중간층을 포함하는 유리 라미네이트에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 분리된 구역을 포함하는 접착성 중합체 중간층 (API)을 포함하는 라미네이트 구조에 관한 것이다. 이러한 분리된 구역은 API 및 유리 기판의 계면에서 API 상에 위치한다. 이들 분리된 구역은 변형된 API-유리 탈결합, 라미네이트 인성, 및 라미네이트 내구성의 고유한 조합을 가능하게 한다. 이들 분리된 구역의 다양한 공간적 패턴 및 밀도, 뿐만 아니라 수득한 재료 성질이 기재된다.

[0112] 본 발명의 기본 프레임워크는 레오파드 스팟(leopard spots) 패턴의 면에서 기재된다. 그러나, 본 발명은 유사

하게 상기한 다른 분리된 구역에 적용된다.

[0113] 하나의 실시형태에서, 일부 레오파드 스팟은 탈결합에 대해 처리된 표면이고/이거나, 일부는 접착력-향상에 대해 처리된 표면이고/이거나, 일부는 전혀 처리되지 않는다. 하나의 실시형태에서, 분리된 더 어두운 스팟(spots)은 이들의 기능에서 탈결합된다. 하나의 실시형태에서, 이들 탈결합 구역은 다양한 표면 처리에 의해 야기된다. 탈결합 경향을 갖는 분리된 구역은 스팟 사이에서의 구역과 비교하여 충격시 먼저 실패할 가능성이 있다.

[0114] 또다른 실시형태에서, 분리된 더 어두운 스팟은 처리되어 이들의 접착 기능을 향상시킨다. 그러나, 스팟 사이에서의 구역은 이들의 기능에서 탈결합될 것이다. 이들 탈결합 구역은 다양한 표면 처리에 의해 야기되거나, 이들은 향상된 접착력을 갖는 표면-처리된 분리된 구역에 비해 탈결합된다. 접착 경향을 갖는 분리된 구역 또는 레오파드 스팟은 스팟 사이에서의 구역과 비교하여 충격시 먼저 실패할 가능성이 없다.

[0115] 또다른 실시형태에서, 레오파드 스팟의 일부는 접착 경향을 갖지만, 일부 다른 레오파드 스팟은 탈결합 경향을 갖는다. 이들 접착 및 탈결합 경향은 표면 처리에 의해 또는 이들의 상대적 박리 강도에 의해 생성될 수 있다. 유사하게, 스팟 사이에서의 구역의 일부는 접착 경향을 가질 수 있고, 일부 구역은 탈결합 경향을 갖는다.

[0116] 다르게 기재하면, 하나의 실시형태에서, 접착성 중합체 중간층 (API)은, 하나 또는 이들 둘 다 표면 상에, 두 세트의 분리된 구역, 접착 분리된 구역 및 탈결합 분리된 구역을 포함한다. 각 세트의 분리된 구역은 적어도 하나의 분리된 구역을 갖는다. 첫번째 세트의 분리된 구역에서--즉, 접착 구역-API의 표면 상 모든 분리된 구역 중에서 최고인 평균 박리 접착력을 갖는 구역이 존재한다. 두번째 세트의 분리된 구역에서-즉, 탈결합 구역, API의 표면 상 모든 분리된 구역 중에서 최저인 평균 박리 접착력을 갖는 분리된 구역이 존재한다. 그러나, 본 발명의 조건은 분리된 구역 (세트의 접착 분리된 구역 내에 속함)의 최대 평균 박리 접착력이 분리된 구역 (세트의 탈결합 분리된 구역 내에 속함)의 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 2 배 초과이다.

[0117] 하나의 실시형태에서, 일부 분리된 구역은 탈결합 처리에 적용되고, 일부 분리된 구역은 어떠한 탈결합 처리도 적용되지 않고, 후자는 처리된 분리된 구역보다 더 높은 접착 경향을 입증한다. 유사하게도, 또다른 실시형태에서, 일부 분리된 구역은 탈결합 처리에 적용되고, 일부 다른 분리된 구역은 접착력을 향상시키는 표면 처리에 적용된다. 유사하게, 또한 또다른 실시형태에서, 일부 분리된 구역은 탈결합 처리에 적용되고, 일부 분리된 구역은 접착력을 향상시키는 표면 처리에 적용되고, 일부 분리된 구역은 어떠한 처리도 적용되지 않는다. 접착력-제공 분리된 구역 또는 탈결합-촉진 분리된 구역은 동일한 상대적 범위의 평균 박리 강도에 속한다.

[0118] **정의**

[0119] 제어된 탈결합

[0120] 제어된 탈결합은 API 및 유리 기판 사이의 계면 영역 근처에서 접착력에서 일반적으로 평면 방향의 구역 변동성을 의미한다. 다른 식으로 설명하면, 탈결합 구역을 포함하는 계면의 접착 강도는 일반적으로 유리 기판 및 API의 계면에서 평면 방향으로 가변적이다. 이러한 변형은 이하의 다수 예시적인 실시형태에서 기재된다.

[0121] 제어된 탈결합 구역 처리

[0122] 기판 및 중합체 중간층의 계면에서 또는 근처에서 계면 구역의 탈결합 파손 에너지를 변경하는 처리. 분리에서 에너지 방출 속도/작동은 접착력 측정을 위해 킬로줄(kilojoules)/㎡로서 기록될 것이다.

[0123] 분리된 구역

[0124] "분리된 구역"은 상기 구역이 API의 표면에 포함되지만, 실질적으로 분리된 것을 의미하고, 즉, 일반적으로 접착성 중합체 중간층 (API)의 전체 면적을 평면 방향으로 덮을 수 있거나 덮지 않을 수 있는 구역은, 한정된 경계와 서로에게서 실질적으로 분리된다. 재료의 한계, 및/또는 재료의 제조 방법에서 야기되는 구역의 불연속에서 가능한 무작위 결함 -예를 들면, 최소로 서로에 "블리딩(bleed into)"될 수 있는 실질적으로 분리된 2개의 구역--이 본 발명에서 인정된다. 분리된 구역은 상이한 탈결합 파손 에너지 또는 동일한 탈결합 파손 에너지를 가질 수 있다. 분리된 구역은 시각적으로 달라 보이지 않을 수 있지만, 이들의 분리된 경계에서, 탈결합 파손 에너지는 일반적으로 당해 기술분야에 공지된 바와 같이 접착성 중합체 계면 상에서 명목상 발견되는 파손 에너지의 분산보다 크게 변화한다.

[0125] 분리된 탈결합 구역

[0126] "분리된 탈결합 구역" 또는 "탈결합 구역"은 상기 구역이 이들의 평균 박리 강도의 면에서 탈결합으로 기술됨을

의미한다. 유리 기판 및 접착성 중합체 중간층이 탈결합되는 경우, 탈결합이 주로 "탈결합 구역" 내에 주로 존재할 실질적인 가능성이 있다.

[0127] 상세한 설명은 하기에 이들의 탈결합의 측면에서 분리된 구역을 이러한 탈결합 구역을 초래하기 위한 제어된 탈결합 구역 처리의 특정한 예와 함께 논의한다. 분리된 구역은, 제어된 탈결합 처리가 적용되는지 아닌지 여부에 상관없이, API 표면 상에, 다양한 형태로 위치하고, 일부는 유리 기판에 대해 더 큰 접착력을 나타내고, 일부는 더 적은 접착력을 나타낸다. 본 발명은, 예를 들면, 분리된 구역의 박리 강도를 증가시키는 표면 처리를 구상한다.

[0128] 패턴 접착

[0129] 패턴 접착은 탈결합 처리가 중간층 및 강성 기판의 계면 영역 내에 배치를 갖는 어떤 기하학적 방식으로 배열됨을 의미한다. 패턴화 처리에 약간의 규칙성이 있다. 이러한 처리는 패턴에 인접하는 틈새(사이의) 공간과 다른 탈결합 불연속면을 생성할 것이다. 패턴 타입, 기하학 파라미터가 상이한 1개 초과의 패턴 처리가 적용될 수 있고, 기저 패턴 처리시 오버랩 또는 중첩될 수 있거나, 틈새 공간 내에 떨어질 수 있거나, 또는 임의의 이의 조합일 수 있다.

[0130] 추계학(Stochastic)

[0131] "추계학"은 아이템 또는 패턴이 무작위로 결정되고, 일반적으로 정확히 예측될 수 없음을 의미한다. 따라서, 본원에 사용된 추계학적 패턴은 무작위 패턴이다.

[0132] 추계학적으로 다양한 접착

[0133] "추계학적으로 다양한 접착"은 탈결합 처리가 중간층 및 강성 기판의 계면 영역 내에 '무작위-형상' 배치에 접근함을 의미한다. 이러한 처리는 더 균일한 필드의 접착/탈결합으로부터 탈결합 불연속면을 생성할 것이다.

[0134] 균일한 접착력

[0135] 균일한 접착력은 계면 영역에서 접착/탈결합이 중합체 중간층 두께의 5% 내지 100%의 계면 면적 영역 기준으로 측정한 위치-에서-위치로 ± 10% 초과로 변하지 않는 방식으로 실질적으로 발생함을 의미한다.

[0136] 범용 포지셔닝(Universal positioning)

[0137] "범용 포지셔닝"은, 유리 패널이 배향에 관련되지 않고 중간층 위로 놓여지도록 하여 이에 따라 중간층이 최소량의 폐기물로 절단될 수 있는 방식으로, 접착 개질제가 유리 또는 중간층 또는 이들 둘 다에 적용되는 것을 의미한다.

[0138] 환상성(Circularity)

[0139] 환상성, C는, 구역이 원형과 유사한 정도로서 정의하고, 둘레의 평활도, 길이 P를 고려한다. 이는 환상성이 구역 및 조도 둘 다의 측정치임을 의미한다. 따라서, 구역이 완전하게 둥글고, 평활한 원형에서 멀어질수록, 환상성 값은 낮아진다. 환상성은 무차원 값이다. 여기서, A는 특징(feature) 면적인 경우, ISO9276-6은 하기와 같이 환상성을 정의한다:

[0140] $$C = \sqrt{\frac{4\pi A}{P^2}}$$

[0141] 경도

[0142] 경도, S는, 구역의 전반적인 오목형상의 측정치이다. 이는 하기 제공된 볼록한 외곽 면적, Ac로 나누어진 이미지 면적, A로서 정의된다. 따라서, 구역이 더욱 견고해짐에 따라, 이미지 면적 및 볼록한 외곽 면적은 서로 접근하고, 하나의 경도 값을 야기한다. 그러나, 구역이 폐쇄된 원형에서 벗어나는 경우, 볼록한 외곽 면적은 증가하고, 계산된 경도는 감소한다. 경도는 무차원 값이다.

[0143] $$S = \frac{A}{A_C}$$

[0144] 유효 직경

[0145] "유효 직경"은 본원에 기재된 임의의 형태를 갖는 구역의 면적과 동일한 면적을 갖는 원형의 직경을 의미한다.

[0146] 하나의 측면에서, 본 발명은, 유리의 하나 이상 층과 합쳐져서 라미네이트를 형성하는 경우, 개선된 인성, 접착력 및 내구성의 조합을 제공하는, 제어된 탈결합 처리를 포함하는 중합체 중간층을 제공한다.

[0147] 하나의 측면에서, 본 발명은, 중합체 중간층의 하나 이상 층이 합쳐져서 라미네이트를 형성하는 경우, 개선된 인성, 접착력 및 내구성의 조합을 제공하는, 제어된 탈결합 처리를 포함하는 하나 이상 강성 기판을 제공한다.

[0148] 하나의 측면에서, 본 발명은 적어도 하나의 중합체 중간층 및 적어도 하나의 유리 시트를 포함하는 라미네이트를 제공하고, 여기서, 제어된 탈결합 처리는 중합체 중간층, 유리, 또는 이들 둘 다의 표면 상으로 배치되어, 제어된 탈결합 구역 또는 영역을 제공하고, 여기서, 상기 라미네이트는 개선된 인성, 접착력 및 내구성의 조합을 나타낸다.

[0149] 또다른 측면에서, 본 발명은 실질적으로 균일하고 가변적인 파손 인성을 가져서 탈결합이 미리 정해진 파손 에너지 수준에서 발생하는 분리된 탈결합 구역을 생성하는 제어된 탈결합 처리를 제공한다.

[0150] 또다른 측면에서, 본 발명은 실질적으로 분리되고 더 크고 및 더 낮은 파손 에너지로 가변적인 파손 인성을 갖는 탈결합 구역을 생성하는 제어된 탈결합 처리를 제공한다.

[0151] 또한 또다른 측면에서, 본 발명은 실질적으로 분리되고, 실질적으로 균일한 패턴을 갖고; 더 크고 및 더 낮은 파손 에너지로 가변적인 파손 인성을 갖는 탈결합 구역을 생성하는 제어된 탈결합 처리를 제공한다.

[0152] 또한 또다른 측면에서, 본 발명은 실질적으로 분리되고, 실질적으로 추계학적 패턴을 갖고; 더 크고 및 더 낮은 파손 에너지로 가변적인 파손 인성을 갖는 탈결합 구역을 생성하는 제어된 탈결합 처리를 제공한다.

[0153] 본 개시내용에서, 유리는 예시적인 기판으로 사용된다. 다른 기판, 예를 들면, 중합체 기판이 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리카보네이트 및 다른 투명한 중합체 기판이 또한 본 발명에서 구상된다.

[0154] 본 명세서의 맥락에서, 모든 공보, 특허 출원, 특허 및 다른 본원에 언급된 참조문헌은, 달리 지시하지 않는 한, 완전히 제시된 것처럼 모든 목적을 위해 이들의 전문이 본원에 참조로서 명백하게 포함된다.

[0155] 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 개시내용이 속하는 기술 분야의 숙련가가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 모순이 있는 경우 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다.

[0156] 명백하게 명시되는 경우를 제외하고는, 등록상표는 대문자로 나타낸다.

[0157] 달리 기재되지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다.

[0158] 달리 기재되지 않는 한, psi 단위로 표현되는 압력은 게이지압이고, kPa 단위로 표현되는 압력은 절대압이다. 그러나, 압력 차이는, 절대압으로 표현된다 (예를 들면, 압력 1은 압력 2보다 25 psi 더 크다).

[0159] 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 또는 상한 및 하한 값의 목록으로 제공되는 경우, 범위가 개별적으로 개시되는지 여부에 상관없이, 임의의 상한 및 하한의 임의의 쌍으로부터 형성되는 모든 범위를 구체적으로 기재한 것으로 이해하여야 하고, 여기서, 수치 값의 범위는 본원에 기재되고, 달리 나타내지 않는 한, 범위는 이의 종점, 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함함을 의도한다. 본 개시내용의 범위가, 범위를 한정하는 경우 기재된 특정한 값에 제한되는 것을 의도하지 않는다.

[0160] 용어 "약"이 사용되는 경우, 특정한 효과 또는 결과가 특정한 허용오차 내에 수득될 수 있고, 당해 분야의 숙련가가 허용오차를 입수하는 방법을 알고 있다는 것을 의미하기 위해 사용된다. 용어 "약"이 값 또는 범위의 종점을 기술하기 위해 사용되는 경우, 개시내용은 언급된 특정한 값 또는 종점을 포함하는 것을 이해하여야 한다.

[0161] 본원에 사용된 용어 "포함하다(comprises)", "포함하는(comprising)", "포함하다(includes)", "포함하는(including)", "갖다(has)", "갖는(having)" 또는 임의의 다른 변형은, 비-배타적인 포함을 포함하는 것을 의도한다. 예를 들면, 요소의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 장비는 이들 요소만으로 반드시 한정되는 것은 아니지만, 이러한 공정, 방법, 물품, 또는 장비는 명시적으로 기재하지 않거나 이에 내재하는 다른 요소를 포함할 수 있다.

[0162] 전환 구절 "로 이루어진"은 청구항에 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 배제하고, 청구항에 이와 일반적으로 연관되는 불순물을 제외하고는 기재된 것 이외의 재료를 포함하는 것을 폐쇄한다. 구절 "로 이루어

진"은 전제부 직후 보다는 청구항의 중간의 구절에서 나타나는 경우, 구절에 기재된 요소만을 한정하고; 다른 요소를 전체로서 청구항으로부터 배제하지 않는다.

[0163] 전환 구절 "로 본질적으로 이루어진"은 명시된 재료 또는 단계 및 청구된 발명의 실질적으로 기본적이고 신규한 특성(들)에 영향을 주지 않는 것들로 청구의 범위를 제한한다. "로 본질적으로 이루어진" 청구항은 "로 이루어진" 형식으로 작성된 폐쇄된 청구항 및 "포함하는" 형식으로 작성된 완전히 개방된 청구항 사이의 절충안을 차지한다. 이러한 첨가제에 적합한 수준에서 본원에 정의된 선택적인 첨가제, 미량의 불순물은 용어 "로 본질적으로 이루어진"에 의한 조성물에서 배제되지 않는다.

[0164] 추가로, 명시적으로 반대로 나타내지 않는 한, "또는" 및 "및/또는"은 포괄적임을 언급하고, 배타적이지 않다. 예를 들면, 조건 A 또는 B, 또는 A 및/또는 B는, 하기한 것 중 하나를 만족한다: A는 참 (또는 존재)이고, B는 거짓 (또는 부재)이고, A는 거짓 (또는 부재)이고, B는 참 (또는 존재)이고, A 및 B 둘 다는 참 (또는 존재)이다.

[0165] 다양한 요소 및 본원 구성요소를 기술하기 위해 하나("a" 또는 "an")의 사용은 단지 편의적이고, 개시내용의 일반적인 의미를 제공한다. 본 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 판독하여야 하고, 단수는 또한 다르게 의미하는 것이 명백하지 않는 한 복수를 포함한다.

[0166] 용어 "우세한 부분" 또는 "우세하게"는, 본원에 사용된 달리 정의되지 않는 한, 참조된 재료 50% 초과를 의미한다. 명시되지 않는 경우, 백분율은 분자 (예를 들면, 수소 및 에틸렌)를 언급하는 경우 몰 기준이고, 그외에는 중량 기준이다 (예를 들면, 첨가제 함량의 경우).

[0167] 용어 "실질적인 부분" 또는 "실질적으로"는, 본원에 사용된 달리 정의되지 않는 한, 사용되는 문맥에서 숙련가에게 이해되는 모든 또는 거의 모든 또는 주요한 방법을 의미한다. 상업적-규모 또는 시판-규모 상황에서 일반적으로 발생하는 100%로부터 약간의 합리적인 변동을 고려하는 것을 의도한다.

[0168] 본원에 사용된 용어 "공중합체"는 2개 이상의 공단량체의 공중합으로 야기되는 공중합된 단위로 구성된 중합체를 언급한다. 이와 관련하여, 공중합체는 이의 구성성분 공단량체 또는 이의 구성성분 공단량체의 양에 관하여 본원에 기재될 수 있고, 예를 들면 "에틸렌 및 15 중량%의 아크릴산을 포함하는 공중합체", 또는 유사한 기재를 포함한다. 이러한 기재는 하기의 경우에 비공식으로 고려될 수 있다; 공중합된 단위로서 공단량체를 언급하지 않는 경우; 공중합체에 대한 종래의 명명법, 예를 들면, 국제 순수 및 응용 화학 연합 (IUPAC) 명명법을 포함하지 않는 경우; 제조방법-에 의한-제품 전문용어를 사용하지 않는 경우; 또는 다른 이유. 그러나, 본원에 사용된 이의 구성성분 공단량체 또는 이의 구성성분 공단량체의 양에 관하여 공중합체의 기재는 공중합체가 명시된 공단량체의 공중합된 단위를 (명시된 경우 명시된 양으로) 포함함을 의미한다. 이와 같은 제한된 상황으로 분명히 지시하지 않는 경우 공중합체가 제공된 공단량체를 제공된 양으로 포함하는 반응 혼합물의 생성물이 아닌 것이 필연적인 결과로 이어진다.

[0169] 용어 "이원중합체"는 본질적으로 이루어진 2개의 단량체중합체를 언급하고, 용어 "삼원중합체"는 적어도 3개의 단량체를 포함하는 중합체를 언급한다.

[0170] 본원에 사용된 용어 "산 공중합체"는 α-올레핀, α,β-에틸렌성 불포화 카복실산의 공중합된 단위, 및 임의로 다른 적합한 공단량체(들), 예를 들면, α,β-에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르를 포함하는 공중합체를 언급한다.

[0171] "(메트)아크릴레이트"와 같은 본원에 사용된 용어 "(메트)아크릴성"은, 단독으로 또는 조합된 형태로, 예를 들면, 아크릴성 또는 메타크릴성, 예를 들면, "아크릴산 또는 메타크릴산", 또는 "알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트"를 언급한다.

[0172] 본원에 사용된 용어 "이오노머"는 일반적으로 카복실레이트 염, 예를 들면, 암모늄 카복실레이트, 알칼리 금속 카복실레이트, 알칼리토 카복실레이트, 전이 금속 카복실레이트 및/또는 이러한 카복실레이트의 조합인 이온성 그룹을 포함하는 중합체를 언급한다. 이러한 중합체는 일반적으로 본원에 정의된 산 공중합체인 전구체 또는 모 중합체의 카복실산 그룹을 부분적으로 또는 완전히 중화시켜, 예를 들면, 염기와 반응시켜 제조된다. 본원에 사용된 알칼리 금속 이오노머는 나트륨 이오노머, 예를 들면, 에틸렌 및 메타크릴산의 공중합체이고, 여기서, 공중합된 메타크릴산 단위의 카복실산 그룹의 전부 또는 부분은 중화되고, 실질적으로 모든 중화된 카복실산 그룹이 나트륨 카복실레이트의 형태로 존재한다.

[0173] 편의상, 본 발명의 다수의 요소는 개별적으로 논의되고, 선택 목록이 제공될 수 있고, 수치 값은 범위일 수 있

지만; 그러나, 본 개시내용의 목적을 위해, 본 개시내용의 범위를 제한하는 것으로 또는 임의의 이러한 개별적인 구성요소, 목록 항목 또는 범위의 조합을 임의의 청구범위를 위해 본 개시내용을 뒷받침하는 것으로 고려하여서는 안된다. 달리 기재되지 않는 한, 본 개시내용으로 가능한 각각의 및 모든 조합은 모든 목적을 위해 명백하게 개시된 것으로 고려되어야 한다.

[0174] 본원에 기재된 것과 유사하거나 동일한 방법 및 재료가 본 개시내용의 실행 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 본원에 기재되어 있다. 따라서 본원의 재료, 방법, 및 예시는 단지 예시적이고, 구체적으로 기재되지 경우를 제외하고는, 제한하는 것을 의도하지 않는다.

[0175] 폴리(비닐)아세탈 수지

[0176] 본 발명에 따라서, 가소화된 폴리비닐아세탈 조성물, 바람직하게는 폴리비닐부티랄 조성물이 본원에 제공되고, 여기서, 조성물은 (a) ASTM D1396-92에 따라서 측정하여 약 12 내지 약 34, 바람직하게는 약 15 내지 약 34의 하이드록실가를 갖는 폴리비닐아세탈 수지; (b) 폴리비닐아세탈 수지의 건조 중량으로 기준으로 하여 약 20에서, 또는 약 30에서, 내지 약 60까지, 또는 약 50까지, 백당 부(parts per hundred) (pph)의 소정량의 가소제; 및 (c) 항산화제 기능을 갖는 올리고머 장애 아민 광 안정화제 (HALS)를 포함하는 광 안정화제/항산화제 첨가제 패키지를 포함하고; 여기서, 실질적으로 어떠한 추가 항산화제도 존재하지 않는다. 가소화된 폴리비닐아세탈 조성물이 가소화된 폴리비닐부티랄 조성물인 것이 추가로 제공된다. 추가로, 가소화된 폴리비닐아세탈 조성물을 포함하는 시트, 뿐만 아니라 상기 시트를 포함하는 라미네이트가, 본원에 제공된다.

[0177] 적합한 폴리비닐아세탈 수지 및 이들의 제조를 위한 공정은 상기 포함된 US8329793B2, US2016/0214354A1, US2016/0214352A1, US2017/0253704A1, US2017/0072665A1 및 US2017/0217132A1, 및 하기 언급된 다른 공보에 예시된 바와 같이 관련 기술분야에 일반적인 의미에서 숙련가에게 잘 공지되어 있다. 이들 수지는, 예를 들면, 최종-사용 표준에 대한 허용되는 충격 강도, 허용되는 접착력, 색조가 약한 색(low color), 낮은 헤이즈(haze), 및 최종-사용 조건의 상대적으로 작은 변화를 나타낸다.

[0178] 폴리비닐아세탈 수지를 폴리비닐 알콜과 알데히드와의 아세탈화와 같은 종래 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 폴리비닐 알콜을 상응하는 폴리비닐 아세테이트의 가수분해로 제조한다.

[0179] 폴리비닐아세탈 수지의 원 재료로서 제공되는 폴리비닐 알콜의 점도 평균 중합도는 전형적으로 100 이상, 또는 300 이상, 또는 400 이상, 또는 600 이상, 또는 700 이상, 또는 750 이상, 또는 900 이상, 또는 1200 이상이다. 폴리비닐 알콜의 점도 평균 중합도가 너무 낮은 경우, 침투 저항 또는 크리프 저항 성질(creep resistance), 특히 고온 및 고습 조건하에, 예를 들면, 85℃ 및 85% RH에서 크리프 저항 성질이, 저하될 우려가 있다. 추가로, 폴리비닐 알콜의 점도 평균 중합도는 전형적으로 5000 이하, 또는 3000 이하, 또는 2500 이하, 또는 2300 이하, 또는 2000 이하이다. 폴리비닐 알콜의 점도 평균 중합도가 5000 초과인 경우, 수지 필름의 압출이 어려워질 우려가 있다.

[0180] 폴리비닐아세탈 수지의 점도 평균 중합도가 원 재료로서 제공되는 폴리비닐 알콜의 점도 평균 중합도와 일치하기 때문에, 상기한 폴리비닐 알콜의 바람직한 점도 평균 중합도는 폴리비닐아세탈 수지의 전형적인 점도 평균 중합도와 일치한다는 것을 주목하여야 한다.

[0181] 폴리비닐아세탈 수지는 일반적으로 비닐 아세탈 단위, 비닐 알콜 단위 및 비닐 아세테이트 단위로 구성되고, 이들 각각의 단위는, 예를 들면, JIS K 6728의 "폴리비닐 부티랄을 위한 시험 방법" 또는 핵자기 공명 방법 (NMR)으로 측정할 수 있다.

[0182] 전형적으로, 약 12 내지 약 34, 바람직하게는 약 15 내지 약 34의 하이드록실가를 갖는 폴리비닐아세탈 수지가 사용된다 (ASTM D1396-92에 따라서 측정).

[0183] 폴리비닐아세탈 수지가 비닐 아세탈 단위 이외의 단위를 포함하는 경우, 비닐 알콜의 단위 수량 및 비닐 아세테이트의 단위 수량를 측정하고, 이들 둘 다의 단위 수량을 비닐 아세탈 단위 수량으로부터 공제하여, 비닐 아세탈 단위 이외의 단위를 포함하지 않는 경우에 나머지 비닐 아세탈 단위 수량을 계산할 수 있다.

[0184] 폴리비닐 알콜의 아세탈화에 사용되는 알데히드는 1 이상 및 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 바람직하게는 알데히드이다. 알데히드의 탄소 수가 12 초과인 경우, 아세탈화의 반응성은 저하되고, 또한, 수지의 블록킹은 반응 동안 생성되기 쉽고, 폴리비닐 아세탈 수지의 합성은 어려움을 동반하기 쉽다.

[0185] 알데히드는 특별히 한정되지 않고, 이의 예는 지방족, 방향족, 또는 지환족 알데히드, 예를 들면, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, n-부틸 알데히드, 이소부틸 알데히드, 발레르알데히드, n-헥

실 알데히드, 2-에틸부틸 알데히드, n-헵틸 알데히드, n-옥틸 알데히드, n-노닐 알데히드, n-데실 알데히드, 벤즈알데히드, 신남알데히드 등을 포함한다. 이들 중에서, 2개 이상 및 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 알데히드가 바람직하고, 무엇보다도, 부틸 알데히드가 특히 바람직하다. 추가로, 상기한 알데히드는 단독으로 사용될 수 있거나, 이의 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 또한, 다른 관능기 등을 갖는 다관능성 알데히드 또는 알데히드들의 소량이 또한 20질량% 이하 범위의 소정량으로 조합하여 사용될 수 있다.

[0186] 폴리비닐아세탈 수지는 가장 바람직하게는 폴리비닐 부티랄이다.

[0187] 폴리(비닐)아세탈 수지를 위한 가소제

[0188] 하나의 실시형태에서, 본 발명의 폴리비닐아세탈 수지 조성물은 가소제를 포함한다. 적합한 가소제는 가소화된 PVB 시팅 조성물의 제조에서 공지되거나 종래 사용되는 것으로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 본원에 사용하기 위해 적합한 가소제는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 가소제 또는 가소제의 혼합물일 수 있다: 지방족 디올과 폴리에테르 디올 또는 폴리에테르 폴리올의 디에스테르을 포함하는 카복실산과의 화학적 반응으로 수득한 디에스테르; 및, 다가 카복실산 및 지방족 알콜로부터 수득한 에스테르. 편의상, 본 발명의 시트 조성물을 기술하는 경우, 가소제의 혼합물은 "가소제"로서 본원에 언급될 수 있다. 즉, 본원에 사용된 단어 "가소제"의 단수 형태는 하나의 가소제의 사용 또는 제공된 시트 조성물에서 2개 이상의 가소제의 혼합물의 사용을 나타낼 수 있다. 의도된 용도는 당해 기술 분야의 숙련가에게 명백할 것이다. 본원에 사용하기 위한 바람직한 가소제는 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜과 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카복실산과의 반응으로 수득한 디에스테르; 및 세박산과 1 내지 18개의 탄소 원자 지방족 알콜과의 반응으로 수득한 디에스테르이다. 보다 바람직하게는 가소제는 테트라에틸렌 글리콜 디(2-헵타노에이트) (4G7), 트리에틸렌글리콜 디-(2-에틸 헥사노에이트) (3GO), 디헥실 아디페이트 (DHA), 트리에틸렌 글리콜 디(2-에틸부티레이트 (3GH) 또는 디부틸 세바케이트 (DBS)이다. 가장 바람직하게는 가소제는 3GO이다.

[0189] 하나의 실시형태에서, 분리된 구역은 '가소화되지 않은' PVB 또는 임의의 다른 적합한 재료 (중합체 또는 그 외)에 의해 생성된다. 또다른 방법을 기재하면, 가소제는 적용되는 처리에서 필요하지 않다.

[0190] 폴리(비닐)아세탈 수지를 위한 선택적인 첨가제

[0191] 본 발명의 폴리(비닐) 아세탈 수지는 계면활성제를 포함할 수 있다. 본원에 사용하기 위해 적합한 계면활성제는 폴리비닐아세탈 제조의 기술에서 유용한 것으로 공지된 것일 수 있다. 예를 들면, 본원에 사용하기 위해 적합한 계면활성제는 다음을 포함한다: 나트륨 라우릴 설페이트; 암모늄 라우릴 설페이트; 나트륨 디옥틸 설포석시네이트; 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 암모늄 퍼플루오로카복실레이트; 나트륨 아릴 설포네이트, 염소화된 사이클로펜타디엔 및 말레산 무수물의 부가물; 부분적으로 중화된 폴리메타크릴산; 알킬아릴 설포네이트; 나트륨 N-올레일-N-메틸 라우레이트; 나트륨 알킬아릴 폴리에테르 설포네이트; 트리에탄올아민 라우릴 설페이트; 디에틸디사이클로헥실 암모늄 라우릴 설페이트; 나트륨 2차-알킬 설페이트; 황산화 지방 산 에스테르; 황산화 아릴 알콜; 등. 바람직한 계면활성제는 나트륨 라우릴 설페이트, 나트륨 디옥틸 설포석시네이트, 나트륨 코코메틸 타우라이드, 및 데실(설포페녹시)벤젠설폰산 디나트륨 염을 포함한다. 나트륨 도데실 설페이트 (SDS) 및 나트륨 라우릴 설페이트 (SLS)가 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다.

[0192] 계면활성제는 실행되는 특정한 세트의 공정 조건에 대해 임의의 유효량으로 포함될 수 있다. 계면활성제는 폴리비닐아세탈을 제조하기 위해 궁극적으로 사용되는 폴리 비닐아세테이트 수지의 중량을 기초로 하여, 약 0.01에서, 또는 약 0.10에서, 또는 약 0.15에서, 약 0.85까지, 또는 약 0.80까지, 또는 약 0.75까지, 또는 약 0.70까지의 중량pph 양으로 포함될 수 있다.

[0193] 추가로, 또한 하나 이상 접착 개질제의 첨가를 통해 목적하는 경우, 유리 등에 대한 수득한 라미네이트의 접착력을 제어할 수 있다. 전형적인 접착 개질제는, 예를 들면, 국제 특허 출원 공보 번호 WO03/033583A1에 개시된 것을 포함한다. 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염이 전형적으로 사용되고, 예를 들면, 칼륨, 나트륨, 마그네슘의 염 등이다. 염의 예는 유기산, 예를 들면, 옥탄산, 헥산산, 부티르산, 아세트산 및 포름산의 염; 무기산, 예를 들면, 염산 및 질산의 염; 등을 포함한다. 마그네슘 화합물이 바람직하다.

[0194] 이오노머

[0195] 본 발명에 따라서, 이오노머 수지는 에틸렌으로부터 유도된 구성성분 단위, α,β-불포화 카복실산으로부터 유도된 구성성분 단위 및 하기한 임의로 다른 구성성분 단위를 갖는 수지를 포함하는 나트륨-중화된 에틸렌-α,β-불포화 카복실산 공중합체이고, 여기서, α,β-불포화 카복실산으로부터 유도된 구성성분 단위의 적어도 일부

를 나트륨 이온으로 중화한다.

[0196] 염기 중합체로서 제공되는 에틸렌-α,β-불포화 카복실산 공중합체에서, α,β-불포화 카복실산으로부터 유도된 구성성분 단위의 함량 비율은 전형적으로 2질량% 이상, 또는 5질량% 이상 (총 공중합체 질량 기준)이다. 추가로, α,β-불포화 카복실산으로부터 유도된 구성성분 단위의 함량 비율은 전형적으로 30질량% 이하 (총 공중합체 질량 기준)이다.

[0197] 이오노머를 구성하는 α,β-불포화 카복실산의 예는, 제한 없이, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 및 이들 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 하나의 실시형태에서, α,β-에틸렌성 불포화 카복실산은 아크릴산, 메타크릴산, 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 또다른 실시형태에서, α,β-에틸렌성 불포화 카복실산은 메타크릴산이다.

[0198] 에틸렌 산 공중합체는 하나 이상 추가 공단량체(들)의 공중합된 단위, 예를 들면, α,β-에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르를 추가로 포함할 수 있다. 존재하는 경우, 3 내지 10, 또는 3 내지 8개의 탄소를 갖는 알킬 에스테르를, 전형적으로 사용한다. 불포화 카복실산의 적합한 에스테르의 특정 예는, 제한 없이, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 3급-부틸 아크릴레이트, 3급-부틸 메타크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 운데실 아크릴레이트, 운데실 메타크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디부틸 말레에이트, 디메틸 푸마레이트, 디에틸 푸마레이트, 디부틸 푸마레이트, 디메틸 푸마레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 및 이들 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 추가 공단량체는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 및 이들 둘 이상의 혼합물로부터 선택된다. 또다른 실시형태에서, 추가 공단량체는 n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 이소부틸 메타크릴레이트 중 하나 이상이다. 또다른 실시형태에서, 추가 공단량체는 n-부틸 아크릴레이트 및 이소부틸 아크릴레이트 중 하나 또는 이들 둘 다이다.

[0199] 적합한 에틸렌 산 공중합체는 190℃ 및 2.16 kg에서 ASTM 방법 D1238-89에 따라 측정하여 약 1에서, 또는 약 2에서, 약 4000 g/10 min까지, 또는 1000 g/10 min까지, 또는 약 400 g/10 min까지의 용융 유속 (MFR)을 갖는다.

[0200] 최종적으로, 적합한 에틸렌 산 공중합체를, 예를 들면, 미국 특허 번호 3404134, 5028674, 6500888, 6518365, 8334033 및 8399096에 기재된 바와 같이 합성할 수 있다. 하나의 실시형태에서, 미국 특허 번호 8399096에 기재된 방법을 사용하고, 충분히 높은 수준 및 상호보완적인 양의 두번째 α,β-에틸렌성 불포화 카복실산의 유도체가 반응 혼합물에 존재한다.

[0201] 이오노머를 수득하기 위해, 에틸렌 산 공중합체는 하나 이상 염기와의 반응에 의해 부분적으로 중화된다. 에틸렌 산 공중합체를 중화시키기 위해 적합한 절차의 예는 미국 특허 번호 3404134 및 6518365에 기재되어 있다. 중화 후, 약 1%에서, 또는 약 10%에서, 또는 약 15%에서, 또는 약 20%에서, 약 90%까지, 또는 약 60%까지, 또는 약 55%까지, 또는 약 30%까지의, 에틸렌 산 공중합체에 존재하는 카복실산 그룹의 수소 원자는 다른 양이온으로 대체된다. 대안적으로 기재하면, 약 1%에서, 또는 약 10%에서, 또는 약 15%에서, 또는 약 20%에서, 약 90%까지, 또는 약 60%까지, 또는 약 55%까지, 또는 약 30%까지의, 에틸렌 산 공중합체에 존재하는 카복실산 그룹의 전체 함량이 중화된다. 또다른 대안적인 표현에서, 산 그룹은, 에틸렌 산 공중합체에 존재하는 카복실산 그룹의 전체 함량을 기준으로 하여, 비-중화된 에틸렌 산 공중합체에 대해 계산 또는 측정하여, 약 1%에서, 또는 약 10%에서, 또는 약 15%에서, 또는 약 20%에서, 약 90%까지, 또는 약 60%까지, 또는 약 55%까지, 또는 약 30%까지의 수준으로 중화된다. 중화 수준은 특정 최종 용도에 맞게 조정할 수 있다.

[0202] 이오노머에서 카복실레이트 음이온에 대한 카운터이온은 나트륨 양이온이다. 본 발명에 사용된 이오노머는 나트륨-중화된 이오노머이지만, 나트륨 양이온이 아닌 카운터이온이, 이오노머에서 카복실레이트 그룹의 전체 당량을 기준으로 하여, 5 당량% 미만, 또는 미만 3 당량%, 또는 2 당량% 미만, 또는 1 당량% 미만의 소량으로 존재할 수 있다. 하나의 실시형태에서, 카운터이온은 실질적으로 나트륨 이온이다.

[0203] 나트륨이 아닌 적합한 양이온은 조건하에 안정한 임의의 양으로 하전된 종을 포함하고, 여기서, 이오노머 조성물은 합성되고, 처리되고, 사용된다. 적합한 양이온은 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 전형적으로, 이러한 다른 양이온은 금속 양이온이고, 이는 1가, 2가, 3가, 또는 다가일 수 있다. 1가 금속 양이온은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 칼륨, 리튬, 은, 수은, 구리 등의 양이온을 포함한다. 2가 금속 양이온, 이에 제한되는 것은 아니지만, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 구리, 카드뮴, 수은, 주석, 납, 철, 코발트, 니켈, 아연의 양이온 등을 포함한다. 3가 금속 양이온은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 알루미늄, 스칸듐, 철, 이트륨 등의 양이온을 포함한다. 다가 금속 양이온은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 타탈룬, 텅스텐, 크로뮴, 세륨, 철 등의 양이온을 포함한다. 금속 양이온이 다가인 경우, 착화제, 예를 들면, 스테아레이트, 올레에이트, 살리실레이트, 및 페놀레이트 라디칼을 미국 특허 번호 3404134에 기재된 바와 같이 포함할 수 있다. 전형적으로, 존재하는 경우, 사용되는 금속 양이온은 1가 또는 2가 금속 양이온이고, 예를 들면, 리튬, 마그네슘, 아연, 칼륨, 및 이들 금속 양이온의 하나 이상의 조합이다.

[0204] 하나의 실시형태에서, 나트륨이 아닌 카운터이온은 전형적으로 산업적 상황에서 발견되는 바와 같이, 관련 기술 분야의 숙련가에 의해 인식되는 바와 같이, 최대 "오염물" 양으로 존재하다.

[0205] 수득한 나트륨-중화된 에틸렌 산 공중합체는 190℃ 및 2.16 kg에서 ASTM 방법 D1238-89에 따라 측정된 용융 지수를 갖고, 이는 상응하는 에틸렌 산 공중합체의 것 보다 낮다. 이오노머의 용융 지수는 에틸렌 산 공중합체의 용융 지수, 공중합된 산의 양, 중화 수준, 양이온의 확인 및 이의 원자가를 포함하는 다수의 인자에 좌우된다. 또한, 이오노머의 용융 지수의 목적하는 값은 이의 의도되는 최종 사용에 의해 결정될 수 있다. 전형적으로, 그러나, 이오노머는 190℃ 및 2.16 kg에서 ASTM 방법 D1238-89에 따라 측정하여 약 1000 g/10 min 이하, 또는 약 750 g/10 min 이하, 또는 약 500 g/10 min 이하, 또는 약 250 g/10 min 이하, 또는 약 100 g/10 min 이하, 또는 약 50 g/10 min 이하, 또는 약 25 g/10 min 이하, 또는 약 20 g/10 min 이하, 또는 약 10 g/10 min 이하, 또는 약 7.5 g/10 min 이하의 용융 지수를 갖는다.

[0206] 하나의 실시형태에서, 이오노머는 하기의 공중합된 단위를 포함하는 (본질적으로 포함하는) 적어도 부분적으로 나트륨-중화된 에틸렌 산 이원중합체이다:

[0207] (i) 에틸렌, 및

[0208] (ii) 약 10 wt%에서, 또는 약 15 wt%에서, 또는 약 18 wt%에서, 또는 약 20 wt%에서, 약 30 wt%까지, 또는 약 25 wt%까지, 또는 약 23 wt%까지 또는 약 22 wt%까지의, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 α,β-불포화 카복실산,

[0209] 여기서, 공중합된 단위의 중량 백분율은 에틸렌 산 공중합체의 총 중량을 기준으로 하고, 공중합된 단위의 중량 백분율의 합은 100 wt%이고, 여기서, α,β-불포화 카복실산의 카복실산 그룹의 적어도 일부를 중화시켜 나트륨 카운터이온을 갖는 카복실레이트 그룹을 포함하는 이오노머를 형성한다.

[0210] 하나의 실시형태에서, 이오노머는 하기의 공중합된 단위를 포함하는 적어도 부분적으로 나트륨-중화된 에틸렌 산 삼원중합체이다:

[0211] (i) 에틸렌,

[0212] (ii) 약 10 wt%에서, 또는 약 15 wt%에서, 또는 약 18 wt%에서, 또는 약 20 wt%에서, 약 30 wt%까지, 또는 약 25 wt%까지, 또는 약 23 wt%까지 또는 약 22 wt%까지의, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 α,β-불포화 카복실산,

[0213] (iii) 약 2 wt%에서, 또는 약 3 wt%에서, 또는 약 4 wt%에서, 또는 약 5 wt%에서, 약 15 wt%까지, 또는 약 12 wt%까지, 또는 약 11 wt%까지, 또는 약 10 wt%까지의, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 α,β-불포화 카복실산 에스테르, 및

[0214] (iv) 임의로 (iii) 이외의 소정량의 α,β-불포화 카복실산의 유도체, 이에 따라, (iii) + (iv)는 약 15 wt% 이하, 또는 약 12 wt% 이하, 또는 약 11 wt% 이하이고,

[0215] 여기서, 공중합된 단위의 중량 백분율은 에틸렌 산 공중합체의 총 중량을 기준으로 하고, 공중합된 단위의 중량 백분율의 합은 100 wt%이고, α,β-불포화 카복실산의 카복실산 그룹의 적어도 일부를 중화하여 나트륨 카운터이온을 갖는 카복실레이트 그룹을 포함하는 이오노머를 형성한다.

[0216] 이러한 삼원중합체 이오노머는 일반적으로 국제 특허 출원 번호 WO 2015/199750A1 및 WO 2014/100313A1, 뿐만

아니라 이전에 포함된 US 가출원 연속 번호 62/333,371 (2016년 5월 9일에 제출)에 개시되어 있다.

[0217] 상기한 이원중합체 또는 삼원중합체의 하나의 실시형태에서, α,β-불포화 카복실산은 메타크릴산이다.

[0218] 상기한 삼원중합체의 하나의 실시형태에서, α,β-불포화 카복실산 에스테르는 n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 또는 이의 혼합물이다.

[0219] 상기한 삼원중합체의 하나의 실시형태에서, 공중합체는 (i), (ii) 및 (iii)의 공중합된 단위로 본질적으로 이루어진다.

[0220] 열가소성 엘라스토머

[0221] 열가소성 엘라스토머를 상기한 다층 중합체 중간층에서 사용할 수 있다. 이들 재료는 일반적으로 US 공개된 특허 출원 번호 2017/0320297A1에 기재된 바와 같이 중합체 중간층 시트 및 개선된 음향 성질을 갖는 이들 시트를 포함하는 라미네이트를 제공한다. 일반적으로 말하면, "엘라스토머"로도 언급되는 이들 재료는, 일반적으로 연성 및 경성 세그먼트를 갖는 재료, 예를 들면, 폴리스티렌-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 폴리부타디엔, 폴리이소프렌/경성 세그먼트: 폴리스티렌), 폴리올레핀-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 에틸렌 프로필렌 고무/경성 세그먼트: 폴리프로필렌), 폴리비닐 클로라이드-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 폴리비닐 클로라이드/경성 세그먼트: 폴리비닐 클로라이드), 폴리우레탄-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리카보네이트/경성 세그먼트: 폴리우레탄), 폴리에스테르-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 지방족 폴리에스테르/경성 세그먼트: 방향족 폴리에스테르), 폴리에테르 에스테르-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 폴리에테르/경성 세그먼트: 폴리에스테르), 폴리아미드-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리에스테르, 또는 폴리에테르/경성 세그먼트: 폴리아미드 (예를 들면, 나일론 수지)), 폴리부타디엔-계 엘라스토머 (연성 세그먼트: 무정형 부틸 고무/경성 세그먼트: 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔 수지), 아크릴성 엘라스토머 (연성 세그먼트: 폴리아크릴레이트 에스테르/경성 세그먼트: 폴리메틸 메타크릴레이트)를 포함한다. 상기한 열가소성 엘라스토머가 단독으로 사용될 수 있거나, 이의 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다는 것을 주목하여야 한다.

[0222] 열가소성 엘라스토머에서 경성 세그먼트의 함량은 바람직하게는 열가소성 엘라스토머의 총량에 대해 약 5질량% 이상, 또는 약 7질량% 이상, 또는 약 8질량% 이상, 또는 약 10질량% 이상, 또는 약 14질량% 이상, 또는 약 16질량% 이상, 또는 약 18질량% 이상이다. 경성 세그먼트의 함량은 바람직하게는, 열가소성 엘라스토머의 총량에 대해, 약 40질량% 이하, 또는 약 30질량% 이하, 또는 약 20질량% 이하이고, 경성 세그먼트의 함량이 약 5질량% 미만인 경우, 층 B의 몰딩이 어려워지거나, tan δ의 피크의 높이는 작거나, 라미네이트의 굽힘 강성이 작거나, 고주파 영역에서 방음 성질이 저하되는 경향이 있다. 경성 세그먼트의 함량이 약 40질량% 초과인 경우, 열가소성 엘라스토머의 특징이 거의 나타나지 않거나, 방음 성능의 안정성이 저하되거나, 방음 특징이 실온 근처에서 저하되는 경향이 있다.

[0223] 열가소성 엘라스토머에서 연성 세그먼트의 함량은 바람직하게는, 열가소성 엘라스토머의 총량에 대해, 약 60질량% 이상, 또는 약 70질량% 이상, 또는 약 80질량% 이상이다. 연성 세그먼트의 함량은 바람직하게는, 열가소성 엘라스토머의 총량에 대해, 약 95질량% 이하, 또는 약 92질량% 이하, 또는 약 90질량% 이하, 또는 약 88질량% 이하, 또는 약 86질량% 이하, 또는 약 84질량% 이하, 또는 약 82질량% 이하이다. 연성 세그먼트의 함량이 약 60질량% 미만인 경우, 열가소성 엘라스토머의 특징은 거의 나타나지 않는 경향이 있다. 연성 세그먼트의 함량이 약 95질량% 초과인 경우, 층 B의 몰딩이 어렵거나, tan δ의 피크의 높이는 작거나, 라미네이트의 굽힘 강성이 작거나, 고주파 영역에서 방음 성질이 저하되는 경향이 있다. 여기서, 다수의 열가소성 엘라스토머가 혼합되는 경우, 열가소성 엘라스토머에서 경성 세그먼트 및 연성 세그먼트의 함량은 각각 혼합물의 평균 값으로 고려된다.

[0224] 서로 혼화성인 성형성 및 방음 성질 둘 다를 생성하는 관점에서, 열가소성 엘라스토머로서 경성 세그먼트 및 연성 세그먼트를 갖는 블록 공중합체를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 방음 성질을 추가로 개선시키는 관점에서, 폴리스티렌-계 엘라스토머를 사용하는 것이 바람직하다.

[0225] 추가로, 천연 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 니트릴 고무, 부틸 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 클로로설폰화 폴리에틸렌 고무, 아크릴성 고무, 불소 고무의 가교결합된 고무 등은 열가소성 엘라스토머로서 사용될 수 있다.

[0226] 열가소성 엘라스토머는 바람직하게는 방향족 비닐 단량체 및 비닐 단량체 또는 접합된 디엔 단량체의 공중합체, 또는 공중합체의 수소화 생성물이다. 방음 성질을 나타내는 고무로서의 기능 및 서로 혼화성인 플라스틱으로서

의 기능 둘 다를 제조하는 관점에서, 공중합체는 바람직하게는 방향족 비닐 중합체 블록 및 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체, 예를 들면, 폴리스티렌-계 엘라스토머이다.

[0227] 방향족 비닐 중합체 블록 및 비닐 중합체 블록 또는 접합된 디엔 중합체 블록을 갖는 공중합체, 예를 들면, 방향족 비닐 중합체 블록 및 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체가 열가소성 엘라스토머로서 사용되는 경우, 이들 중합체 블록의 결합 형태는 특히 제한되지 않고, 선형 결합 형태, 분지형 결합 형태, 방사상 결합 형태, 및 이의 2개 이상의 합한 결합 형태 중 어느 것일 수 있다. 이들 중에서, 선형 결합 형태가 바람직하다.

[0228] 방향족 비닐 중합체 블록이 "a"로서 표현되고, 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록이 "b"로서 표현되는 경우, 선형 결합 형태의 예는 a-b로서 표현된 디블록 공중합체, a-b-a 또는 b-a-b로서 표현된 트리블록 공중합체, a-b-a-b로서 표현된 테트라블록 공중합체, a-b-a-b-a 또는 b-a-b-a-b로서 표현된 펜타블록 공중합체, $(a-b)_nX$ 타입 공중합체 (X는 커플링 잔여 그룹을 나타내고, n은 2 이상의 정수를 나타낸다), 및 이의 혼합물을 포함한다. 이들 중에서, 디블록 공중합체 또는 트리블록 공중합체가 바람직하고, 트리블록 공중합체가 보다 바람직하고, 트리블록 공중합체는 a-b-a로 표현된다.

[0229] 블록 공중합체에서 비닐 단량체 단위 및 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 총합은 바람직하게는, 단량체 단위 전체에 대해, 약 80질량% 이상, 또는 약 95질량% 이상, 또는 약 98질량% 이상이다. 블록 공중합체의 일부 또는 전체에서 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록이 수소화될 수 있음을 주목하여야 한다.

[0230] 블록 공중합체에서 방향족 비닐 단량체 단위의 함량은 바람직하게는 블록 공중합체의 단량체 단위 전체에 대해 약 5질량% 이상, 또는 약 7질량% 이상, 또는 약 8질량% 이상, 또는 약 14질량% 이상, 또는 약 16질량% 이상, 또는 약 18질량% 이상이다. 방향족 비닐 단량체 단위의 함량은 바람직하게는 블록 공중합체의 단량체 단위 전체에 대해 약 40질량% 이하, 또는 약 30질량% 이하, 또는 약 25질량% 이하, 또는 약 20질량% 이하이다.

[0231] 블록 공중합체에서 방향족 비닐 단량체 단위의 함량이 약 5질량% 미만인 경우, 층 A의 몰딩이 어렵거나, 유리의 편차가 열 때문에 야기되거나, tan δ의 피크의 높이는 작거나, 라미네이트의 굽힘 강성이 작거나, 고주파 영역에서 방음 성질이 저하되는 경향이 있다. 블록 공중합체에서 방향족 비닐 단량체 단위의 함량이 약 40질량% 초과인 경우, 열가소성 엘라스토머로서의 특징은 거의 나타나지 않거나, 방음 성능의 안정성이 저하되는 경향이 있다.

[0232] 블록 공중합체에서 방향족 비닐 단량체 단위의 함량은 블록 공중합체의 합성시 단량체의 전하 비, 또는 블록 공중합체의 ^{1}H-NMR 등의 측정 결과로부터 측정할 수 있다. 여기서, 다수의 블록 공중합체가 혼합되는 경우, 블록 공중합체에서 방향족 비닐 단량체 단위의 함량은 혼합물의 평균 값으로 고려된다.

[0233] 방향족 비닐 중합체 블록에서, 방향족 비닐 단량체 이외의 단량체는, 이의 양이 소량인 한, 공중합될 수 있다. 방향족 비닐 중합체 블록에서 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은 바람직하게는, 방향족 비닐 중합체 블록에서 단량체 단위 전체에 대해, 약 80질량% 이상, 또는 약 95질량% 이상, 또는 약 98질량% 이상이다.

[0234] 방향족 비닐 중합체 블록을 구성하는 방향족 비닐 단량체의 예는 스티렌; 알킬스티렌, 예를 들면, α-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-사이클로헥실스티렌 및 4-도데실스티렌; 아릴스티렌, 예를 들면, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌, 1-비닐나프탈렌 및 2-비닐나프탈렌; 할로겐화스티렌; 알콕시스티렌; 비닐벤조에이트 에스테르; 등을 포함한다. 이들 방향족 비닐 단량체는 단독으로 사용될 수 있거나, 이의 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0235] 블록 공중합체에서 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 함량은 바람직하게는, 블록 공중합체의 단량체 단위 전체에 대해, 약 60질량% 이상, 또는 약 70질량% 이상, 또는 약 75질량% 이상, 또는 80질량% 이상이다. 블록 공중합체에서 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 함량은 바람직하게는 블록 공중합체의 단량체 단위 전체에 대해 약 95질량% 이하, 또는 약 92질량% 이하, 또는 약 90질량% 이하, 또는 약 88질량% 이하, 또는 약 86질량% 이하, 또는 약 84질량% 이하, 또는 약 82질량% 이하이다.

[0236] 블록 공중합체에서 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 함량이 약 60질량% 미만인 경우, 열가소성 엘라스토머로서의 특징이 거의 나타나지 않거나, 방음 성능의 안정성이 저하되는 경향이 있다. 블록 공중합체에서 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 함량이 약 95질량% 초과인 경우, 층 B의 몰딩이 어렵거나, tan δ의 피크의 높이가 작거나, 라미네이트의 굽힘 강성이 작거나, 고주파 영역에서 방음 성질이 저하되는 경향이 있다.

[0237] 블록 공중합체에서 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 함량은 블록 공중합체의 합성시 각 단량체의 전하

비, 또는 블록 공중합체의 ^{1}H-NMR 등의 측정 결과로부터 측정할 수 있다. 여기서, 다수의 블록 공중합체가 혼합되는 경우, 블록 공중합체에서 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 함량은 혼합물의 평균 값으로 고려된다.

[0238] 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록에서, 지방족 불포화 탄화수소 단량체 이외의 단량체는, 이의 양이 소량인 한, 공중합될 수 있다. 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록에서 지방족 불포화 탄화수소 단량체 단위의 비율은 바람직하게는, 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록에서 단량체 단위 전체에 대해, 약 80질량% 이상, 또는 약 95질량% 이상, 또는 약 98질량% 이상이다.

[0239] 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록을 구성하는 지방족 불포화 탄화수소 단량체의 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1 헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 4-페닐-1-부텐, 6-페닐-1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-헥센, 4-메틸-1-헥센, 5-메틸-1-헥센, 3,3-디메틸-1-펜텐, 3,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디메틸-1-펜텐, 비닐사이클로헥산, 헥사플루오로프로펜, 테트라플루오로에틸렌, 2-플루오로프로펜, 플루오로에틸렌, 1,1-디플루오로에틸렌, 3-플루오로프로펜, 트리플루오로에틸렌, 3,4-디클로로-1-부텐, 부타디엔, 이소프렌, 디사이클로펜타디엔, 노르보르넨, 아세틸렌 등을 포함한다. 이들 지방족 불포화 탄화수소 단량체는 단독으로 사용될 수 있거나, 이의 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0240] 용이한 이용가능성 및 취급 성질의 관점에서, 지방족 불포화 탄화수소 단량체는 바람직하게는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 불포화 탄화수소, 또는 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소이고, 바람직하게는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 불포화 탄화수소, 또는 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소이다. 이들 중에서, 부타디엔, 이소프렌, 및 부타디엔 및 이소프렌의 조합이 바람직하다.

[0241] 추가로, 이용가능성 및 취급 성질 용이성 뿐만 아니라 합성 용이성의 관점에서, 지방족 불포화 탄화수소 단량체는 바람직하게는 접합된 디엔이다. 열 안정성 개선의 관점에서, 지방족 불포화 탄화수소 중합체 블록의 구성성분 단위로서 접합된 디엔을 사용하는 경우, 접합된 디엔은 바람직하게는 이의 일부 또는 전체를 수소화하여 수득한 수소화 생성물이다. 이러한 경우, 수소화 비는 바람직하게는 80% 이상, 또는 90% 이상이다. 본원에 언급된 수소화 비는 수소화 반응 전 및 후에 블록 공중합체의 요오드 값을 측정하여 수득된 값이다.

[0242] 기계적 특징 및 몰딩 가공성의 관점에서, 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 약 30,000 이상, 또는 약 50,000 이상, 및 바람직하게는 약 400,000 이하, 또는 약 300,000 이하이다. 블록 공중합체의 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량의 비 (Mw/Mn)는 바람직하게는 약 1.0 이상, 및 바람직하게는 약 2.0 이하, 또는 약 1.5 이하이다. 여기서, 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 측정으로 측정된 폴리스티렌으로 환산된 중량 평균 분자량을 언급하고, 수 평균 분자량은 GPC 측정으로 측정된 폴리스티렌으로 환산된 수 평균 분자량을 언급한다.

[0243] 블록 공중합체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 블록 공중합체는, 예를 들면, 음이온성 중합 방법, 양이온성 중합 방법, 라디칼 중합 방법 등으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 음이온성 중합의 경우, 이의 구체적인 예는 하기를 포함한다:

[0244] (i) 방향족 비닐 단량체, 접합된 디엔 단량체, 및 후속적으로 방향족 비닐 단량체를 개시제로서 알킬리튬 화합물을 사용하여 연속적으로 중합하는 방법;

[0245] (ii) 방향족 비닐 단량체 및 접합된 디엔 단량체를 개시제로서 알킬리튬 화합물을 사용하여 연속적으로 중합하고, 후속적으로 커플링제를 첨가하여 커플링 방법을 수행하는 방법;

[0246] (iii) 접합된 디엔 단량체 및 후속적으로 방향족 비닐 단량체를 개시제로서 디리튬 화합물을 사용하여 연속적으로 중합하는 방법; 등.

[0247] 접합된 디엔을 지방족 불포화 탄화수소 단량체로서 사용하는 경우, 음이온성 중합시, 유기 루이스 염기를 첨가하여, 열가소성 엘라스토머의 1,2-결합 수량 및 3,4-결합 수량을 증가시킬 수 있고, 열가소성 엘라스토머의 1,2-결합 수량 및 3,4-결합 수량은 유기 루이스 염기의 첨가량에 의해 용이하게 제어될 수 있다. 이들을 제어하여, 피크 온도 또는 tan δ의 높이를 조정할 수 있다.

[0248] 유기 루이스 염기의 예는 에스테르, 예를 들면, 에틸 아세테이트; 아민, 예를 들면, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA) 및 N-메틸모르포린; 질소-함유 헤테로사이클릭 방향족 화합물, 예를 들면, 피리딘; 아미드, 예를 들면, 디메틸아세트아미드; 에테르, 예를 들면, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 (THF) 및 디옥산; 글리콜 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 설폭사이드, 예를 들면, 디메틸 설폭사이드; 케톤, 예를 들면, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 등을 포

함한다.

[0249] 수소화되지 않은 폴리스티렌-계 엘라스토머를 수소화 반응에 적용하는 경우, 수소화 반응을, 수소화 촉매에 불활성인 용매에 수득한 수소화되지 않은 폴리스티렌-계 엘라스토머를 용해시키거나, 수소화되지 않은 폴리스티렌-계 엘라스토머를 수소화 촉매의 존재하에 반응 액체로부터 단리시키지 않고 수소와 직접적으로 반응하게 하여 수행할 수 있다. 수소화 비는 바람직하게는 약 60% 이상, 또는 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상이다.

[0250] 수소화 촉매의 예는 라네이 니켈; 불균질 촉매를 포함하고, 여기서, 금속, 예를 들면, Pt, Pd, Ru, Rh 및/또는 Ni은, 담체, 예를 들면, 탄소, 알루미나 및/또는 규조토 상에 지지된다; 알킬알루미늄 화합물 및/또는 알킬리튬 화합물과 함께 전이 금속 화합물의 조합으로 구성된 지글러-계 촉매; 메탈로센-계 촉매; 등. 수소화 반응은 일반적으로 약 0.1 MPa 이상 및 약 20 MPa 이하의 수소 압력에서 및 약 20℃ 이상 및 약 250℃ 이하의 반응 온도에서 약 0.1 시간 이상 및 약 100 시간 이하의 반응 시간 동안의 조건하에 수행될 수 있다.

[0251] 바람직한 실시형태에서, 열가소성 엘라스토머는 바다-섬(sea-island) 상 분리된 구조를 갖고, 여기서, 경성 세그먼트 블록은 섬 구성요소로서 포함되고, 연성 세그먼트 블록은 바다 구성요소로서 포함된다. 섬 구성요소의 상 분리 크기는 때때로 라미네이트 유리를 위해 중간층에서 사용되는 층에서 증가되고, 따라서, 라미네이트 유리용 중간층은 라미네이트 유리 제조시 수축되거나, 라미네이트 유리의 헤이즈는 감소하는 것이 밝혀졌고, 또한 특정 구조를 갖는 라미네이트 유리용 중간층을 사용하는 라미네이트 유리는, 두께가 감소되고 또한 낮은 수축성을 갖더라고, 우수한 방음 성질을 갖는 것이 밝혀졌다.

[0252] 보다 구체적으로 이러한 실시형태에서, 열가소성 엘라스토머는 경성 세그먼트 블록 및 연성 세그먼트 블록을 포함하고, 층 B는 바다-섬 상 분리된 구조를 갖고, 여기서, 경성 세그먼트 블록은 섬 구성요소로서 포함되고, 연성 세그먼트 블록은 바다 구성요소로서 포함되고, 배향도(degree of orientation) (1)가, 강도가 소각 X-선 산란 측정에 의해 층 A에 대해 수득된 경성 세그먼트 블록 또는 연성 세그먼트 블록에 의해 주기적인 산란 또는 간섭 산란의 방위각 강도 분포로 최대에 도달하는 방위각을 포함하는 180° 의 임의적인 방위각 범위로 최대 강도 값 및 최소 강도 값을 기준으로 하여, 하기한 식 (I)으로 정의되는 경우, 배향도 (1)은 약 0.9 이하이다.

[0253] 배향도 (1) = (최대 강도 값-최소 강도 값)/(최대 강도 값+최소 강도 값) (I)

[0254] 하기한 식 (II)으로 정의된 배향도 (2)가, 약 10 이하인 것이 바람직하다.

[0255] 배향도 (2) = 최대 강도 값/최소 강도 값 (II)

[0256] 최대 주요한 축 크기를 갖는 섬 구성요소가, 층 B와 실질적으로 평행한 평면을 따라 층 B의 두께 방향으로 중심 면적을 슬라이스하여 입수한 슬라이스 표면 상 임의적인 5 위치에서 200 nm x 200 nm 범위 영역의 원자간력 현미경으로 관찰하여 수득한 각각의 상 이미지의 실질적으로 타원형 형태 또는 실질적으로 연속적이고 선형 형태를 갖는 섬 구성요소로부터 선택되는 경우, 선택된 섬 구성요소의 주요한 축 크기의 평균은 약 100 nm 이하인 것이 또한 바람직하다.

[0257] 적합한 열가소성 엘라스토머의 구체적인 예는, 예를 들면, US 공개된 특허 출원 번호 2010/0239802를 참조하여 발견될 수 있다.

[0258] 하나의 바람직한 실시형태에서, 열가소성 엘라스토머는, 방향족 비닐 화합물 단위로 주로 구성된 적어도 하나의 중합체 블록 (A) 및 1,3-부타디엔 단위로 주로 구성되거나 이소프렌 단위 및 1,3-부타디엔 단위로 구성된 중합체 블록 (B)을 포함하는 블록 공중합체를 수소화하여 형성된 수소화된 블록 공중합체이고, 여기서, 중합체 블록 (A)의 함량은, 수소화된 블록 공중합체의 총량을 기준으로 하여, 약 5질량% 내지 약 40질량%이고, 여기서, 중합체 블록 (B)는 약 70% 이상의 수소화 비율을 갖고, 여기서, 수소화된 블록 공중합체는 약 -45℃ 내지 약 30℃의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0259] 또다른 바람직한 실시형태에서, 열가소성 엘라스토머는 방향족 비닐 화합물 단위로 주로 구성된 적어도 하나의 중합체 블록 (C) 및 1,3-부타디엔 단위로 주로 구성되거나, 이소프렌 단위 및 1,3-부타디엔 단위로 주로 구성된 중합체 블록 (D)를 포함하는 블록 공중합체 수소화하여 형성된 수소화된 블록 공중합체이고, 여기서, 중합체 블록 (C)의 함량은, 수소화된 블록 공중합체의 총량을 기준으로 하여, 약 10질량% 내지 약 40질량%이고, 여기서, 중합체 블록 (D)은 약 80% 이상의 수소화 비율을 갖고, 수소화된 블록 공중합체는 약 -45℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0260] 상기 2개의 바람직한 실시형태에서, 바람직하게는 방향족 비닐 화합물은 스티렌이고/이거나, 중합체 블록 (B) 및 (D)는 이소프렌 단위 및 1,3-부타디엔 단위로 주로 구성되고/되거나, 수소화된 블록 공중합체는 A1-B-A2 또

는 C1-D-C2 타입 구조를 갖는 삼-블록 공중합체이다.

[0261] 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)

[0262] 본 발명에서, 음향 감쇠 층은 US 공개된 특허 출원 번호 2016/0167348A1에 개시된 것과 같은 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)-타입 재료 일 수 있다. 바람직하게는, EVA 재료는 약 25 wt% 초과, 또는 약 30 wt%, 내지 약 40 wt%, 또는 내지 약 35 wt%, 또는 약 33 wt%의 비닐 아세테이트 함량; 적어도 약 14 g/10 min의 초기 용융 유동 지수, 및 재료가 관련 기술분야의 숙련가에게 공지된 하나 이상 방법으로 가교-결합 (예를 들면, 퍼옥사이드 가교경화제의 도움으로 열적 가교결합)된 후 약 2 g/10 min 이하, 또는 약 1.5 g/10 min 이하의 최종 용융 유동 지수를 갖는 에틸렌 비닐 아세테이트를 포함한다.

[0263] 실란

[0264] 본 발명에 따라 사용하기 위해 적합한 실란은 디알콕시실란이다. 이론에 결부시키지 않고, 실란의 가수분해된 실란올 부분이 유리 표면 (실란올)과의 접착 결합을 형성하여, 중합체 및 유리 표면 사이의 계면에서 접착력을 향상시킬 수 있다고 고려된다. 이어서, 실란 분자의 나머지 부분은 주변 이오노머 수지 '매트릭스'와 어떤 방식으로 및 어느 정도로 '앵커링(anchor)'되어야 한다. 이를 성취하는 하나의 방식은, 실란이 화학적으로 또는 이온 또는 수소 결합을 통해 또는 충분한 반데르발스 힘으로 결합하도록 유리한 방식으로 상호작용하거나, 중간층 및 유리 표면 사이에 입체적으로, "브릿징"되어, 유리한 실란 첨가제 없이 동일한 중간층에 대한 접착력을 증가시킬 수 있는 크기 및 형태인 관능 그룹을 선택하는 것이다.

[0265] 하나의 실시형태에서, 알콕시 그룹 각각은 개별적으로 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함한다. 적합한 예는 디에톡시디메틸실란, 디에톡실(메틸)비닐실란, 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 디메톡시디메틸실란, 디메톡실메틸비닐실란, 메틸디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디사이클로펜틸디메톡시실란, γ-아미노프로필-N-사이클로헥실메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란 및 3-글리시독시프로필메틸 디에톡시실란을 포함한다.

[0266] 또다른 실시형태에서, 알콕시 그룹에 추가하여 실란은 또한 이오노머 수지 매트릭스 내에 결합하기 위한 "활성" 화학적 그룹, 예를 들면, 카복실산-반응성 그룹, 예를 들면, 아미노 그룹 또는 글리시딜 그룹을 포함한다. 적합한 예는 γ-아미노프로필-N-사이클로헥실메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란 및 3-글리시독시프로필메틸 디에톡시실란을 포함한다.

[0267] 바람직하게는 실란은 주위 조건 (예를 들면, 20℃에서)하에 액체이다. 이러한 구체적인 예는 N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란 (CAS #3069-29-2) 및 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 (CAS #2897-60-1)을 포함한다.

[0268] 또다른 실시형태에서, 알콕시 그룹에 추가하여 실란은 또한 중간층 수지 매트릭스 내로 결합 또는 부착 정도를 감소시킬 수 있는 더 적은 상호작용 화학적 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 페닐 또는 옥타데실 그룹을 포함할 수 있다.

[0269] 또다른 실시형태에서, 코팅을 증착되는 유리 기판 및 또한 중간층 둘 다에 대한 적합한 수준의 접착력을 가지면서, 충분하게 큰 힘이 라미네이트 구조 상에 작용하는 경우 (예를 들면, 충격 사건) 점착 방식으로 주로 실패하는(분리되는) 능력을 제공하는 방식으로 제형화할 수 있다.

[0270] 추가 접착 개질제

[0271] 실란의 사용에 추가하여, 목적하는 경우 또한 유리 등에 대한 중간층의 접착력을 추가로 제어할 수 있다.

[0272] 예를 들면, 관능기가 카복실 그룹 및 카복실 그룹의 유도체 그룹로부터 선택된 적어도 하나의 그룹 (이하 본원에 카복실 그룹로서 언급됨)인, 반응성 관능기-함유 올레핀 중합체 (이하 본원에 카복실 그룹-함유 올레핀 중합체로서 언급됨)는 또한 접착 개질제로서 사용될 수 있다. 적합한 카복실 그룹-함유 올레핀 중합체는, 예를 들면, 미국 특허 번호 7989083에 개시되어 있다.

[0273] 접착력의 임계 최소 수준이 충분한 라미네이트 통합성 (예를 들면, 적층분리 결함 방지) 및 파손-후 상태에서 유리의 충분한 정체를 유지하기 위해 필수적이지만, 수득한 라미네이트의 충격 성능의 최적화 또는 조절은 의도적으로 수행될 수 있다. 접착 개질제의 최적 첨가량 (누적)이 사용되는 첨가제 및 접착력이 변형된 수지에 따라

가변적이지만, 바람직하게는 유리에 대한 수득한 라미네이트의 접착력이 일반적으로 퍼멜(pummel) 시험 (국제 특허 출원 WO 03/033583A1 등에 기재)에서 약 3 이상 및 약 10 이하가 되도록 하는 방식으로 조절된다. 특히, 높은 침투 저항이 요구되는 경우, 접착 개질제의 첨가량은 보다 바람직하게는 접착력이 약 3 이상 및 약 6 이하가 되도록 하는 방식으로 조절되고, 반면, 높은 유리 비산 방지 성질이 요구되는 경우, 접착 개질제의 첨가량이 보다 바람직하게는 접착력이 약 7 이상 및 약 10 이하가 되도록 하는 방식으로 조절된다.

[0274] 다른 첨가제

[0275] 상기 언급된 실란 및 다른 접착 개질제 이외에, 수지 조성물 및 본 발명의 마스터배치(masterbatch)를, 예를 들면, 항산화제, 자외선 흡수제, 광안정화제, 블로킹 방지제, 안료, 염료, 열 차폐 재료 (적외선 흡수제) 등, 또는 이의 혼합물을 포함하는, 하나 이상의 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 다른 첨가제는 관련 기술분야에서 일반적인 의미에서 숙련가에게 잘 공지되어 있다.

[0276] 항산화제의 예는 페놀-계 항산화제, 인-계 항산화제, 황-계 항산화제 등을 포함한다. 이들 중에서, 페놀-계 항산화제가 바람직하고, 알킬-치환된 페놀-계 항산화제가 특히 바람직하다.

[0277] 페놀-계 항산화제의 예는 아크릴레이트-계 화합물, 예를 들면, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트 및 2,4-디-t-아밀-6-(1-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)에틸)페닐 아크릴레이트; 알킬-치환된 페놀-계 화합물, 예를 들면, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(6-t-부틸-m-크레졸), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 비스(3-사이클로헥실-2-하이드록시-5-메틸페닐)메탄, 3,9-비스(2-(3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 1,1,3-트릭스(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 테트라키스(메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트)메탄 및 트리에틸렌 글리콜 비스(3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트); 트리아진 그룹-함유 페놀-계 화합물, 예를 들면, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-t-부틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 6-(4-하이드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-2,4-비스-옥틸티오-1,3,5-트리아진, 6-(4-하이드록시-3,5-디메틸 아닐리노)-2,4-비스-옥틸티오-1,3,5-트리아진, 6-(4-하이드록시-3-메틸-5-t-부틸아닐리노)-2,4-비스-옥틸 티오-1,3,5-트리아진 및 2-옥틸티오-4,6-비스-(3,5-디-t-부틸-4-옥시아닐리노)-1,3,5-트리아진; 등을 포함한다.

[0278] 인-계 항산화제의 예는 모노포스파이트-계 화합물, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐이소데실 포스파이트, 페닐디이소데실 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리스(디노닐페닐) 포스파이트, 트리스(2-t-부틸-4-메틸페닐) 포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸) 포스파이트, 트리스(사이클로헥실페닐) 포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸 포스파이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 및 10-데실옥시-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌; 디포스파이트-계 화합물, 예를 들면, 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디-트리데실포스파이트), 4,4'-이소프로필리덴-비스 (페닐-디-알킬(C12-C15)포스파이트), 4,4'-이소프로필리덴-비스(디페닐모노알킬(C12-C15) 포스파이트), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-디-트리데실포스파이트-5-t-부틸페닐)부탄 및 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 포스파이트; 등을 포함한다. 이들 중에서, 모노포스파이트-계 화합물이 바람직하다.

[0279] 황-계 항산화제의 예는 디라우릴 3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴 3,3-티오디프로피오네이트, 라우릴 스테아릴 3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스-(β-라우릴-티오프로피오네이트), 3,9-비스(2-도데실티오에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 등을 포함한다.

[0280] 이들 항산화제는 단독으로 또는 이의 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 최종 수지 조성물에서, 이용되는 항산화제는 전형적으로 이오노머 수지 100 중량부를 기준으로 하여, 약 0.001 중량부 이상, 또는 약 0.01 중량부 이상이다. 추가로, 이용되는 항산화제의 양은 전형적으로 이오노머 수지 100 중량부를 기준으로 하여, 약 5 중량부 이하, 또는 약 1 중량부 이하이다. 자외선 흡수제의 예는 벤조트리아졸-계 자외선 흡수제, 예를 들면, 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α,α'-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸 및 2-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)트리아졸; 장애 아민-계 자외선 흡수제, 예를 들면,

2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜 벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-2-n-부틸말로네이트 및 4-(3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시)-1-(2-(3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시 페닐)프로피오닐옥시)에틸)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 벤조에이트-계 자외선 흡수제, 예를 들면, 2,4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤조에이트 및 헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤조에이트; 등을 포함한다.

[0281] 이들 자외선 흡수제는 단독으로 또는 이의 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 최종 수지 조성물에서, 이용되는 자외선 흡수제의 양은 전형적으로 이오노머 수지의 중량을 기초로 하여, 약 10 중량ppm 이상, 또는 약 100 중량ppm 이상이다. 추가로, 이용되는 자외선 흡수제의 양은 전형적으로 이오노머 수지의 중량을 기초로 하여, 약 50,000 ppm 이하, 또는 약 10,000 ppm 이하이다.

[0282] 동일한 실시형태에서, 또한 UV 흡수제의 2개 이상의 타입을 조합하여 사용할 수 있다.

[0283] 다른 실시형태에서, 어떠한 UV 흡수제도 첨가되지 않거나, 라미네이트는 실질적으로 UV 흡수제 첨가제가 없다.

[0284] 광안정화제의 예는 장애 아민-계 재료, 예를 들면, Adeka Corporation에서 제조한 "ADEKA STAB LA-57" (상품명), 및 Ciba Specialty Chemicals Inc.에서 제조한 "TINUVIN 622" (상품명)를 포함한다

[0285] 라미네이트 유리가 열-차폐 미세 입자 또는 열-차폐 화합물을 열-차폐 재료로서 본 발명의 중간층에 도입하여 라미네이트에 열-차폐 기능을 제공하도록 제조하는 경우, 1,500 nm의 파장에서 투과율을 약 50% 이하로 조절할 수 있거나, TDS 값 (ISO 13837:2008로부터 계산됨)을 약 43% 미만으로 조절할 수 있다.

[0286] 열-차폐 미세 입자의 예는 금속-도핑된 인듐 옥사이드, 예를 들면, 주석-도핑된 인듐 옥사이드 (ITO), 금속-도핑된 주석 옥사이드, 예를 들면, 안티몬-도핑된 주석 옥사이드 (ATO), 금속-도핑된 아연 옥사이드, 예를 들면, 알루미늄-도핑된 아연 옥사이드 (AZO), 화학식: M_mWO_n (M은 금속 원소을 나타내고; m은 약 0.01 이상 및 약 1.0 이하이고; n은 약 2.2 이상 및 약 3.0 이하이다)로 나타낸 금속 원소 복합물(composite) 텅스텐 옥사이드, 아연 안티모네이트 ($ZnSb_2O_5$), 란탄 헥사보라이드 등을 포함한다. 이들 중에서, ITO, ATO, 및 금속 원소 복합물 텅스텐 옥사이드가 바람직하고, 금속 원소 복합물 텅스텐 옥사이드가 보다 바람직하다. 금속 원소 복합물 텅스텐 옥사이드에서 M으로 나타낸 금속 원소의 예는 Cs, Tl, Rb, Na, K 등을 포함하고, 특히, Cs이 바람직하다. 열 차폐 성질의 관점에서, m은 바람직하게는 약 0.2 이상, 또는 약 0.3 이상이고, 바람직하게는 약 0.5 이하, 또는 약 0.4 이하이다.

[0287] 궁극적 라미네이트의 투명도의 관점에서, 열 차폐 미세 입자의 평균 입자 직경은 바람직하게는 약 100 nm 이하, 또는 약 50 nm 이하이다. 본원에 언급된 열 차폐 입자의 평균 입자 직경이 레이저 회절 기기로 측정된 것을 의미한다는 것을 주목하여야 한다.

[0288] 최종 수지 조성물에서, 열 차폐 미세 입자의 함량은 바람직하게는 이오노머 수지의 중량에 대해, 약 0.01중량% 이상, 또는 약 0.05중량% 이상, 또는 약 0.1중량% 이상, 또는 약 0.2중량% 이상이다. 추가로, 열 차폐 미세 입자의 함량은 바람직하게는 약 5중량% 이하, 또는 약 3중량% 이하이다.

[0289] 열 차폐 화합물의 예는 프탈로시아닌 화합물, 나프탈로시아닌 화합물 등을 포함한다. 열 차폐 성질을 추가로 개선시키는 관점에서, 열 차폐 화합물이 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 금속의 예는 Na, K, Li, Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Sn, V, Ca, Al 등을 포함하고, Ni이 특히 바람직하다.

[0290] 열 차폐 화합물의 함량은 바람직하게는 이오노머 수지의 중량을 기초로 하여, 약 0.001중량% 이상, 또는 약 0.005중량% 이상, 또는 약 0.01중량% 이상이다. 추가로, 열 차폐 화합물의 함량은 바람직하게는 약 1중량% 이하, 또는 약 0.5중량% 이하이다.

[0291] 점착 개질제 조성물의 제조

[0292] 분산 코팅 조성물은 당해 기술분야에 공지된 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 조성물은 왁스 첨가제, 예를 들면, 미세결정성 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스를 포함할 수 있고, 이는 최종 코팅된 기판의 마찰 계수를 개선시키기 위해서 뿐만 아니라 블로킹 방지제로서 역할을 한다. 다른 타입의 첨가제는 실온에서 코팅의 고정(tack)을 감소시키는 발연 실리카, 충전제, 가교-결합제, 대전방지제, 소포제, 염료, 광택제, 가공 조제, 유동 향상 첨가제, 윤활제, 염료, 안료, 난연제, 충격 개질제, 핵형성제, 블로킹 방지제, 열 안정화제, UV 흡수제, UV 안정화제, 계면활성제, 킬레이트제, 및 커플링제 등을 포함한다.

[0293] 무기 충전제는 칼슘 카보네이트, 티타늄 디옥사이드, 실리카, 탈크, 바륨 설페이트, 카본 블랙, 세라믹, 초크

또는 이의 혼합물을 포함한다. 유기 충전제는 천연 전분, 변형된 전분, 화학적으로 변형된 전분, 쌀 전분, 옥수수 전분, 목재 분말, 셀룰로스, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0294] 표면 처리된 중간층의 제조

[0295] 코팅 방법은 블렌드 조합이 수성 분산액의 형태인 실시형태, 블렌드 조합이 용융 형태인 압출 코팅, 및 블렌드 조합이 미리 형성된 필름의 형태인 라미네이션 방법을 포함한다. 코팅 조성물은 기판의 하나 또는 이들 둘 다 측면에, 뿐만 아니라 유리 또는 다른 강성 기판의 표면에 적용될 수 있다.

[0296] 추가로, 중간층으로 직접 도입하기 위한 고도로 그래프트된 실란 산 공중합체의 제조는, 표면 상에 공압출 또는 라미네이트되거나, 어떤 방식(정전기 분말 코팅, 잉크-제트, 그라비어, 슬롯-다이 코팅 또는 당해 기술분야에 공지된 임의의 다른 수단)으로 중간층의 표면 상에 배칠된다.

[0297] 시트/중간층

[0298] 본 발명의 수지 조성물의 시트는 유리 라미네이트를 위한 중간층을 제조하기 위해 적합한 종래의 용융 압출 또는 용융 몰딩 공정으로 제조될 수 있다. 이러한 공정은 상기 포함된 공보에 의해 예시된 바와 같이 관련 기술분야의 숙련가에게 잘 공지되어 있다.

[0299] 시트는 단층 또는 다층 시트일 수 있다. 예를 들면, 2개의 외부 층 및 다른 선택적인 내부 층 사이에 샌드위칭된 기능성 코어 층을 갖는 다층 시트아 형성될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 다층 중간층의 외부 층의 적어도 하나 (또는 이들 둘 다)는 본 발명에 따른 수지 조성물의 시트이다.

[0300] 기능성 코어 층의 하나의 예로서 음향 감쇠 층, 예를 들면, 폴리스티렌 공중합체 중간체 필름 (참조: JP2007-91491A), 폴리비닐 아세탈 층 (참조: US 공개된 특허 출원 번호 2013/0183507, 미국 특허 번호 8741439, JP 공개된 특허 출원 번호 2012-214305A 및 미국 특허 번호 8883317), 점탄성 아크릴성 층 (참조: 미국 특허 번호 7121380), 스티렌 및 고무-계 수지 단량체의 공중합체를 포함하는 층 (참조: JP 공개된 특허 출원 번호 2009-256128A), 폴리올레핀을 포함하는 층 (참조: US 공개된 특허 출원 번호 2012/0204940), 에틸렌/비닐 아세테이트 중합체를 포함하는 층 (참조: 국제 특허 출원 번호 WO 2015/013242A1), 에틸렌 산 공중합체를 포함하는 층 (참조: 국제 특허 출원 번호 WO 2015/085165A1)이 언급될 수 있다.

[0301] 하나의 특정 실시형태에서, 중간체 층은, 예를 들면, 국제 특허 출원 번호 WO 2016/076336A1, WO 2016/076337A1, WO 2016/076338A1 WO 2016/076339A1 및 WO 2016/076340A1, 뿐만 아니라 미국 특허 출원 번호 15/588986 (2017년 5월 8일 출원)에 개시된 열가소성 엘라스토머 수지이다. 보다 특정한 실시형태에서, 열가소성 엘라스토머 수지는:

[0302] (i) 방향족 비닐 중합체 블록을 기준으로 하여, 약 60 mol% 이상의 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 방향족 비닐 중합체 블록 (a), 및

[0303] (ii) 지방족 불포화 중합체 블록을 기준으로 하여, 약 60 mol% 이상의 접합된 디엔 단량체 단위를 포함하는 지방족 불포화 중합체 블록 (b)

[0304] 를 갖는 블록 공중합체의 수소화 생성물이고,

[0305] 여기서, 지방족 불포화 중합체 블록 (b)는 접합된 디엔 단량체 단위로서 이소프렌 단위 및 부타디엔 단위 전체에서 약 50 mol% 이상을 포함하고,

[0306] 접합된 디엔 단량체 단위로부터 유도된 지방족 불포화 중합체 블록에서 잔여 탄소-탄소 이중 결합의 양은 약 2 내지 약 40 mol%이다.

[0307] 추가로, 전체로서 중간층은 실질적으로 일관된 두께를 갖는 대칭일 수 있거나, 비대칭일 수 있고, 여기서, 중간층의 부분은 다른 부분보다 더 큰 두께를 갖는다 (예를 들면, 부분 또는 완전 "쐐기(wedge)", 이는 미국 특허 출원 번호 15/588986 (2017년 5월 8일 출원) 및 미국 가출원 번호 62/414015 (2016년 10월 28일 출원)에 논의된다). 추가로, 라미네이트는 실질적으로 투명하거나, 모두 또는 부분적으로 유색일 수 있다 (예를 들면, "셰이드밴드(shadeband)", 이는 미국 특허 출원 번호 15/588986 (2017년 5월 8일 출원) 및 미국 가출원 번호 62/414015 (2016년 10월 28일 출원)에 논의된다).

[0308] 쐐기와 같은 비대칭 구성에서, 중간층의 더 얇은 부분은 대칭 구성의 두께를 가져야 하지만, 두꺼운 부분의 두께는 다양한 파라미터, 예를 들면, 쐐기각(wedge angle)에 좌우될 것이다. 쐐기-형태 중간층의 하나의 실시형태

에서, 더 두꺼운 테두리는 약 1850 μm 이하, 또는 약 1600 μm 이하, 또는 약 1520 μm 이하, 또는 약 1330 μm 이하, 또는 약 1140 μm 이하의 두께를 갖고; 더 얇은 테두리는 약 600 μm 이상, 또는 약 700 μm 이상, 또는 약 760 μm 이상의 두께를 갖는다.

[0309] 추가로, 오목한 및 볼록한 구조, 예를 들면, 엠보싱을, 라미네이트 제조에서 탈기시 지원하기 위한 종래 공지된 방법에 의해 본 발명의 중간층의 표면 상에 형성할 수 있다. 엠보싱의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 종래 공지된 것을 채택할 수 있다.

[0310] 하나의 실시형태에서, 라미네이트 유리용 중간층의 적어도 하나의 표면 (및 바람직하게는 둘 다의 표면)을 형성한다. 라미네이트 유리용 중간층의 적어도 하나의 표면을 형성하여, 라미네이트 유리가 제조되는 경우, 라미네이트 유리용 중간층 및 유리 사이의 계면에 존재하는 기포는 라미네이트 유리의 바깥쪽으로 용이하게 제거되고, 따라서, 라미네이트 유리의 출현은 유리할 수 있다. 라미네이트 유리용 중간층의 적어도 하나의 표면을 엠보싱 롤 방법으로 형성하는 것이 바람직하다. 라미네이트 유리용 중간층의 표면을 성형하여, 오목한 부분 및/또는 볼록한 부분을 라미네이트 유리용 중간층의 표면 상에 형성한다.

[0311] 엠보싱 롤 방법에서 사용될 엠보싱 롤은, 예를 들면, 목적하는 오목한-볼록한 패턴을 갖는 판화 밀(engraving mill) (마더 밀(mother mill))을 사용하고, 오목한-볼록한 패턴을 금속 롤의 표면으로 이동시켜 생성할 수 있다. 추가로, 엠보싱 롤을 또한 레이저 에칭을 사용하여 생성할 수 있다. 추가로, 상기한 바와 같이 금속 롤의 표면 상 미세한 오목한-볼록한 패턴을 형성한 후, 미세한 오목한-볼록한 패턴을 갖는 표면을 연마재 재료, 예를 들면, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 옥사이드, 또는 유리 비드를 사용하여 블라스트(blast) 처리에 적용하여, 더 미세한 오목한-볼록한 패턴을 또한 형성할 수 있다.

[0312] 추가로, 엠보싱 롤 방법에서 사용된 엠보싱 롤은 바람직하게는 이형 처리에 적용한다. 이형 처리에 적용되지 않은 엠보싱 롤을 사용하는 경우, 라미네이트 유리용 중간층을 엠보싱 롤로부터 이형하는 것이 어려워진다. 이형 처리 방법의 예는 공지된 방법, 예를 들면, 실리콘 처리, Teflon (등록상표) 처리, 및 플라즈마 처리를 포함한다.

[0313] 엠보싱 롤 방법 등에 의해 형성된 라미네이트 유리용 중간층의 표면의 오목한 부분의 깊이 및/또는 볼록한 부분의 높이 (이하 때때로 "엠보싱된 부분의 높이"로 언급됨)는 전형적으로 약 5 ㎛ 이상, 또는 약 10 ㎛ 이상, 또는 약 20 ㎛ 이상이다. 엠보싱된 부분의 높이는 전형적으로 약 150 ㎛ 이하, 또는 약 100 ㎛ 이하, 또는 약 80 ㎛ 이하이다.

[0314] 본 발명에서, 엠보싱된 부분의 높이는 JIS B 0601 (2001)에서 정의된 최대 높이 조도 (Rz)를 언급한다. 엠보싱된 부분의 높이를, 예를 들면, 레이저 현미경 등의 공초점 원리를 이용하여 측정할 수 있다. 부수적으로, 엠보싱된 부분의 높이, 즉, 오목한 부분의 깊이 또는 볼록한 부분의 높이는 본 발명의 취지로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 변할 수 있다.

[0315] 엠보싱 롤 방법 등에 의해 부여되는 형상의 형태의 예는 격자, 비스듬한 격자, 비스듬한 타원, 타원, 비스듬한 홈, 및 홈을 포함한다. 이러한 형태의 경사각은 전형적으로 필름 유동 방향 (MD 방향)에 대해 약 10° 내지 약 80°이다. 추가로, 형상 패턴은 규칙적인 패턴 또는 불규칙적인 패턴, 예를 들면, 무작위 매트(matte) 패턴, 또는 미국 특허 번호 7351468에 개시된 패턴일 수 있다. 엠보싱 롤 방법 등에 의한 성형은 라미네이트 유리용 중간층의 하나의 표면 상에 수행될 수 있거나, 둘 다의 표면 상에 수행할 수 있지만, 보다 전형적으로 둘 다의 표면 상에 수행한다.

[0316] **<u>라미네이트</u>**

[0317] 종래 공지된 방법으로 본 발명의 라미네이트를 제조할 수 있다. 이의 예는 진공 라미네이터를 사용하고, 진공 백을 사용하고, 진공 링을 사용하고, 닙 롤(nip roll) 등을 사용함을 포함한다. 추가로, 일시적 접촉 결합 후, 수득한 라미네이트를 최종 결합을 위해 오토클레이브에 넣는 방법을 사용할 수 있다. 이들 방법의 추가 기술은, 예를 들면, 미국 특허 번호 7642307에서 발견할 수 있다.

[0318] 진공 라미네이터, 예를 들면, 태양 전지의 제조에 사용하는 공지된 기기를 사용하는 경우, 어셈블리는 약 1×10^{-6} MPa 이상 및 약 3×10^{-2} MPa 이하의 감압하에 약 100℃ 이상, 또는 약 130℃ 이상, 및 약 200℃ 이하, 또는 약 170℃ 이하의 온도에서 라미네이트된다. 진공 백 또는 진공 링을 사용하는 방법은, 예를 들면, EP 공개된 특허 출원 번호 1235683A1 (CA 공개된 특허 출원 번호 2388107A1)에 기재되어 있고, 예를 들면, 어셈블리는 약 2×10^{-2} MPa의 압력하에 약 130℃ 이상 및 약 145℃ 이하에서 라미네이트된다.

[0319] 닙 롤을 사용하는 경우, 예를 들면, 스킨(skin) 수지 이하의 유동 시작 온도의 온도에서 첫번째 일시적 접촉 결합을 수행한 후, 일시적 접촉 결합을 유동 시작 온도에 가까운 조건하에 추가로 수행하는 방법이 예시된다. 구체적으로, 예를 들면, 어셈블리를 적외선 히터 등에 의해 약 30℃ 이상 및 약 100℃ 이하에서 가열하고, 이어서, 롤에 의해 탈기하고, 추가로 약 50℃ 이상 및 약 150℃ 이하에서 가열하고, 이어서, 롤에 의한 접촉 결합을 수행하여 결합 또는 일시적 결합을 성취하는 방법이 예시된다.

[0320] 일시적 접촉 결합 후 보충적으로 수행되는 오토클레이브 공정이 두께 또는 모듈 구성에 좌우되어 가변적이지만, 예를 들면, 약 1 MPa 이상 및 약 15 MPa 이하의 압력하에 약 120℃ 이상 및 약 160℃ 이하의 온도에서 약 0.5 시간 이상 및 약 2 시간 이하 동안 수행된다.

[0321] 잘-공지된 "비-오토클레이브" 공정은 대안적으로 공정 라미네이트에 사용될 수 있다.

[0322] 유리하게는, 라미네이트 유리를 제조하기 위해 사용되는 유리는 특별히 한정되지 않는다. 무기 유리, 예를 들면, 플로트 시트 유리, 광택 시트 유리, 형판 유리, 망입 유리, 열-선 흡수 유리, 및 종래 공지된 유기 유리, 예를 들면, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리카보네이트 등을 사용할 수 있다. 이들 유리는 무색, 유색, 투명한, 또는 비-투명한 유리 중 어느 것일 수 있다. 이들 유리는 단독으로 사용할 수 있거나, 이의 2개 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0323] 본 발명의 라미네이트 유리는 자동차용 바람막이 유리, 자동차용 측면 유리, 자동차용 선루프, 자동차용 후면 유리, 또는 헤드업 디스플레이용 유리; 창, 벽, 지붕, 선루프, 방음 벽, 진열창, 발코니, 난간 벽 등을 위한 빌딩 부재; 회의실의 칸막이 유리 부재; 태양전지판; 등에 적합하게 사용될 수 있다. 이러한 용도를 위한 추가 정보는 상기 포함된 공보를 참조하여 발견할 수 있다.

[0324] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 접착성 중합체 중간층에 부착된 적어도 하나의 유리 기판의 스택을 포함하는 라미네이트 구조에 관한 것이다. 접착성 중합체 중간층 (API)의 계면 영역 또는 구역은 분리된 구역을 포함한다.

[0325] 상기 논의한 바와 같이, 분리된 구역은 실질적으로 분리되고, 즉, 일반적으로 접착성 중합체 중간층 (API) 표면의 전체 면적을 평면 방향으로 덮을 수 있거나 덮지 않을 수 있는 구역은, 한정된 경계와 서로에게서 실질적으로 분리된다. 재료의 한계, 및/또는 재료의 제조 방법에서 야기되는 구역의 불연속에서 가능한 무작위 결함 -예를 들면, 최소로 서로에 "블리딩"될 수 있는 실질적으로 분리된 2개의 구역--이 본 발명에서 인정된다. 제공된 평면에서 분리된 구역은 적어도 하나의 유리 기판과, 또는 API 층과 동일-평면일 수 있다. 분리된 탈결합 구역은 적어도 하나의 물리적 및/또는 하나의 화학적 특징이 API와 상이하다.

[0326] 하나의 실시형태에서, 라미네이트 구조는 1개 초과의 유리 기판 및 그 사이의 상응하는 중합체 중간층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 유리 기판의 수는 1, 2, 3, . . .18, 19, 및 20일 수 있다.

[0327] 하기한 실시형태는 하나의 API 층과 함께 2개의-유리 기판을 사용하지만, 단지 하나의 예로서 사용한다. 상기 기술은 배수 유리 기판에 상응하는 배수 API 층과 함께 적용된다는 것이 이해된다.

[0328] 하나의 실시형태에서, 본 발명의 라미네이트된 구조는 1개 초과의 분리된 탈결합 구역을 포함한다.

[0329] 하나의 실시형태에서, 분리된 탈결합 구역은 API의 것과 화학적으로 및/또는 물리적으로 상이한 중합체 재료를 포함한다. 예를 들면, 접착 분리된 탈결합 구역 및 API는 분자량, 결정화도, 밀도, 유리 전이 온도, 용융-유동 지수, 화학적 조성물, 첨가제, 화학적 개질, 또는 이러한 특징의 하나 이상의 조합의 면에서 상이하다.

[0330] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 첫번째 또는 두번째 분리된 구역 중 하나는 첫번째 중합체 재료를 포함하고, 첫번째 및 두번째 분리된 구역 중 나머지 하나는 첫번째 중합체 재료와 화학적으로 및/또는 물리적으로 상이한 첫번째 재료를 포함한다. 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 첫번째 재료는 다음을 특징으로 한다: (i) 첫번째 중합체 재료와 상이한 분자량, (ii) 첫번째 중합체 재료와 상이한 결정화도, (iii) 첫번째 중합체 재료와 상이한 밀도, (iv) 첫번째 중합체 재료와 상이한 유리 전이 온도, (v) 첫번째 중합체 재료와 상이한 용융 유동 지수, 또는 (vi) 상기 특징 중 하나 이상의 조합.

[0331] 또다른 측면에서, 본 발명은 실질적으로 분리되고 더 크고 및 더 낮은 파손 에너지로 가변적인 파손 인성을 갖는 탈결합 구역을 생성하는 제어된 탈결합 처리를 갖는 탈결합 영역을 제공한다.

[0332] **제어된 탈결합 구역 특징**

[0333] *분리된 탈결합 구역 간의 박리 접착력 차이*

[0334] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 중합체 중간층은, 대안적으로 탈결합 구역으로 칭명되는, 1개 초과의 분리된 구역 또는 제어된 탈결합 구역를 포함하고, 이에 따라, 최소 박리 접착력 (Z_{min})을 갖는 구역 및 최대 박리 접착력 (Z_{max})을 갖는 구역 간의 평균 박리 접착력의 차이는 적어도 약 2 배이다. 달리 기재하면, (Z_{max}/Z_{min}) ≥ 2이다. 본 발명의 하나의 실시형태에서, 라미네이트는 API의 표면 상 배수 탈결합 구역을 갖는 중간층을 포함하고, 이에 따라, 임의의 2개의 구역 Z_1 및 Z_2 간의 박리 강도 또는 평균 박리 접착력의 차이는 0 이상이거나, 이들의 비는 1 이상이다. 달리 말해, $Z_1-Z_2 \geq 0$, 또는 $Z_1/Z_2 \geq 1$. 그러나, 이러한 실시형태에서, (Z_{max}/Z_{min}) ≥ 2 조건은 유지된다.

[0335] 하나의 실시형태에서, 최대 박리 강도 (Z_{max})를 갖는 구역 대 최소 박리 강도 (Z_{min})를 갖는 구역의 박리 강도비, 즉, (Z_{max}/Z_{min})는 5 이상이다. 하나의 실시형태에서, 모든 구역은 상이한 박리 강도를 갖거나; 하나 이상 구역은 동일한 박리 강도를 갖거나; 하나 이상 구역은 상이한 박리 강도를 갖는다.

[0336] 더 상세하게 설명하면, 본 발명은 서로에게서 분리된 1개 초과의 구역이 상이한 박리 강도를 나타내지만, (Z_{max}/Z_{min}) ≥ 2 조건이 유지되는 실시형태를 포함한다. 예를 들면, 계면에서 중간층 내에 4개의 구역, Z_1, Z_2, Z_3, 및 Z_4을 갖는 라미네이트에서, Z_1은 최대 박리 강도를 갖는 구역이고, Z_3은 최소 박리 강도를 갖는 구역이다. 구역 Z_1, Z_2, Z_3, 및 Z_4는 상이한 박리 강도를 갖는다. 다음과 같은 식을 형성한다:

[0337] (Z_1/Z_3) ≥ 2; 및

[0338] $Z_1 \neq Z_2 \neq Z_3 \neq Z_4$.

[0339] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 중간층은 1개 초과의 구역을 포함하고, 서로에게서 분리된 계면에서 동일한 박리 강도, 또는 상이한 박리 강도를 나타내지만, (Z_{max}/Z_{min}) ≥ 2 조건이 유지된다. 예를 들면, 중간층 내에 10개의 구역, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7, Z_8, Z_9, 및 Z_{10}을 갖는 라미네이트에서, Z_4는 최대 박리 강도를 갖는 구역이고, Z_8은 최소 박리 강도를 갖는 구역이다. 구역 Z_2, Z_6, 및 Z_9는 동일한 박리 강도를 갖는다. 구역 Z_1, Z_2, 및 Z_7은 상이한 박리 강도를 갖는다. 다음과 같은 식을 형성한다:

[0340] $Z_2 = Z_6 = Z_9$;

[0341] (Z_4/Z_8) ≥ 2; 및

[0342] $Z_1 \neq Z_2 \neq Z_7$.

[0343] 하나의 실시형태에서, Z_{max}는 분리된 구역을 포함하는 비처리된 API 표면의 평균 박리 강도이다. 달리 말해, 예를 들면, 레오파드-스팟 타입 배치의 분리된 구역에서, 어두운 스팟은 제어된 탈결합 구역 처리로 처리된 분리된 구역이고, 비처리된 API 표면 상 구역-사이 공간은 Z_{max}의 평균 박리 강도를 갖는다. 또다른 실시형태에서, Z_{min}은 제어된 탈결합 구역 처리로 처리된 API 표면의 평균 박리 강도를 갖는다. 그리고 처리된 API 표면 상에 산재된, Z_{max} 평균 박리 강도에 상응하는 분리된 구역을 갖는, 분리된 구역이 제공된다. 달리 말해, 분리된 구역의 범위는 API 표면 상에 존재하고, 일부는 처리되고, 일부는 비처리되고, 2개의 구역의 비 (Z_{max}/Z_{min}) ≥ 2이다. Z_{min} 및 Z_{max}를 갖는 분리된 구역 사이에 평균 박리 강도가, 탈결합에 대해 처리되거나 처리되지 않고, 동일하거나 동일하지 않은 다양한 평균 박리 강도 수치를 포함하는 모든 다른 분리된 구역에 존재한다.

[0344] *제어된 탈결합 분리된 구역 간의 형태 차이*

[0345] 하나의 실시형태에서, 중합체 중간층은 1개 초과의 분리된 구역을 포함하고, 이에 따라, 분리된 (탈결합) 구역은 규칙적인 형태를 갖는다. 탈결합 구역은 박리 접착력 강도에 따라 정의된다. 다른 식으로 설명하면, 다른 식으로 설명하면, 정상 눈에는 중간층은 균질하고 균일하게 나타날 수 있고, 그러나, 본 발명의 목적을 위해, 탈결합 구역은 이들의 박리 강도의 차이에 의해 정의된다.

[0346] 규칙적인 형태는, 예를 들면, 원형, 정사각형, 직사각형, 타원형, 삼각형, 및 일반적으로 중간층의 두께보다 큰

유효 면적을 갖는 이러한 다른 형태를 포함하고, 하나의 실시형태에서. 불규칙적인 형태는 닫힌 경계를 갖는 무작위 형태를 포함하고, 유효 면적은 일반적으로 또다른 실시형태에서 중간층의 두께보다 크다. 하나의 실시형태에서, 탈결합 구역은 서로 인접하게 이격되어 있다. 또다른 실시형태에서, 탈결합 구역은 틈새 공간으로 분리된다. 하나의 실시형태에서, 일부 탈결합 구역은 서로 인접하게 이격되어 있고, 다른 탈결합 구역은 틈새 공간으로 분리된다. 다른 형태는 1-차원으로 배향된 패턴, 예를 들면, 격자선, 십자형 선, 격자, 교직, 무작위 선, 동심 및 이심원, 스파게티 패턴, 플랫 스트립(flat strips) 등을 포함한다. 도 10은 2개의 구역을 갖는 대표적인 중간층 (14)을 도시하고, 이에 의해 점은 격자-모양 패턴으로 분포된다. 점 (100)은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역을 나타내고, 점 (200)은 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역을 나타낸다. 하나의 실시형태에서, 더 작은 형태의 클러스터는 하나의 구역을 형성할 것이고, 더 작은 형태의 두번째 클러스터는 두번째 구역을 형성할 것이다. 이러한 실시형태에서, 각각의 클러스터의 집합(aggregate) 박리 강도를 측정하고, 형태의 클러스터를 탈결합 구역으로 고려된다. 클러스터 내에 형태는 무작위 형태, 규칙적인, 혼합된 규칙적인 형태, 혼합된 무작위 형태, 또는 혼합된 무작위 및 규칙적인 형태일 수 있다. 클러스터로서 탈결합 구역은 또한 1-차원 배향된 패턴, 예를 들면, 격자선, 십자형 선, 무작위 선, 동심 및 이심원, 스파게티 패턴, 플랫 스트립 등을 포함할 수 있다.

[0347] 중간층 상 격자선, 및 이러한 다른 1-차원으로 배향된 형태의 경우, 격자선 및 인접한 탈결합 구역 사이의 박리 강도의 차이는, 격자선의 강도와 함께 개별적인 중간층 탈결합 구역을 제조하고, 이를 2개의 격자선 사이에서, 즉, 2개의 격자선 사이의 틈새 공간에서, 관심 대상 중간층 상 탈결합 구역과 비교하여 측정할 수 있다. 심지어 1-차원으로 배향된 패턴에서조차, 이러한 형태의 면적은 제어된 탈결합 구역 및 틈새 공간 사이의 박리-강도 차이를 또는 2개의 인접한 제어된 탈결합 구역 사이의 박리-강도 차이를 측정할 수 있다.

[0348] 탈결합 구역은 박리 접착력 강도에 따라서 정의된다. 다른 식으로 설명하면, 정상 눈에는 API의 계면 영역은 균질하고 균일하게 나타날 수 있고, 그러나, 본 발명의 목적을 위해, 탈결합 구역은 이들의 박리 강도의 차이에 의해 정의된다.

[0349] 상기한 라미네이트 구조의 하나의 실시형태에서, 상기 분리된 구역을 포함하는 API 전체의 백분율로서, 분리된 구역의 중량 함량은, 1% 내지 약 30%의 범위이다. 달리 기재하면, 중량 함량은 API의 백분율로 측정한 하기한 수치 중 어느 하나이다: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 및 30. 중량 함량은 범위의 종점을 포함하여 임의의 2개의 수치에 의해 정의된 범위 내에 임의의 수치일 수 있다.

[0350] 상기한 라미네이트 구조의 하나의 실시형태에서, 상기 분리된 구역을 포함하는 API 전체의 백분율로서, 분리된 구역의 중량 함량은, 0.00001% 내지 약 30%의 범위이다. 달리 기재하면, 중량 함량은 API의 백분율로 측정한 하기한 수치 중 어느 하나이다: 0.00001, 0.00002, 0.00005, 0.00008, 0.00010, 0.001, 0.005, 0.008, 0.010, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0.

[0351] 상기한 라미네이트 구조의 또다른 실시형태에서, 상기 분리된 탈결합 구역을 포함하는 API 전체의 백분율로서, 분리된 탈결합 구역의 중량 함량은, 0.001% 내지 약 1%의 범위이다. 달리 기재하면, 중량 함량은 API의 백분율로 측정한 하기한 수치 중 하나이다: 0.001, 0.10, 0.020, 0.030, 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 1.00. 중량 함량은 범위의 종점을 포함하여 임의의 2개의 수치에 의해 정의된 범위 내에 임의의 수치일 수 있다.

[0352] 하나의 실시형태에서, 2개의 분리된 탈결합 구역 간의 분리는 명백하게 확정된다. 다른 식으로 설명하면, 박리 강도의 차이는 충분히 급격하여 차이를 나타낸다. 또다른 실시형태에서, 2개의 구역 간의 차이는 더 크게 확산(diffuse)된다. 하나의 실시형태에서, 적어도 약 0.1 ㎜; 또는 약 0.5 ㎜; 또는 약 1.0 ㎜; 또는 약 2.0 ㎜; 또는 약 3.0 ㎜; 또는 약 4.0 ㎜; 또는 약 5.0 ㎜; 또는 약 10.0 ㎜; 또는 약 25.0 ㎜; 또는 약 50.0 ㎜; 또는 약 100.0 ㎜의 2개의 분리된 탈결합 구역 사이의 공간 거리가 존재한다.

[0353] 하나의 실시형태에서, 탈결합 구역의 박리 강도는 상이한 중합체 또는 동일한 중합체를 사용하여 중간층을 형성함에 의해 야기된다. 둘 다의 경우, 본 발명은 중합체의 분자량을 사용하여 탈결합 구역을 생성하는 시나리오를 구상한다. 또다른 실시형태에서, 중합체 중간층의 두께를 사용하여 탈결합 구역을 생성한다. 또한 또다른 실시형태에서, 중합체 중간층의 외부 처리를 사용하여 탈결합 구역을 생성한다. 하나의 실시형태에서, 탈결합 구역은 중간층 중합체 접착 처리 및/또는 중합체 중간층으로 라미네이트 유리 부착으로 생성된다. 탈결합 처리는 접착/탈결합 특징을 강성 기판 및 중합체 중간층 사이의 계면에서 또는 근처에서 변경시킬 수 있는 화학적으로 활성 물질 또는 혼합물의 적용을 포함할 수 있다. 처리는 대안적으로 에너지 '빔', 예를 들면, 전자 빔, 감마, 플

라즈마, 전자 방전, 레이저, 이온-빔 또는 다른 에너지 방법, 예를 들면, 플라즈마, 화염-처리, UV/VIS/IR 조사, 마이크로파 또는 화학적 변경, 코팅 기술, 화학적 기상 증착 등의 적용을 포함할 수 있다. 화학적 물질(들)의 에너지 공급원과의 조합은 또한 처리로서 이용될 수 있다. 처리는 극히 작은 치수 (즉. 처리에 의해 영향을 받는 단지 표면 원자 또는 분자 단층)일 수 있거나, 처리는 중간층 두께의 유한한 두께일 수 있다 (10%까지 접근함 (본 발명자들은 이러한 수치를 결정할 필요가 있다). 처리는 강성 기판에 또는 중합체 중간층에 또는 이들 둘 다에 적용될 수 있다. 중합체 중간층에 대해 처리를 적용하는 것이 일반적으로 가장 유리하다. 중간층에 직접적으로 및 중간층의 부분으로서 적용은 제조 용이성을 제공한다 (예를 들면, 롤-투-롤 프로세싱 등).

[0354] 하나의 실시형태에서, 특정한 패턴을 갖는 마스크를 제공하여 이에 따라, 경화 광 또는 경화 효과가 중간층의 표면에 접착 경향이 마스크를 형상화 하는 방식으로 도달하여 탈결합 구역을 제조한다. 따라서, 예를 들면, 하나의 실시형태에서, 다양한 패턴을 갖는 마스크를 구상할 수 있고, 이에 따라, 마스크 상에 목적하는 탈결합 구역 등가물을 상이한 굴절률 또는 형태 (예를 들면, 오목한 및 볼록한)를 갖는 유리에 덮고, 경화 광이 특정한 접착 패턴을 생성하는 주파수로 중간층 표면에 도달한다.

[0355] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 적어도 약 2 배 초과; 또는 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 3 배 초과; 또는 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 4 배 초과; 또는 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 5 배 초과; 또는 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 6 배 초과; 또는 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 7 배 초과; 또는 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 8 배 초과; 또는 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 9 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0356] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 적어도 약 10 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖거나; 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 적어도 약 15 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖거나; 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 적어도 약 20 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖거나; 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 적어도 약 25 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖거나; 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 적어도 약 30 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 35 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 40 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 45 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 50 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 55 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 60 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 65 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 70 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 75 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 80 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 85 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 90 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 95 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 100 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 105 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 110 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 115 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 120 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 125 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 130 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 135 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 140 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 145 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 150 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 155 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 160 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 165 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 170 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 175 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력

은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 180 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 185 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 190 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 195 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 200 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 205 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 210 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 215 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 200 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 225 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 230 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 235 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 240 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 245 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 250 배 초과이다.

[0357] 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 10 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 20 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 30 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 40 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 50 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 60 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 70 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 80 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 90 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 100 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 110 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 120 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 130 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 140 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 150 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 160 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 170 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 180 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 190 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 200 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 210 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 220 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 230 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 240 배 초과이다. 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 적어도 약 250 배 초과이다.

[0358] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 2 배 내지 약 250 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 3 배 내지 약 225 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 4 배 내지 약 200 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 5 배 내지 약 175 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 5 배 내지 약 150 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 5 배 내지 약 125 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 5 배 내지 약 100 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 10 배 내지 약 95 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 15 배 내지 약 90 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 20 배 내지 약 85 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 25 배 내지 약 80 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 30 배 내지 약 75 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 35 배 내지 약 70 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 40 배 내지 약 65 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 45 배 내지 약 60 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착

력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 50 배 내지 약 55 배 초과이다.

[0359] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역은 최소 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력보다 약 2 배 내지 약 5 배 초과인 평균 박리 접착력을 갖거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 5 배 내지 약 10 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 10 배 내지 약 15 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 15 배 내지 약 20 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 20 배 내지 약 25 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 25 배 내지 약 30 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 30 배 내지 약 35 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 35 배 내지 약 40 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 40 배 내지 약 45 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 45 배 내지 약 50 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 50 배 내지 약 55 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 55 배 내지 약 60 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 60 배 내지 약 65 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 65 배 내지 약 70 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 70 배 내지 약 75 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 75 배 내지 약 80 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 80 배 내지 약 85 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 85 배 내지 약 90 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 90 배 내지 약 95 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 95 배 내지 약 100 배 초과이거나, 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 100 배 내지 약 105 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 105 배 내지 약 110 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 110 배 내지 약 115 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 115 배 내지 약 120 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 120 배 내지 약 125 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 125 배 내지 약 130 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 130 배 내지 약 135 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 135 배 내지 약 140 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 140 배 내지 약 145 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 145 배 내지 약 150 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 150 배 내지 약 155 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 155 배 내지 약 160 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 160 배 내지 약 165 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 165 배 내지 약 170 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 170 배 내지 약 175 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 175 배 내지 약 180 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 180 배 내지 약 185 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 185 배 내지 약 190 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 190 배 내지 약 195 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 195 배 내지 약 200 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 200 배 내지 약 205 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 205 배 내지 약 210 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 210 배 내지 약 215 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 215 배 내지 약 220 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 220 배 내지 약 225 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 225 배 내지 약 230 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 230 배 내지 약 235 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 235 배 내지 약 240 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 240 배 내지 약 245 배 초과이거나; 최대 평균 박리 접착력은 최소 평균 박리 접착력보다 약 245 배 내지 약 250 배 초과이다.

[0360] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.1 내지 약 4.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.25 내지 약 3.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.5 내지 약 3.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.75 내지 약 2.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 1.0 내지 약 2.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 1.25 내지 약 1.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0361] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.1 내지 약 0.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 0.5 내지 약 1.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 1.0 내지 약 1.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 1.5 내지 약 2.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 2.0 내지 약 2.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 2.5 내지 약 3.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 3.0 내지 약 3.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 3.5 내지 약 4.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0362] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 약 8.0 내지 약 12.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 8.5 내지 약 11.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 9.0 내지 약 11.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 9.5 내지 약 10.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0363] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 약 8.0 내지 약 8.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 8.5 내지 약 9.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 9.0 내지 약 9.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 10.0 내지 약 10.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 10.5 내지 약 11.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 11.0 내지 약 11.5 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 약 11.5 내지 약 12.0 kJ/㎡의 평균 박리 접착력을 갖는다.

[0364] 적어도 2개의 구역을 포함하는 하나의 실시형태에서, 최대 평균 박리 접착력을 갖는 구역의 평균 박리 접착력은 약 0.3 kJ/㎡ 내지 약 12.0 kJ/㎡의 범위 내에 있다. 다른 방식으로 기재하면, 평균 박리 접착력은 kJ/㎡ 단위의 하기한 수치 중 임의의 하나일 수 있다:

[0365] 0.3, 0.4, 0.5, . ., 1.0, 1.5, 2.0, . . 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 및 12.0.

[0366] 하나의 실시형태에서, 이러한 평균 박리 접착력은 이러한 범위의 종점을 포함하여 상기한 임의의 2개의 수치를 선택하여 정의된 범위 내에 있다.

[0367] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 정렬된 패턴으로 분포된다. 하나의 실시형태에서, 구역은 격자상, 동심원 또는 점 패턴으로 분포된다. 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 추계학적으로 분포된다.

[0368] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 실란, 에틸비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 폴리비닐아세탈을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 이오노머를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 열가소성 엘라스토머를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 실란을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 에틸비닐아세테이트를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 이들 재료 중 하나의 조합을 포함한다.

[0369] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 각각은 폴리비닐아세탈, 이오노머, 열가소성 엘라스토머, 실란, 에틸비닐아세테이트, 또는 이의 조합을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 구역 각각은 폴리비닐아세탈을 포함한다. 또한 또다른 실시형태에서, 둘 다의 구역은 이오노머를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 구역 각각은 열가소성 엘라스토머를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 구역 각각은 실란을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 구역 각각은 에틸비닐아세테이트를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 구역 각각은 이들 재료의 조합을 포함한다.

[0370] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 이오노머를 포함하고, 이오노머는 나트륨-중화된 에틸렌-α,β-불포화 카복실산 공중합체이다. 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 각각은 이오노머를 포함하고, 이오노머는 나트륨-중화된 에틸렌-α,β-불포화 카복실산 공중합체

이다.

[0371] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 폴리비닐아세탈을 포함하고, 폴리비닐아세탈은 폴리비닐부티랄이다. 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 각각은 폴리비닐아세탈을 포함하고, 폴리비닐아세탈은 폴리비닐부티랄이다.

[0372] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 추가로 접착 조절제를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 접착 조절제는 실란, 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 또는 카복실 그룹-함유 올레핀 중합체이다. 하나의 실시형태에서, 접착 조절제는 실란이다. 하나의 실시형태에서, 접착 조절제는 알칼리 금속 염이다. 하나의 실시형태에서, 접착 조절제는 알칼리 토금속 염이다. 하나의 실시형태에서, 접착 조절제는 카복실 그룹-함유 올레핀 중합체이다.

[0373] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 5% 내지 약 25%의 범위의 접착 조절제를 포함한다. 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 10% 내지 약 20%의 범위의 접착 조절제를 포함한다.

[0374] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 5% 내지 약 10%의 범위의 접착 조절제를 포함하거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 10% 내지 약 15%의 범위의 접착 조절제를 포함하거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 15% 내지 약 20%의 범위의 접착 조절제를 포함하거나; 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 20% 내지 약 25%의 범위의 접착 조절제를 포함한다.

[0375] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 50% 내지 약 75%의 범위의 접착 조절제를 포함한다. 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 60% 내지 약 70%의 범위의 접착 조절제를 포함한다.

[0376] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 50% 내지 약 55%의 범위의 접착 조절제를 포함하거나; 접착 조절제는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 55% 내지 약 60%의 범위로 존재하거나; 접착 조절제는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 65% 내지 약 70%의 범위로 존재하거나; 접착 조절제는 구역 내 합한 중량을 기준으로 하여 약 70% 내지 약 75%의 범위로 존재한다.

[0377] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 중간층은 약 0.1 ㎜ 내지 약 10.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 0.25 ㎜ 내지 약 7.5 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 0.35 ㎜ 내지 약 5.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 0.5 ㎜ 내지 약 2.5 ㎜의 두께를 갖는다.

[0378] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 중간층은 약 0.1 ㎜ 내지 약 1.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 1.0 ㎜ 내지 약 2.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 2.0 ㎜ 내지 약 3.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 3.0 ㎜ 내지 약 4.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 4.0 ㎜ 내지 약 5.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 5.0 ㎜ 내지 약 6.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 6.0 ㎜ 내지 약 7.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 7.0 ㎜ 내지 약 8.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 8.0 ㎜ 내지 약 9.0 ㎜의 두께를 갖거나; 중간층은 약 9.0 ㎜ 내지 약 10.0 ㎜의 두께를 갖는다.

[0379] 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 중간층은 두 개의 유리판 사이에 배치한다. 하나의 실시형태에서, 적어도 하나의 유리판은 플로트 유리이다. 하나의 실시형태에서, 유리판 둘 다는 플로트 유리이다. 하나의 실시형태에서, 중간층은 플로트 유리의 주석 면에 접촉한다.

[0380] 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 점, 원형, 정사각형, 직사각형, 오각형, 육각형의 형태이거나; 무정형이다. 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 각각 점, 원형, 타원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 오각형, 육각형의 형태이거나; 무정형이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 점의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 원형의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 타원형의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하

나는 삼각형의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 정사각형의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 직사각형의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 오각형의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 육각형의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 무정형이다.

[0381] 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역 중 적어도 하나는 격자선, 십자형 선, 무작위 선, 동심원, 이심원, 스파게티 패턴 및 플랫 스트립의 형태이다. 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 각각 격자선, 십자형 선, 무작위 선, 동심원, 이심원, 스파게티 패턴 및 플랫 스트립의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 격자선의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 십자형 선의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 무작위 선의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 동심원의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 이심원의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 스파게티 패턴의 형태이다. 하나의 실시형태에서, 상기 구역 중 적어도 하나는 플랫 스트립의 형태이다.

[0382] 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 중간층 두께의 약 0.5 배 내지 중간층 두께의 약 10 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 1.5 배 내지 중간층 두께의 약 9.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 2.0 배 내지 중간층 두께의 약 8.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 3.0 배 내지 중간층 두께의 약 7.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 4.0 배 내지 중간층 두께의 약 6.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 4.5 배 내지 중간층 두께의 약 5.5 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층의 두께의 약 5.0 배인 크기를 갖는다.

[0383] 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 중간층 두께의 약 0.5 배 내지 중간층 두께의 약 1.5 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 1.5 배 내지 중간층 두께의 약 2.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 2.0 배 내지 중간층 두께의 약 3.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 3.0 배 내지 중간층 두께의 약 4.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 4.0 배 내지 중간층 두께의 약 5.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 5.0 배 내지 중간층 두께의 약 6.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 5.0 배 내지 중간층 두께의 약 6.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 6.0 배 내지 중간층 두께의 약 7.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 7.0 배 내지 약 중간층 두께의 8.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 8.0 배 내지 중간층 두께의 약 9.0 배의 범위의 크기를 갖거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 9.0 배 내지 중간층 두께의 약 10.0 배의 범위의 크기를 갖는다.

[0384] 또한 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 중간층 두께의 약 0.5 배 내지 중간층 두께의 약 10 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 1.5 배 내지 중간층 두께의 약 9.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 2.0 배 내지 중간층 두께의 약 8.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 3.0 배 내지 중간층 두께의 약 7.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 4.0 배 내지 중간층 두께의 약 6.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 5.5 배 내지 중간층 두께의 약 5.5 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층의 두께의 약 5.0 배인 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이다.

[0385] 또한 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 상기 구역은 중간층 두께의 약 0.5 배 내지 중간층 두께의 약 1.5 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 1.5 배 내지 약 중간층 두께의 2.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 2.0 배 내지 중간층 두께의 약 3.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 3.0 배 내지 중간층 두께의 약 4.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 4.0 배 내지 중간층 두께의 약 5.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 5.0 배 내지 중간층 두께의 약 6.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 5.0 배 내지 중간층 두께의 약 6.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 6.0

배 내지 중간층 두께의 약 7.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 7.0 배 내지 중간층 두께의 약 8.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 8.0 배 내지 중간층 두께의 약 9.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이거나; 상기 구역은 중간층 두께의 약 9.0 배 내지 중간층 두께의 약 10.0 배의 범위의 직경을 갖는 점 또는 원형의 형태이다.

[0386] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 분리된 구역의 유효 직경은 약 0.1 ㎜ 내지 약 50 ㎜의 범위 내에 있다. 하나의 실시형태에서, 본 발명은 API를 제공하고, 여기서, 분리된 구역의 유효 직경은 ㎜로 측정되어 하기한 수치 중 하나로부터 선택되거나 이러한 범위의 종점을 포함하여 임의의 2개의 수치에 의해 정의된 범위 내에 임의의 수치일 수 있다있다:

[0387] 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 및 50.

[0388] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 상기한 접착성 중합체 중간층 (API)에 관한 것이고, 여기서, 규칙적인 형태의 분리된 구역, 무작위 형태의 분리된 구역, 또는 클러스터 분리된 구역의 유효 직경은 분리된 구역의 두께의 약 1 배수 내지 약 150,000,000-배수이다. 하나의 예시적이 세트의 배수는 하기한 수치, 하기 임의의 2개의 수치에 의해 형성된 범위 내에 포함되는 수치를 포함한다:

[0389] 1, 5, 10, 20, 100, 150, 200, 1000, 5000, 10000, 20000, 50000, 100000, 200000, 500000, 1000000, 5000000, 10000000, 20000000, 50000000, 100000000, 120000000, 125000000, 및 150000000.

[0390] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 기판 면적 또는 API 표면의 백분율 수치인 하나의 측면상 표면적을 갖는 분리된 탈결합 처리된 구역을 포함하는 중간층을 제공하고, 여기서, 백분율 수치는 하기한 수치 중 하나이거나, 이러한 범위의 종점을 포함하는 하기한 수치 중 임의의 2개에 의해 정의된 범위 내에 있다:

[0391] 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 및 80.

[0392] 또한 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 세트의 분리된 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 하나의 세트의 분리된 구역, 예를 들면, 제어된 탈결합 처리 구역은: 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 1% 내지 약 80%; 유리판 중 하나의 약 10% 내지 약 60%; 상기 유리 기판 중 하나의 약 20% 내지 약 50%; 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 30% 내지 약 40% ; 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 5% 내지 약 25%; 상기 유리 기판 중 하나의 표면적의 약 1% 내지 약 35%; 유리판 중 하나의 약 15% 내지 약 55%; 유리판 중 하나의 약 25% 내지 약 45%; 유리판 중 하나의 약 10% 내지 약 15%; 유리판 중 하나의 약 15% 내지 약 20%; 유리판 중 하나의 약 20% 내지 약 25%; 유리판 중 하나의 약 25% 내지 약 30%; 유리판 중 하나의 약 30% 내지 약 35%; 유리판 중 하나의 약 35% 내지 약 40%; 유리판 중 하나의 약 40% 내지 약 45%; 유리판 중 하나의 약 45% 내지 약 50%; 유리판 중 하나의 약 50% 내지 약 55%; 또는 유리판 중 하나의 약 55% 내지 약 60%의 표면적을 덮는다(cover).

[0393] 하나의 실시형태에서, 본 발명은, 예를 들면 유리 기판 1/API/유리 기판 2 라미네이트에서 첫번째 유리 기판 및 상응하는 API 표면 및 두번째 유리 기판 및 상응하는 API 표면 사이에 동일한 면적 커버리지 또는 상이한 면적 커버리지를 구상한다.

[0394] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 또한 라미네이트의 스택을 구상한다. 따라서, 예를 들면, 유리 기판이 "A"로서 지정되고, API가 "B"로서 지정되는 경우, 하기한 라미네이트가 본원에서 구상된다:

[0395] A1/B1; A1/B1/A2; A1/B1/A2/B2/A3; A1/B1/A2/B2/B3/A3. . . ; 및 A1/B1B2B3/A2/B4/A3; 기타 등등. API 층 중 적어도 하나는 본 발명의 이러한 스택에서 본원에 기재된 분리된 구역을 포함한다.

[0396] 상기한 것을 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

[0397] $(A_xB_yA_w)_z$:

[0398] 상기 식에서, y, $1 \leq y \leq 90$;

[0399] z, $1 \leq z \leq 30$; 및

[0400] 여기서, x = 1, 및 w =1; 또는 x =0 및 w = 1; 또는 x = 1 및 w = 0. 다시 말해, A0는 기판이 스택 내 당해 스팟에서 당해 배치에 존재하지 않음을 의미한다.

[0401] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 예를 들면 또다른 보호 층--내-마모성 코팅된 폴리에스테르를 구상한다. 본 발명이 강성 기판 (예를 들면, 유리)을 초점으로 하여 기재되지만, 일부 경우, 코팅된 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 나일론, 및 다른 중합체 기판이 또한 포함된다.

[0402] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 더 얇은 중간층을 함께 쌓아서 더 두꺼운 중간층을 만든다.

[0403] 또한 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 1% 내지 약 35%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 5% 내지 약 30%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 5% 내지 약 25%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 10% 내지 약 20%의 표면적을 덮는다.

[0404] 또한 추가 실시형태에서, 본 발명은 적어도 2개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하고, 여기서, 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 1% 내지 약 5%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 5% 내지 약 10%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 10% 내지 약 15%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 15% 내지 약 20%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 20% 내지 약 25%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 25% 내지 약 30%의 표면적을 덮거나; 구역 중 하나는 유리판 중 하나의 약 30% 내지 약 35%의 표면적을 덮는다.

[0405] 또한 또다른 실시형태에서, 본 발명은 범위의 종점을 포함하여 0.04 내지 10,000 범위의 1㎠당 구역의 수를 포함하는 중합체 중간층을 제공한다. 보다 상세하게 설명하면, 예를 들면, 하나의 실시형태에서, 1㎠당 구역의 수는 하기한 수치 중 하나 및 종점을 포함하여 하기한 임의의 2개의 수치에 의해 정의된 범위 내의 임의의 수를 포함한다:

[0406] 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.5, 0.8, 1.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, and 10000.

[0407] 하나의 실시형태에서, 상기한 구역의 수는 1㎠당, 1인치^2, 1ft^2, 1㎡당 측정된다.

[0408] 또다른 실시형태에서, 본 발명은 3개의 구역을 포함하는 중합체 중간층을 제공하거나; 여기서, 중간층은 적어도 4개의 구역을 포함하거나; 중간층은 적어도 5개의 구역을 포함하거나; 중간층은 적어도 6개의 구역을 포함하거나; 중간층은 적어도 7개의 구역을 포함하거나; 중간층은 적어도 8개의 구역을 포함하거나; 중간층은 적어도 9개의 구역을 포함하거나; 중간층은 적어도 10개의 구역을 포함한다.

[0409] 하나의 실시형태에서, 본 발명은 본원에 기재된 중합체 중간층을 포함하는 라미네이트를 제공한다. 하나의 실시형태에서, 라미네이트는 목재, 플라스틱 또는 유리를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 라미네이트는 목재를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 라미네이트는 플라스틱을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 라미네이트는 유리를 포함한다.

[0410] 본 발명은 라미네이트 유리의 성질의 하기한 특정 예로부터 추가로 이해될 것이다. 그러나, 이들 예를 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 제한하는 것으로 간주해서는 안된다는 것이 이해될 것이다.

[0411] **실험**

[0412] **샘플 제조**

[0413] 이들 예에서, 접착력, 라미네이트 파손 거동, 및 파손 후 내구성을 2018년 7월 31일에 출원된 미국 특허 연속 번호 16/050728에 기재된 등록상표 "SENTRYGLAS® XTRA"하에 Kuraray America, Inc. (Wilmington, DE, USA)에 의해 판매되는 어닐링 플로트 유리 및 단층 삼원-이오노머 중간층으로부터 제작된 라미네이트에서 연구하였다. 삼원-이오노머는 E.I. du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, USA)으로 수득한 부분적으로 중화된 에틸렌 산 삼원중합체 이오노머이다 (21.7% 메타크릴산, 3.5% i-부틸 아크릴레이트, Na 25% 중화된, MI = 3.8).

[0414] 플로트 유리를 용융 금속성 주석 욕에서 용융된 소다-석회-실리카 용융물을 플로팅하여 제조한다. 유리 "주석" 측은 제조 동안 용융 주석을 접촉하는 유리이고, 유리 "공기" 측은 용융 주석과 접촉하지 않는 반대 면이다. 유리 "주석" 표면에서 미량 주석 (Sn) 불순물은 중합체-유리 접착에 영향을 준다. 플로트 유리는 제조원 Guardian

Industries, Inc., Galax VA, USA로부터 이용가능하다.

[0415] 모든 유리를 라미네이트의 제작 전에 비눗물 탈이온수를 사용하여 50℃에서 세척하고, 탈이온수를 사용하여 철저히 세정하였다. 일반적으로, 비눗물을 제조하기 위해, 비누 또는 세제를 혼합되었을 때 거품을 형성하는 양으로 물에 첨가한다.

[0416] 접착 촉진제: 접착 촉진 처리에서 활성 성분은 감마-아미노프로필트리에톡시실란 (Silquest A-1100, 제조원: Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY USA)이다. 하기한 조성 (중량%)의 용액을 사용하였다: 2-프로판올 (92.00%), 물 (7.90%), 아세트산 (0.01%), 감마-아미노프로필트리에톡시실란 (0.09%).

[0417] 라미네이트 제작: 프리-프레스(pre-press) 어셈블리, 여기서, 중합체 중간층 라미네이트 필름 및 유리를 목적하는 순서로 실온에서 쌓고, 배치일회용 진공 백 내로 위치시키고, 60 분 동안 25-30 인치의 물의 진공하에 유지하여 프리-프레스 어셈블리의 층 사이에 포함된 모든 공기를 제거하였다. 프리-프레스 어셈블리를 로딩하면서, 또한 공기 오토클레이브 내로 백에 진공을 적용하였다. 샘플 및 백을 135℃로 0.7 MPa의 적용된 유체역학적 공기 압력하에 가열하였다. 135℃에 도달한 후 백에 대한 진공을 제거하고, 라미네이트를 90 분 동안 공기 오토클레이브에서 0.7 MPa의 적용된 유체역학적 압력에서 유지하였다. 이어서, 샘플을 4℃/분의 대략적인 속도로 정압하에 냉각하였다. 대략적으로 25 분 냉각 후, 공기 온도가 약 50℃ 미만인 경우, 과잉 압력을 배출하고, 라미네이트를 실온으로 냉각하고, 오토클레이브로부터 제거하였다.

[0418] 실시예에 사용된 공정은 라미네이트 유리의 제작을 위한 다수의 표준 산업 공정과 유사하고, 높은 투명성 및 최소 결함 (기포 등)를 갖는 재료를 수득한다.

[0419] **대조군 실시예 - 균일한 접착 처리**

[0420] 다양한 수준의 균일한 접착력을 유리/중합체 배향을 지정하고/하거나 접착 촉진제를 유리 표면에 도포하여 성취하였다. 표 1은 다양한 균일한 접착력 수준으로 제조된 샘플을 나열한다.

표 1

표 1: 다양한 수준의 접착력을 사용한 비교 실시예의 목록 (균일한 처리).

[0421]

샘플	유리	중합체	유리-중합체 배향	접착 촉진	패턴 처리
CE-1	어닐링 플로트	SentryGlas® XTRA™	주석-측 | 중합체	있음	없음
CE-2	어닐링 플로트	SentryGlas® XTRA™	주석-측 | 중합체	없음	없음
CE-3	어닐링 플로트	SentryGlas® XTRA™	공기-측 | 중합체	없음	없음

[0422] **패턴 접착 샘플**

[0423] 각각의 유리 조각의 주석-표면은 상기와 동일한 접착 촉진제에 침지된 천으로 가볍게 닦아서 접착을 촉진시켰다. 유리 표면을 진행 전에 실온에서 건조되게 하였다.

[0424] 고무 스탬프 패드를 사용하여 잉크 패턴을 유리 표면으로 옮겼다. 잉크는 StazOn 31 - Jet Black 이었다 (제조원: Tsukineko Corporation) (5-11-10, Arakawa Arakawa-ku, 116-0002 Japan). 이러한 잉크는 유리에 잘 부착되지만, 중합체에는 열악하게 부착되고, 따라서, 잉크 영역 및 중합체 간의 접착력이 낮은 영역을 생성한다.

[0425] 2개의 추계학적 패턴을 조사하였다. 패턴 특징을 표 2에 정의한다.

표 2

표 2: 2 개의 추계학적 패턴 처리의 특징

패턴	환상성	평균 크기 [mm]	경도	면적 분율 [%]
추계학적-A	0.82	0.25	0.91	28.1
추계학적-B	0.68	3.7	0.90	28.9

[0426]

[0427] 샘플을 표 3에 따라 제작하였다.

표 3

표 3: 다양한 수준의 접착력을 사용한 실시예의 목록 (추계학적 처리).

샘플	유리	중합체	유리-중합체 배향	접착 촉진	패턴 처리
E-1	어닐링 플로트	SentryGlas® XTRA™	주석-측 | 중합체	있음	추계학적-A
E-2	어닐링 플로트	SentryGlas® XTRA™	주석-측 | 중합체	있음	추계학적-B

[0428]

[0429] **시험 방법**

[0430] **접착력**

[0431] 접착력은 라미네이트 유리에 대한 주요한 요건이다. 표준 박리 시험 방법을 사용하여 상기한 샘플에서 접착력을 특성규명하였다.

[0432] 라미네이트를 2개의 중요한 개질을 사용하여 기재된 접근법에 따라서 접착력 시험을 위해 제조하였다. 첫번째로, 박형(thin) 폴리에스테르 이형 테이프 (25 mm x 25 mm)의 25.4 mm 너비 스트립을 유리 및 중합체 구성요소의 어셈블리 전에 유리의 하나의 조각의 테두리에 적용하였다. 이러한 테이프는 유리에 단지 가볍게 부착되고, 중합체의 스트립은 박리-시험 고정부(fixture)로 잡을(gripped) 수 있다. 두번째로, 박형 이형 필름(Teflon® 13 mm)을 중합체 및 유리 조각 중 하나 사이에 위치시켰다. 이는 유리의 하나의 조각을 제거하여 중합체의 스트립은 유리 조각 중 하나에서 박리될 수 있다. 박리 시험 전에, 중합체의 40 mm 너비 스트립을 날카로운 칼을 사용하여 2개의 채널을 절단하여 인접한 중합체로부터 분리하였다. 중합체를 통과하여 완전히 절단되고 인접한 재료로부터 탈착되도록 채널이 충분히 깊은지를 확인하기 위해 주의를 기울였다.

[0433] 90 도의 박리 배열을 사용하고, 23℃ 및 50% RH에서 0.18 mm/s의 신장율(extension rate)로 수행하였다. 변위 제어 방식을 작동하는 1 kN 로드 셀을 사용하는 MTS 기준(Criterion) M45 범용 시험 장치를, 측정을 위해 사용하였다. 힘-변위 특징을 1 Hz의 주파수에서 기록하였다. 5개의 샘플을 각각의 접착 처리에 대해 시험하고, 박리력을 확장의 함수로서 기록하였다.

[0434] 도 1은 전형적인 박리 측정을 나타낸다. 균일한 접착력 제어 방법을 사용하여, 정상-상태 박리력을 계면 크랙 개시 후 획득한다. 박리력은 작은 변동을 나타낸다. 계면의 단위 면적을 생성하는 에너지는 박리 에너지로서 정의되고 - 90 도 박리 기하학에 대해 하기 식으로 제공된다:

[0435] $$\gamma = \frac{P}{w}$$

[0436] 여기서, P는 박리력이고, w는 박리 암 너비(peel arm width)이다. 뉴턴 및 mm의 단위를 사용하여, 이는 kJ/㎡의 박리 에너지 단위를 산출한다. 평균 박리 에너지는 수평선을 정상-상태 박리력 응답에 대해 핏팅하여 측정하였다.

[0437] 도 2는 추계학적 접착 제어에 대한 박리 측정을 나타낸다. 힘 응답은 계면 크랙 작동에 따라서 큰 변동을 나타내고, 이어서, 복잡한 방식으로 저지하였다. 박리 접착력 에너지를 도 2에 나타낸 바와 같이 패턴화 영역에서 박리력 응답에 대한 수평선을 피팅하여 측정하였다.

[0438] **라미네이트 파손 - 볼-온-링**

[0439] 라미네이트된 안전 유리의 주요한 성능 속성은 유리 파손 동안 및 이후 거동이다. 구체적으로, 라미네이트의 인열 및 침투 저항은 이의 안전 성능에 주요하다. 라미네이트 파손 성질을 평가하기 위해, 볼-온-링 시험 프로토콜을 개발하였다.

[0440] 이러한 시험에서, 유리 라미네이트는 알루미늄으로 만들어진 원형 링에서 지지되고, 경성 금속 구 (텅스텐 카바이드)를 사용하여 이의 중심에서 로딩되었다. 지지하는 링 직경 = 250 mm, 로딩 구 직경 = 25.4 mm. 샘플을 10 mm/sec에서 로딩하고, 시험을 23℃/50% RH에서 수행하였다. 도 3은 시험 기하학의 횡단면의 개요를 제시한다. 박형 (1 mm) 고무 가스켓을 지지하는 링과 라미네이트 유리 샘플 사이에 위치시켜 유리의 접촉 파손을 배제하였음을 주목한다. 변위 제어 방식을 작동하는 30 kN 로드 셀을 사용하는 MTS 기준 M45 범용 시험 장치를 측정을 위해 사용하였다. 힘-변위 특징을 1 Hz의 주파수에서 기록하였다. 5개의 샘플을 각각의 접착 상태에 대해 시험하였다.

[0441] 시험된 라미네이트 구성은 모두 다음과 같다: 1.9 mm 유리 | 0.89 mm SentryGlas® XTRA™ | 1.9 mm 유리. 샘플 크기 305 mm x 305 mm. 시험 전, 유리 표면을 가볍게 400 그릿 사포 (실리콘 카바이드 그릿)로 중심에서 연마하였다. 유리 강도가 유리 표면에서의 결함에 의해 주로 측정된다는 것은 잘 공지되어 있다. 이러한 표면 손상 처리는 샘플 중심에서 제어된 파손을 야기하고, 첫번째 크래킹(cracking) 사건의 변동성을 감소시켰다.

[0442] 전형적인 로드-변위 추적을 도 4에 나타낸다. 라미네이트의 인열 에너지, U_T는, 라미네이트에서 인열이 개시되는 피크 로드까지 로드-변위 곡선하 면적, F^* ($\delta\,\delta^*$)으로서 정의된다. $$U_T = \int_0^{\delta^*} F(\delta)$$

[0443] 첫번째 2개의 더 작은 피크가 이러한 계산이 수행되기 전에 제거되었음을 주목하고, 이는 이들 피크가 각각의 유리 가닥(ply)의 첫번째 크래킹으로부터 야기되었기 때문이다. 따라서, 인열 에너지는 각각의 유리 가닥의 첫번째-크래킹 후 라미네이트 변형 동안 수행되었음을 나타낸다.

[0444] **내구성 - 파손된 라미네이트의 열 주기 동안 유리 정체**

[0445] 라미네이트 파손 후 유리 정체는 라미네이트된 안전 유리의 중요한 성능 요건이다. 유리 파손-후 상태에서 라미네이트의 내구성을 평가하기 위해, 볼-온-링 파손 시험에서 시험되는 라미네이트는 후속적으로 열 주기에 적용되었다. 물이 접착에 영향을 주고, 동결-융해 사건이 특히 유해한 것으로 공지되었기 때문에, 파손된 라미네이트를 하기한 열 주기 시험 프로토콜에 적용하였다.

[0446] 실온 (23℃)에서 시작, (2℃/분)에서 -40℃로 램프 (1 시간 유지), (2℃/분)에서 50℃으로 램프 (1 시간 유지), (2℃/분)에서 23℃로 램프. 1회 주기는 3.5 시간이 걸린다. 챔버 습도를, 온도가 0℃ 초과인 경우, 80% RH에서 유지하였다.

[0447] 주기를 100 회 이하로 반복하고, 샘플 중량 손실을 선택된 간격으로 기록하였다. 샘플 중량 손실은 열 주기 동안 파손된 라미네이트로부터 유리 파편의 탈착으로부터 초래된다.

[0448] **실시예**

[0449] 비교 실시예 - CE1

[0450] 유리 "주석" 표면에 대해 배향된 중합체 중간층과 함께 1.9 mm 어닐링 유리 | 0.89 mm SentryGlas® XTRA™ | 1.9 mm 어닐링 유리로 이루어진 라미네이트 (여기서, 유리 "주석" 표면은 감마-아미노프로필트리에톡시실란 접착 촉진제로 처리되었다)를 접착력, 인열 저항 및 내구성에 대해 기술된 시험 방법에 따라서 시험하였다. 이러한 배열 처리는 균일한 접착력 상태를 나타낸다. 성능 결과를 표 4에 나타낸다.

[0451] 비교 실시예 - CE2

[0452] 유리 "주석" 표면에 대해 배향된 중합체 중간층과 함께 1.9 mm 어닐링 유리 | 0.89 mm SentryGlas® XTRA™ | 1.9 mm 어닐링 유리로 이루어진 라미네이트를, 접착력, 인열 저항 및 내구성에 대해 기술된 시험 방법에 따라서 시험하였다. 이러한 배열 처리는 균일한 접착력 상태를 나타낸다. 성능 결과를 표 4에 나타낸다.

[0453] 비교 실시예 - CE3

[0454] 유리 "공기" 표면에 대해 배향된 중합체 중간층과 함께 1.9 mm 어닐링 유리 | 0.89 mm SentryGlas® XTRA™ | 1.9 mm 어닐링 유리로 이루어진 라미네이트를, 접착력, 인열 저항 및 내구성에 대해 기술된 시험 방법에 따라서 시험하였다. 이러한 배열 처리는 균일한 접착력 상태를 나타낸다. 성능 결과를 표 4에 나타낸다.

[0455] 실시예 - E1

[0456] 유리 "주석" 표면에 대해 배향된 중합체 중간층과 함께 1.9 mm 어닐링 유리 | 0.89 mm SentryGlas® XTRA™ | 1.9 mm 어닐링 유리로 이루어진 라미네이트 (여기서, 유리 "주석" 표면은 감마-아미노프로필트리에톡시실란 및 추계학적 접착 이형 잉크 패턴 (추계학적-A, 표 2)으로 처리되었다)를 접착력, 인열 저항 및 내구성에 대해 기술된 시험 방법에 따라서 시험하였다. 이러한 배열 처리는 추계학적으로 다양한 접착 상태를 나타낸다. 성능 결과를 표 4에 나타낸다.

[0457] 실시예 - E2

[0458] 유리 "주석" 표면에 대해 배향된 중합체 중간층과 함께 1.9 mm 어닐링 유리 | 0.89 mm SentryGlas® XTRA™ | 1.9 mm 어닐링 유리로 이루어진 라미네이트 (여기서, 유리 "주석" 표면은 감마-아미노프로필트리에톡시실란 및 추계학적 접착 이형 잉크 패턴 (추계학적-B, 표 2)으로 처리되었다)를 접착력, 인열 저항 및 내구성에 대해 기술된 시험 방법에 따라서 시험하였다. 이러한 배열 처리는 추계학적으로 다양한 접착 상태를 나타낸다. 성능 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

표 4: 실시예의 접착력, 인열 저항 및 내구성 성능

[0459]

실시예	접착 타입	평균 박리 접착력, γ [kJ/m^2]	라미네이트 인열 에너지, U_T [J]	30 주기 후 파손된 라미네이트의 중량 손실 [%]
CE-1	균일	6.78	13.57	0.01
CE-2	균일	2.33	15.30	0.24
CE-3	균일	3.43	14.56	0.12
E-1	추계학적	2.44	16.43	0.08
E-2	추계학적	4.91	15.37	0.05

[0460] **재료**

[0461] 실시예에 사용된 재료는 하기와 같다:

[0462] 실시예에 사용된 유리는 소다-석회 유리, 표준 어닐링 (제조원: Guardian Industries, Inc., Galax VA, USA)이었다.

[0463] 이오노머 1 (I1) - 부분적으로 중화된 에틸렌 산 이원중합체 이오노머 (제조원: The Dow Company, Midland, MI) (21.7% 메타크릴산, Na 26% 중화된, MI = 1.8 @190 ℃).

[0464] 실란 2 (S2) - 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 (CoatOSil® 2287, 제조원: Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY USA).

[0465] 처리 용액 'A'를 촉진제 상 혼합물로부터 제조하고: 접착 촉진 처리에서 활성 성분은 감마-아미노프로필트리에톡시실란 (Silquest A-1100, 제조원: Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY USA)이다. 하기한 조성 (중량%)의 용액을 사용하였다: 2-프로판올 (92.00%), 물 (7.90%), 아세트산 (0.01%), 감마-아미노프로필트리에톡시실란 (0.09%). 용액을 사용하기 전에 24 시간 동안 '숙성(age)'시켜 실란의 가수분해가 일어나도록 하였다.

[0466] 처리 용액 'B'를 접착력 감소 처리에서 활성 성분의 혼합물로부터 제조하였다: 메틸트리메톡시실란, CAS 번호 1185-55-3, 제조원: Sigma-Aldrich, 400 Summit Drive, Burlington, MA 01803. 하기한 조성 (중량%)의 용액을 사용하였다: 2-프로판올 (91.90%), 물 (7.90%), 아세트산 (0.01%), 메틸트리메톡시실란 (0.19%). 용액을 실란의 가수분해가 발생하도록 사용하기 전에 24 시간 동안 '숙성'되게 하였다.

[0467] PVA: 폴리비닐 알콜, Elvanol® 90-50, CAS 번호 9002-89-5, 제조원: Kuraray America, Inc. 2625 Bay Bay Area. Houston, TX 77058.

[0468] PVA 3D 프린터 필라멘트: Inland PVA175N05 1.75-mm 필라멘트.

[0469] 수용액을 PVA 재료 각각에 대해 80℃에서 교반하에 탈염수로 용해시키고, 이어서, 실온으로 냉각되게 하여 제조하였다. 용액 'C'를 Elvanol® 90-50 PVA로부터 1.0% w/w 농도로 제조하고, 용액 'D'를 Inland PVA 필라멘트로부터 0.5% w/w/ 농도로 제조하고, 둘 다를 임의의 추가 후처리 없이 사용하였다.

[0470] 이오노머 시트 제조

[0471] 처리 용액 'A' 및 'B', 여기서, 0.2-mm의 팁(tip) 직경을 갖는 펠트-펜촉 펜(felt-nibbed pen)을 사용하여 적용함. 다른 직경을 또한 시도하고, 이는 0.05-mm 내지 2.0-mm 범위였다. 처리 용액의 유동 특징 및 표면 에너지 및 표면 장력, 표면 텍스처/조도 등과 함께 팁 직경의 선택은 다양한 표면 상 '패턴화' 특징의 최종 증착 수량 및 크기/형태에 관한 일부 인자이다. 대부분의 샘플을 사전세척된 어닐링 유리 표면 (강성 기판의 하나의 선택)에 적용하여 제조하지만, 대안적으로, 처리 용액을 중합체 중간층 및 이의 조합으로 적용할 수 있다.

[0472] 라미네이트 제조 방법

[0473] 유리 라미네이트를 각각의 이오노머 시트를 하기한 방법으로 제조하였다. 어닐링 유리 시트 (100x100x3 mm)를 탈이온수 중 삼나트륨 포스페이트 (5 g/l) 용액으로 50℃에서 5 분 동안 세척하고, 이어서, 탈이온수로 철저히 세정하고, 건조시켰다. 표 1에 기재된 각각의 이오노머 시트의 3개의 층 (각각 약 0.76 mm 두께)을 함께 쌓고, 유리 시트의 2개의 라이트 사이에 위치시켰다 (2.28 mm의 중간층 두께를 수득하기 위해).

[0474] 이오노머 시트의 수분 수준을 실내 환경 (약 35% RH)에 대한 접촉 시간을 최소화하여 0.08중량% 이하로 유지하거나, 10 일의 기간 동안 (샘플을 Espec 습도 챔버 - Model LHU-113에 위치시킴) 하기한 실시예에 기재된 온도 및 습도 수준에 노출시켰다.

[0475] 이오노머 시트의 수분 수준을 샘플 바이알에 대해 150℃의 가열 챔버 온도로 진기량 Karl Fischer 방법 (Metrohm Model 800)을 사용하여 측정하였다. 이오노머 시팅을 작은 조각으로 절단하여 총 0.40 그램으로 칭량된 샘플 바이알 내로 피팅하였다.

[0476] 이어서, 사전-라미네이션 어셈블리를 커플 위치(couple locations)에서 폴리에스테르 테이프의 조각과 함께 테이핑하여 유리 라이트를 갖는 각각의 층의 상대적 포지셔닝을 유지하였다. 나일론 직물 스트립을 어셈블리의 주변 둘레에 위치시켜 층 내에서부터 공기 제거를 촉진하였다. 어셈블리를 나일론 진공 백 내에 위치시키고, 밀봉하고, 이어서, 진공 펌프에 연결하였다. 진공을 적용하여 공기를 내부에서부터 실질적으로 제거하였다 (백 내

공기 압력을 50 밀리바 절대압 아래로 감소시켰다). 이어서, 백에 넣은 어셈블리를 컨벡션 공기 오븐에서 120℃로 가열하고, 30 분 동안 유지하였다. 이어서, 냉각 팬을 사용하여 어셈블리를 거의 실온으로 냉각하고, 어셈블리를 진공 공급원으로부터 연결을 끊고, 백을 제거하여 유리 및 중간층의 완전히 프리-프레스된 어셈블리를 수득하였다.

[0477] 이어서, 어셈블리를 공기 오토클레이브 내로 위치시키고, 온도 및 압력을 주위에서부터 135℃로 13.8 bar에서 15 분에 걸쳐서 증가시켰다. 이러한 온도 및 압력을 30 분 동안 유지하고, 이어서, 온도를 약 2.5℃/min로 냉각하면서 40℃로 감소시키고, 이에 의해 압력은 주위 (15 분 동안)로 다시 떨어지고, 최종 라미네이트를 오토클레이브로부터 제거하였다.

[0478] 낙하구 충격 시험(Ball Drop Impact Testing)

[0479] 안전 창유리 산업에서 라미네이트를 시험하기 위해 널리 사용되는 종래의 충격 시험은 5-파운드 (2.27-kg) 강철 낙하구 시험이다. 이러한 시험은 미국 국가 표준 (American National Standard) Z26.1-1983 섹션 5.26 침투 저항, 시험 26에 정의되어 있다. 이러한 시험의 목적은 창유리 재료가 만족스러운 침투 저항을 갖는지 여부를 측정하기 위한 것이다. 자동차 바람막이 유리를 위해, 최소 성능 수준을 10개 샘플 중에서 8개에서 설정되고, 구가 충격 5 초 이내에 샘플을 침투하지 않고 12 피트 (3.66-m) 낙하구를 통과한다. 시험 방법은 77 내지 104°F (25 내지 40℃)의 라미네이트 온도를 제어하는 것을 필요로 한다. 라미네이트 (공기 순환을 제공하기 위해 분리됨)를 제어된 온도 오븐에, 충격 전 최소 2 시간 전에 위치시켜 23℃ ± 2℃에서 평형화시켰다. 5-파운드 구 (2.27-kg)를 12 피트 (3.66-m)로부터 낙하하는 것보다, 2.44-m 내지 6.71-m 범위의 다양한 낙하 높이를 사용하여 "평균" 지지(support) 높이 (샘플의 50%가 침투될 것으로 평가되는 높이)를 평가하였다. 각각의 다양한 낙하 충격 높이에서, 라미네이트 및 중간층에서 임의의 인열 길이를 또한 측정하고, 다수 샘플을 각각의 낙하 높이 (평균 3개의 라미네이트)에서 시험하여, 2.54-cm 및 12.7-cm의 인열을 생성하기 위해 필요한 높이를 또한 산출하였다.

[0480] 주기적 풍화: 적층분리 내구성 라미네이트의 제조

[0481] 3.0mm 두께의 300mm x 300mm 치수의 어닐링 플로트 유리를 철저히 세척하고, 건조되게 하였다. 70-mm 원형 치수의 와트만(Whatman) 여과지 (#1), 필터 디스크의 중심을 유리의 하나의 모서리에 위치시켜 90 도 원호의 페이퍼를 유리의 면적 내에 존재하게 한다. 유리의 면을 유리 라미네이트 어셈블리의 내부 면에 대해 '공기' 또는 '주석-측'으로 배향하였다. 여과지를 유리의 하나의 라이트 및 중간층 사이의 계면에 있도록 위치시킨다. 이러한 어셈블리 및 설계를 '약한' 계면을 생성하기 위한 목적으로 제공하고, 여기서, 여과지가 중간층의 접착에 대한 유리 내부 표면에 발달하는 배리어를 제공하기 때문에, (여과지 면적 내에) 적층분리를 확인하였다. 여과지는 또한, 모서리 영역에서 추가 용적을 차지하여 여과지의 바깥쪽 테두리 위로 영역을 적층분리할 수 있는 확산 힘 (spreading force)을 생성하기 때문에, 쐐기로서 작용하였다. 여과지는 또한 물이 여과지를 통해 '위킹(wick)'하는 경로를 허용하여 중간층 및 유리 사이의 접착을 잠재적으로 추가로 방해한다.

[0482] 이어서, 상기 제조한 라미네이트를 실온 탈염수 내로 1 시간 동안 침지하고, 이어서, 라미네이트를 -20℃로 조절된 챔버 내로 16 시간 동안 위치시켰다. 이어서, 라미네이트를 제거하고, 실온 (23℃ ± 2℃)으로 7 시간 동안 다시 가온되게 하였다. 공정을 총 10회 주기 동안 반복하고, 이어서, 탈결합/적층분리 정도를 시각적 검사로 관찰하였다. 이미지 분석을 라미네이트 상에서 분석하여 존재하는 경우 탈결합의 범위를 정량화하고, 데이터를 표 5에 기록한다.

[0483] 헤이즈 측정

[0484] 라미네이트를 철저히 WINDEX 유리 세제 (S.C. Johnson & Son, Inc.) 및 보풀없는 천을 사용하여 세정하고, 그렇지 않으면 유효한 광학 측정을 방해할 수 있는, 기포 및 다른 결함이 없는지 확인하기 위해 점검하였다. 이어서, 라미네이트를 헤이즈-가드 플러스 헤이즈미터(Haze-gard Plus hazemeter) (Byk-Gardner)로 평가하여 퍼센트 헤이즈의 측정값을 수득하였다. 헤이즈의 측정은 미국 국가 표준 (ANSI Z26.1-1966) "육상 고속도로에서 운행하는 자동차 창유리용 안전 창유리 재료에 대한 안전 코드(Safety Code for Safety Glazing Materials for Glazing Motor Vehicles Operating on Land Highways)"에 개요된 실시를 따른다. 도 5 및 6과 함께 이러한 표준 세목에서 시험 섹션 5.17 및 5.18 창유리 재료의 헤이즈 수준을 측정하기 위한 적합한 방법 및 기기 설정. 헤이즈-가드 플러스 헤이즈미터는, 이러한 표준이 모든 근간의 측정에서 사용되기 때문에, 적합한 기준을 만족한다. 미국 국립 표준 사무국 (현재 NIST; National Bureau of Standards)에 기인하는 헤이즈를 사용하여 기기가 잘-보정되고, 적합하게 작동되도록 보장하였다.

[0485] 헤이즈 결과를 하기 표 5에 나타낸다:

표 5

표 5: 라미네이트 헤이즈

실시예	중간층	표면 처리	헤이즈 (%)
CE-1	SG5000	없음	0.45
EX-1	SG5000	점 (용액 'A')	0.48
EX-2	SG5000	선형 (용액 'A')	0.42
EX-3	SG5000	격자상 (용액 'A')	0.42
EX-4	SG5000	PVA 용액 코팅 (C)	0.45

[0486]

[0487] 상기 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 추가된 탈결합 구역 처리의 추가는 수득한 라미네이트의 광학 투명성 / 헤이즈에 실질적으로 유해하게 충격을 주지 않았다.

[0488] 박리 접착력 측정

[0489] 박리 접착력을 측정하기 위해, 일부 샘플을 하기 예외로 하고 상기한 바와 같이 제조하였다.

[0490] 어닐링 유리를 스크라이빙하고(scribed), 100 mm x 300 mm 직사각형으로 절단하고, 이어서, 이미 기술한 절차에 따라 세척하였다. 실리콘 접착을 사용한 박형 폴리에스테르 테이프 (25 um 두께 x 25 mm 너비)를, '관심-대상-측면' (공기 또는 주석-측) 상 유리 표면에, 그 사이에 균일한 25 mm 너비 결합 면적을 제공하는 2개의 평행한 스트립으로 적용하였다. 이러한 절차는, 표준 박리 접착력 방법론에서 종래 수행되는 바와 같이 중합체 층을 통과하여 절단하여 박리 스트립을 생성할 필요 없이, 매우 잘 정의된 결합 면적의 생성을 가능하게 한다. 라미네이션 단계를 위해 비교적 편평한 표면을 제공하고 유리의 상부 조각을 제거하기 위해 이형 층으로서 작용하는 유리의 두번째 조각을 상부에 위치시키기 전에, 중간층 시료의 상부 위에서, FEP 필름의 박형 4-mil 시트를 플라스틱 시팅 상에 위치시켰다. 이어서, 모든 라미네이션 단계를 상기 기재한 바와 같이 수행하였다. 이후에, 90도 각 박리 접착력 측정을 기계적 시험 장치 (INSTRON Model 1122, Instron Industrial Products, Norwood, MA USA)를 통해 상기한 공정으로 제조된 다양한 샘플 상에서 수행하였다. 박리를 1-cm/min의 크로스헤드 속도로 표준 실험 조건 (명목상 23℃ 및 50% RH)하에 수행하였다. 약 100-mm의 샘플을 박리한 후, 탈염수를 유리 및 박리 계면에 적용하여, 계면을 현재 액체 물에 완전히 침지시켰다. 이어서, 박리 속도를 0.25-mm/min로 감소시켰다. 시험을 수시간 시간 동안 대략적으로 또다른 100-mm의 샘플을 시험할 때가지 계속하였다. 충분한 물이 샘플이 이러한 최종 시험 기간 동안 '습윤' 상태로 유지되는 것을 보장하기 위해 존재하였다. 데이터를 컴퓨터 소프트웨어 (INSTRON Bluehill III software, Instron Industrial Products, Norwood, MA USA)를 통해 수집하고, 평균 힘 수준을 "건조' 및 "습윤-상태" 박리 시험 섹션에 대해 산출하였다.

[0491] 결과를 하기 표 6에 나타낸다.

표 6

표 6

실시예	중간층	표면 처리	탈결합 구역 분포	용적 분율	90° 박리 접착력 kJ/m^2 건조	90° 박리 접착력 (kJ/m^2) 습윤
CE-1-1	SG5000	용액 'A'	전체 표면 커버리지	1.000	7.10	3.05
CE-1-2	SG5000	용액 'B'	전체 표면 커버리지	1.000	0.02	탈착
EX-1-2	SG5000	용액 'A'	점 'D-1'	0.297	na	0.68
EX-1-3	SG5000	용액 'A'	점 'D-2'	0.567	na	2.07
EX-1-4	SG5000	용액 'B'	점 'D-3'	0.567	na	0.23
EX-1-5	SG5000	용액 'A'	격자상 'G-1'	0.021	na	0.09
EX-1-6	SG5000	용액 'A'	격자상 'G-2'	0.042	na	0.17
EX-1-7	SG5000	용액 'A'	격자상 'G-3'	0.091	na	0.29
EX-1-8	SG5000	용액 'A'	격자상 'G-4'	0.319	na	1.26
EX-1-9	SG5000	용액 'A'	선형 'L-1'	0.050	na	0.14
EX-1-10	SG5000	용액 'A'	선형 'L-2'	0.083	na	0.21
EX-1-11	SG5000	용액 'A'	선형 'Z-1'	0.055	1.017	0.22
EX-1-12	SG5000	용액 'A'	선형 'Z-2'	0.088	na	0.42
EX-1-13	SG5000	용액 'B'	선형 'L-1'	0.083	na	0.10

[0492]

EX-1-14	SG5000	접착 마스크 & 용액 'A'	선형 'L-3'	0.083	na	0.33
EX-1-17	SG5000	용액 'A'	육각형 'H-1'	0.180	na	0.75
CE-1-2	SG5000	PVA (용액 D)	법선 표면	0.0	1.18	na
EX-1-18	SG5000	PVA (용액 D)	대조군 면적 / 고체 커버리지	0.0/1.0	1.38 / 0.07	na
EX-1-19	SG5000	PVA (용액 C)		0.0/1.0	1.17 / 0.10	na
CE-1-3	PVB	PVA (용액 D)	법선 표면	0.0	4.21	na
EX-1-20	PVB	PVA (용액 D)	대조군 면적 /고체 커버리지	0.0/1.0	3.90 / 1.73	na
EX-1-21	PVB	PVA (용액 C)	대조군 면적 /고체 커버리지	0.0/1.0	4.01 / 3.43	na

[0493]

[0494] 예상되는 바와 같이 용액 'A'로 처리하여 전체 표면적으로 제조된 CE-1-1은, '건조' (준비된 바와 같은) 박리 샘플 시험 조건하에 7.10 kJ/㎡의 비교적 높은 에너지 수준에서 탈결합되는 것을 발견하였다. '습윤' 조건하에 시험되는 경우조차도 또한 비교적 높은 탈결합 에너지 (3.05 kJ/㎡)를 유지하였다. CE-1-2를 용액 'B'로 처리하여 전체 표면적으로 제조하고, 이는 낮은 (0.02 kJ/㎡) 탈결합 에너지 수준을 생성하는 것으로 밝혀졌다. 용액 'A'가 유리의 표면에 적용되는 (더 높은 파손 에너지 수준를 생성할 수 있는) 경우, 접착력 수준은 존재하는 특정한 패턴 기하학의 표면 커버리지 (용적 분율)에 관련된 일부 일반적식 방식으로 증가하지만, 반드시 직접적인 관계는 아니라는 것을 알 수 있다. 다양한 패턴 기하학/설계를 이들의 각각의 탈결합/적층분리 크기 (페이퍼 쐐기 인서트로부터의 최대 거리 및 총 탈결합된 면적)와 함께 표 7에 나타낸다.

표 7

표 7: 탈결합 → 적층분리 결과

실시예 #	유리 배향	설명	간격 (mm)	최대 탈결합 거리 (mm)	탈결합 면적 (mm^2)
CE-D-001	ATTA	대조군	na	13	4885
CE-D-002	ATTA	대조군 (저)	na	23	9840
CE-D-003	ATTA	대조군 (hi)	na	1	2
EX-D-002	ATTA	격자상 (0.16)	4.1	1	4
EX-D-003	TAAT	격자상 (0.16)	4.1	4	28
EX-D-004	ATTA	격자상 (0.20)	5.1	2	36
EX-D-005	TAAT	격자상 (0.20)	5.1	5	125
EX-D-006	ATTA	격자상 (0.24)	6.1	4	76
EX-D-007	TAAT	격자상 (0.24)	6.1	6	391
EX-D-008	ATTA	격자상 (0.31)	7.9	8	489
EX-D-009	ATTA	격자상 (0.49)	12.4	11	660
EX-D-010	ATTA	육각형	4.25	1	4

[0495]

EX-D-011	ATTA	선형	6.1	13	2183
EX-D-012	ATTA	선형 (십자형)	6.1	5	377
EX-D-013	ATTA	삼각형	5.9	1	6

[0496]

표 8

표 8 – 낙하구 시험 – 바이모달-저

실시예	중간층	표면 처리	낙하구 높이 (m)	통과/실패	중간층 인열 길이(cm)	유리 손실 (gms)
CE-2-01	I1	대조군 – 표면 처리 없음	2.44	통과	0	20.4
CE-2-02	I1	대조군 – 표면 처리 없음	3.66	통과	2	37.7
CE-2-03	I1	대조군 – 표면 처리 없음	4.88	실패	15	75.4
CE-2-04	I1	대조군 – 표면 처리 없음	6.10	실패	14	102.8
CE-2-05	I1	완전한 표면 커버리지	3.66	통과	0	63
CE-2-06	I1	완전한 표면 커버리지	4.88	통과	0	181.8
CE-2-07	I1	완전한 표면 커버리지	6.10	실패*	0	946.7
CE-2-08	I2	대조군 – 표면 처리 없음	2.44	실패	15	13.3
CE-2-09	I2	대조군 – 표면 처리 없음	3.66	실패	30#	20.1
CE-2-10	I2	대조군 – 표면 처리 없음	4.88	실패	30#	33.1
EX-2-01	I1	표면 처리 – 용액 'A' 도 1	3.66	통과	0	60.0

[0497]

EX-2-02	I1	표면 처리 – 용액 'A' 도 1	4.88	통과	3	40.2
EX-2-03	I1	표면 처리 – 용액 'A' 도 1	6.10	통과	4	71.2
EX-2-04	I1	표면 처리 – 용액 'A' 도 1	6.71	통과	5	97.0
EX-2-05	I1	표면 처리 – 용액 'A' 도 2	4.88	통과	0	46.5
EX-2-06	I2	표면 처리 – 용액 'A' 도 1	3.66	실패	13	19.4
주의: *#샘플은 충격시 2 개의 큰 조각으로 분열되었다*						

[0498]

표 9

표 9: 충격 시험 –바이모달-고

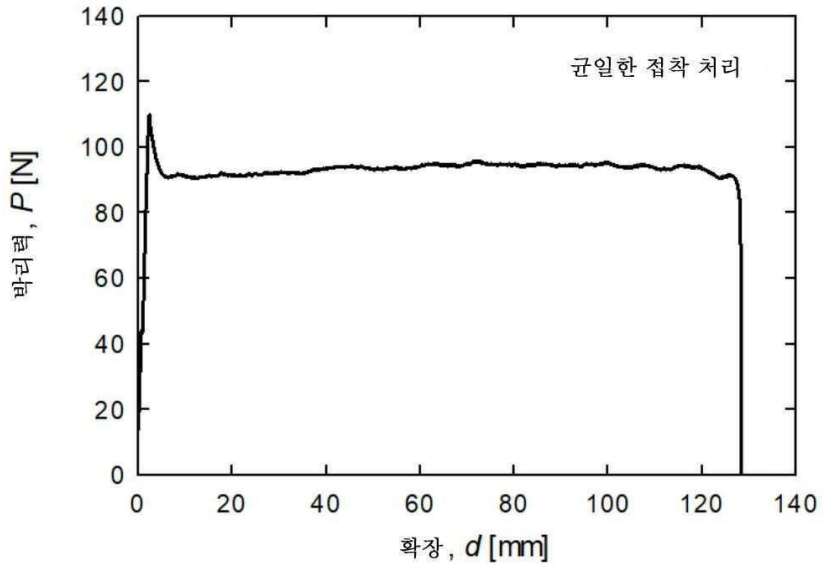
실시예	충격 낙하 높이 (미터)			평균* 유리 손실 (gms.)
	2.5-cm 인열	10-cm 인열	침투	
CE- XXX (대조군)	3.66	5.49	6.10	54
EX-YYY (격자상)	3.66	6.10	6.40	55
CE- ZZZ (프라이머)	3.05	4.88	5.49	49
*주의: *평균 유리 손실을 2.44, 3.66, 4.27, 4.88 및 5.49 미터 낙하 높이에서 각각 충격을 받은 하나의 샘플 라미네이트로부터 각각의 샘플 세트에 대해 계산하였다*				

[0499]

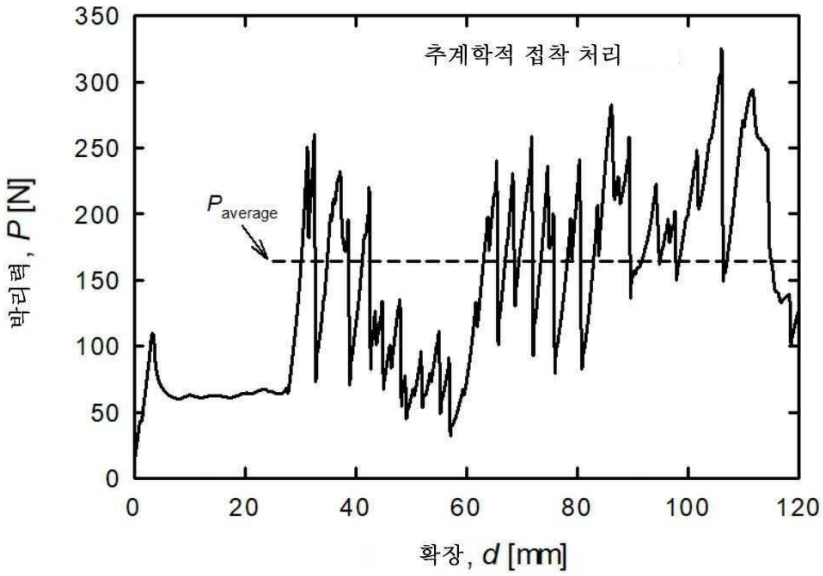
[0500] 이제 본 발명을 충분히 설명하였으므로, 당해 기술 분야의 숙련가는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 과도한 실험 없이 광범위한 등가 파라미터, 농도, 및 조건 내에서 동일하게 수행될 수 있다는 것을 인식할 수 있다.

도면

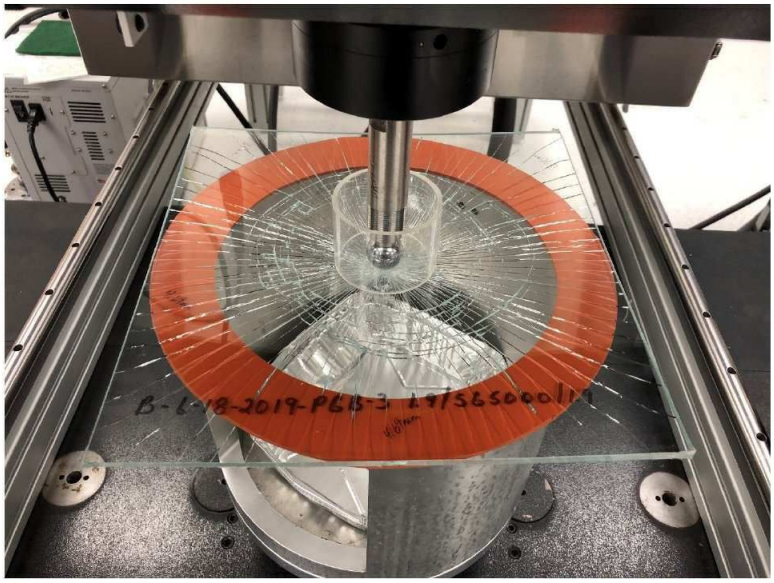
도면1


균일한 접착 처리
박리력, P [N]
확장, d [mm]
0
20
40
60
80
100
120
140

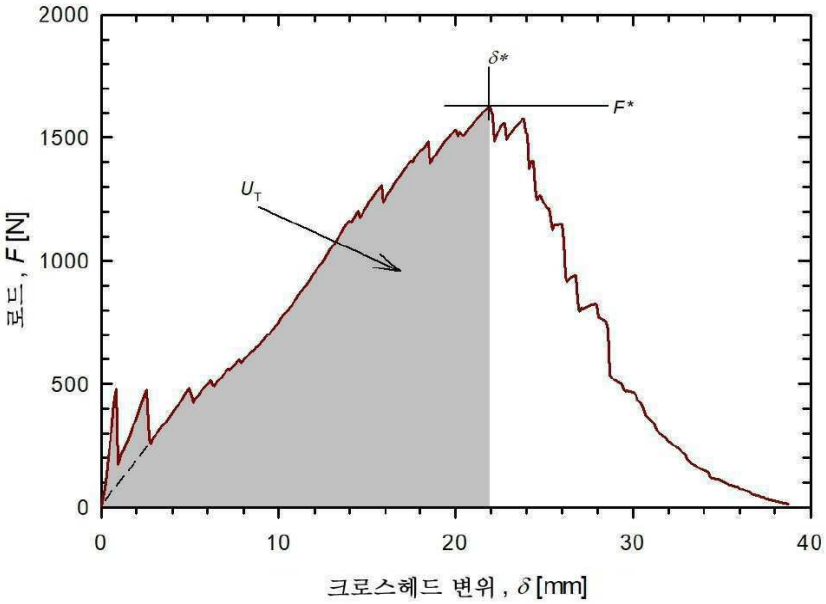
도면2


추계학적 접착 처리
P average
박리력, P [N]
확장, d [mm]
0
50
100
150
200
250
300
350
20
40
60
80
100
120

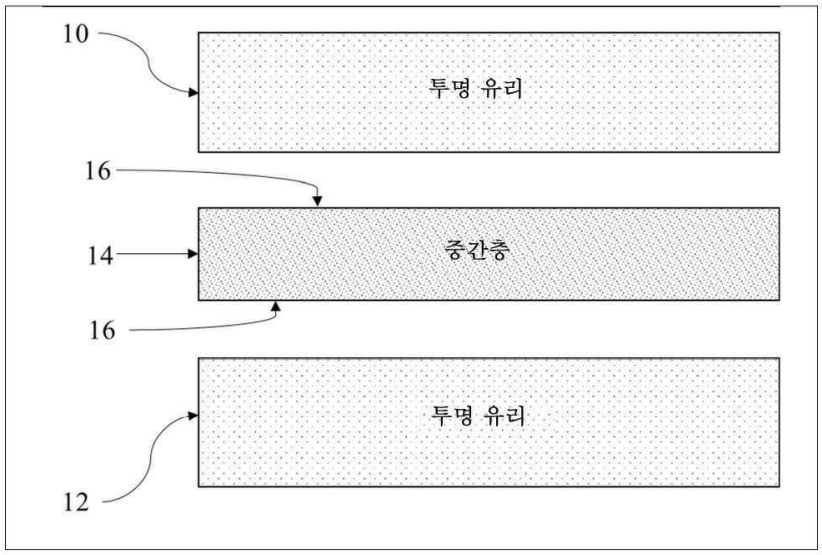
도면3



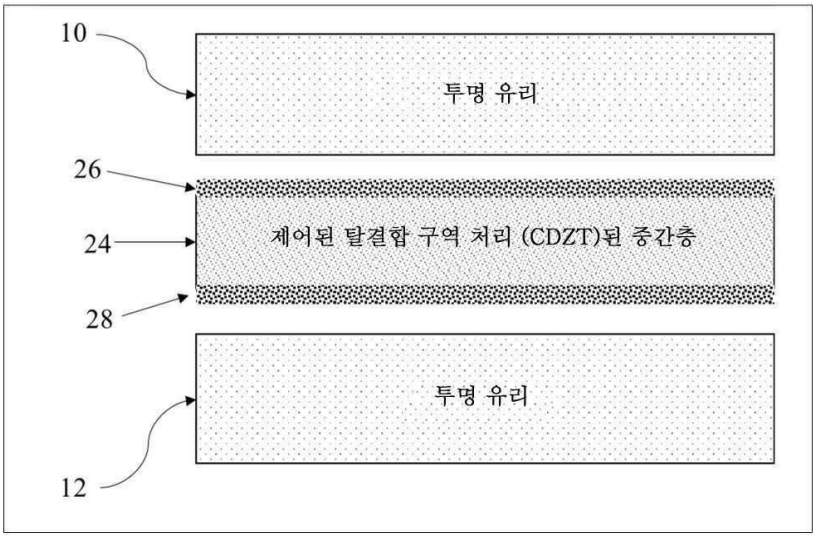
도면4



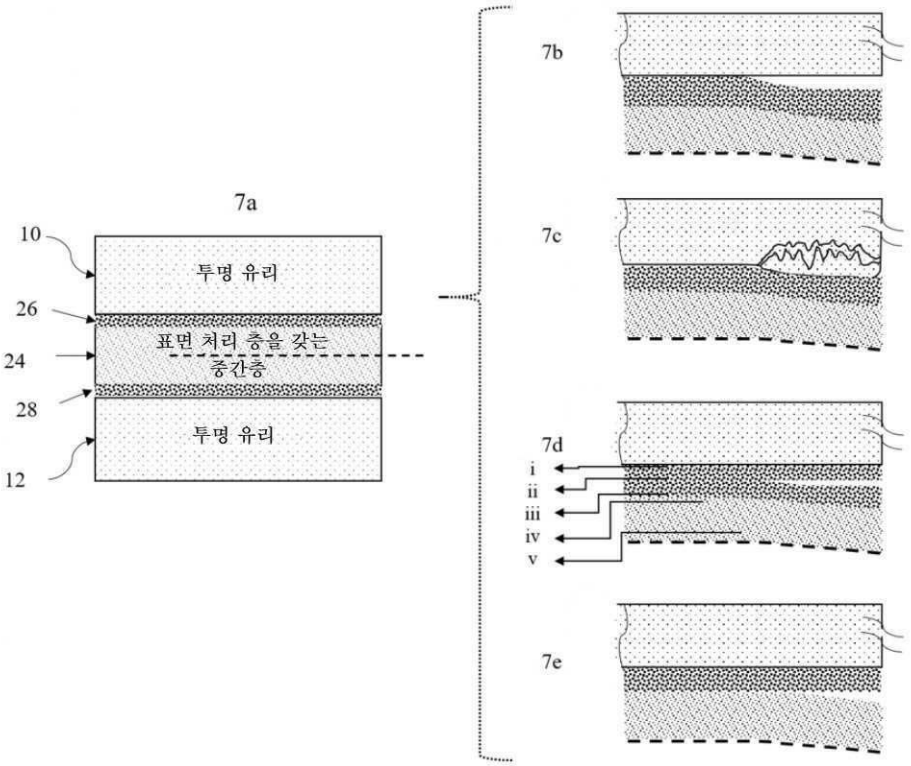
도면5


10
투명 유리
16
14
중간층
16
투명 유리
12

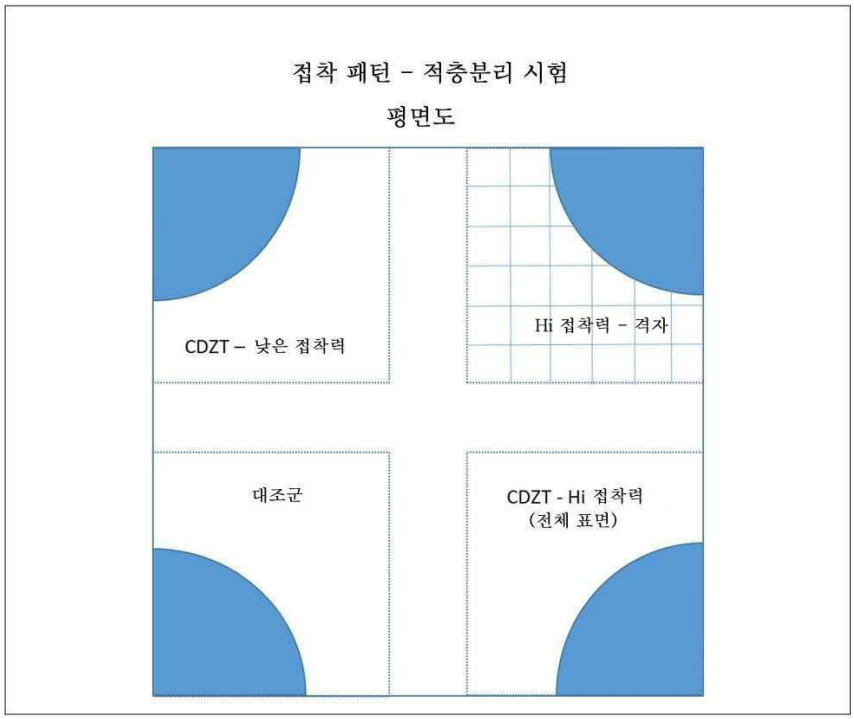
도면6


10
투명 유리
26
24
제어된 탈결합 구역 처리 (CDZT)된 중간층
28
투명 유리
12

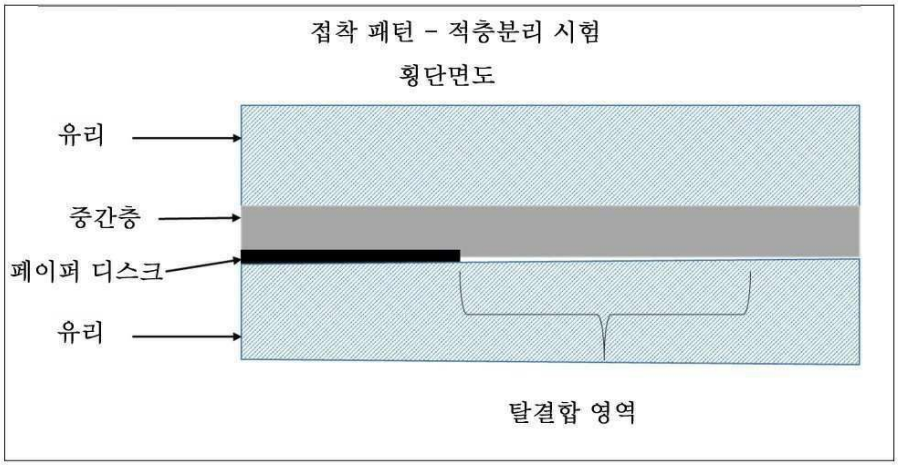
도면7


7a
10
투명 유리
26
표면 처리 층을 갖는
중간층
24
28
투명 유리
12
7b
7c
7d
i
ii
iii
iv
v
7e

도면8


접착 패턴 - 적층분리 시험
평면도
CDZT – 낮은 접착력
Hi 접착력 – 격자
대조군
CDZT - Hi 접착력
(전체 표면)

도면9



도면10

