



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0129465

(43) 공개일자 2006년12월15일

(21) 출원번호 10-2006-7018836

(22) 출원일자 2006년09월14일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/007053

(87) 국제공개번호 WO 2005/090459

국제출원일자 2005년03월08일

국제공개일자 2005년09월29일

(30) 우선권주장 10/801,052 2004년03월16일 미국(US)

(71) 출원인 솔루티아 인코포레이티드
미합중국 미주리주 세인트 루이스시 매리빌 센터 드라이브 575

(72) 발명자 웨이드 브루스
미국, 매사추세츠주 01089, 웨스트 스프링필드, 블루버드 라인 37
데리코 존
미국, 코네티컷주 06033, 글래스톤베리, 워싱턴 스트리트 62
툼슨 헬렌
미국, 코네티컷주 06071, 소머즈, 그린 트리 라인 54
유 마이클
미국, 매사추세츠주 01056, 러들로, 에런 라인 69

(74) 대리인 특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 폴리머 시트 및 폴리머 시트의 유리에 대한 부착력을조절하는 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리(비닐 부티랄)과 소듐 아세테이트를 포함하는 폴리머 시트들과 이들의 제조방법들과 이들의 사용법에 관한 분야이고, 보다 상세하게는, 본 발명은 가소화된 폴리(비닐 부티랄), 소듐 아세테이트, 및 부착조절제를 포함하는 폴리머 시트들의 분야이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

가소화된 폴리(비닐 부티랄);

소듐 아세테이트; 및

마그네슘염을 포함하고,

상기 마그네슘염의 역가는 적어도 4이고, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 상기 역가의 비율은 적어도 0.2인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 상기 알칼리도 역가는 적어도 30인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 상기 알칼리도 역가는 적어도 40인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 상기 알칼리도 역가는 적어도 50인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 마그네슘염의 역가는 적어도 8인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 마그네슘염의 역가는 적어도 12인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 상기 역가의 상기 비율은 적어도 0.3인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 상기 역가의 상기 비율은 적어도 0.4인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 마그네슘염은 마그네슘 비스(2-에틸 부티레이트)인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 10.

가소화된 폴리(비닐 부티랄);

소듐 아세테이트;

포타슘 아세테이트; 및

마그네슘염을 포함하고,

상기 마그네슘염의 역가는 적어도 9.0이고, 총 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 상기 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 상기 역가의 비율은 적어도 0.2이고, 소듐의 ppm에 대한 포타슘의 ppm의 비율은 1.0 미만인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 알칼리도 역가는 적어도 30인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 알칼리도 역가는 적어도 40인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 알칼리도 역가는 적어도 50인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 14.

제10항에 있어서, 상기 마그네슘염의 상기 역가는 적어도 8인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 15.

제10항에 있어서, 상기 마그네슘염의 상기 역가는 적어도 10인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 16.

제10항에 있어서, 상기 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 상기 역가의 상기 비율은 적어도 0.3인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 17.

제10항에 있어서, 상기 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 상기 역가의 상기 비율은 적어도 0.4인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 18.

제10항에 있어서, 상기 포타슘의 ppm에 대한 상기 소듐의 ppm의 비율은 0.8미만인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 19.

제10항에 있어서, 상기 마그네슘염은 마그네슘 비스(2-에틸부티레이트)인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트.

청구항 20.

소듐 아세테이트 및 마그네슘염을 포함하는 폴리(비닐 부티랄) 수지를 형성하는 단계;

상기 수지에 가소화제를 첨가하여 용융물을 형성하는 단계; 및

상기 용융물로 폴리머 시트를 성형하는 단계를 포함하고,

상기 마그네슘염의 역가는 적어도 4이고, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 상기 역가의 비율은 적어도 0.2인 것을 특징으로 하는 폴리머 시트의 제조 방법.

청구항 21.

유리 패널; 및

폴리머 시트를 포함하고, 상기 폴리머 시트는,

가소화된 폴리(비닐 부티랄);

소듐 아세테이트; 및

마그네슘염을 포함하고, 상기 마그네슘염의 역가는 적어도 4이고, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2인 것을 특징으로 하는 적층된 유리 패널.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리(비닐 부티랄)과 소듐 아세테이트를 포함하는 폴리머 시트와 이들의 제조방법 및 사용법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 폴리(비닐 부티랄), 소듐 아세테이트 및 부착조절제(adhesion control agent)를 포함하는 폴리머 시트에 관한 것이다.

배경기술

폴리(비닐 부티랄)(PVB)은 안전 유리 또는 폴리머 적층물(laminate)과 같은 광투과성 적층물 내의 중간층(interlayer)으로서 사용될 수 있는 폴리머 시트의 제조에 통상적으로 사용된다. 안전 유리는 전형적으로 두 장의 유리 사이에 배치된 폴리(비닐 부티랄) 시트를 포함하는 투명한 적층물을 뜻한다. 안전 유리는 건축 및 자동차 창문에서 투명한 방벽을 제공하기 위해 자주 사용된다.

이것의 주기능은 창문을 통한 관통을 허용치 않고, 대상으로부터의 타격에 의해 야기되는 것과 같은 에너지를 흡수할 수 있다는 것이다. 시트 제작을 위한 첨가제는 대개 유리에 대한 시트의 부착력을 개선시켜서, 충격이 발생할 경우, 적절한 에너지 흡수를 제공하면서 유리의 파손을 방지하는데 적합한 수준의 부착력이 유지될 수 있도록 하는 적어도 하나의 부착조절제(이하, "ACA")를 포함한다.

안전 유리는, 두 층의 유리(비닐 부티랄)와 같은 플라스틱 중간층이 전-압축물(pre-press)로 조립되고, 전-적층물(pre-laminate)로 고정되고, 광학적으로 투명한 적층물로 마감되는 공정으로 형성될 수 있다. 조립 단계는 한 층의 유리를 두고, 상기 유리 위에 폴리(비닐 부티랄) 시트를 적층하고, 폴리(비닐 부티랄) 시트 위에 제2의 한 층의 유리를 두고, 그 다음에, 유리층들의 모서리에 여분의 폴리(비닐 부티랄)을 정리(trim)하여 제거하는 것을 포함할 수 있다.

플라스틱 중간층은 폴리(비닐 부티랄) 폴리머를 하나 이상의 가소제들, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 성분들과 혼합시키고, 이 혼합물을 용융 가공하여, 전형적으로 저장 및 수송을 위하여 수거되고, 둥글게 말린 시트로 생산될 수 있다.

폴리(비닐 부티랄) 수지를 제조하는 공정은 비닐알코올과 알데히드 전구물질들로부터 비닐아세탈의 생성을 촉매화하기 위하여 산들의 사용을 수반할 수 있다.

아세탈의 생성 후에, 산들은 적절한 염기를 사용하여 중화될 수 있다. 이 공정은 폴리(비닐 부티랄) 수지 내에 포집된 잔류 아세테이트를 남기는데, 이것은 안정화와 부착 특성 양쪽 모두에 영향을 줄 수 있다. 그러나, 아세테이트의 잔류 농도는 마감 처리된 폴리(비닐 부티랄)에 있어서 일정의 부착력과 다른 특성들이 요구될 때에는 제한적 요인이 될 수 있다.

따라서, 결과로 얻은 폴리머 시트에 악영향을 끼치지 않고도 폴리머와 폴리(비닐 부티랄) 시트, 특히, 폴리(비닐 부티랄) 시트의 특성들을 향상시키기 위한 더 개선된 조성물들과 방법들이 요구된다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명에 따르면, 폴리(비닐 부티랄)과 소듐 아세테이트를 포함하는 폴리머 시트들이 개발되었고, 보다 상세하게는, 소듐 아세테이트와 부착조절제를 함유하는 폴리(비닐 부티랄)을 포함하는 폴리머 시트들이 개발되었다.

본 발명은, 가소화된 폴리(비닐 부티랄); 소듐 아세테이트; 및 마그네슘염을 포함하며, 상기 마그네슘염의 역가(titer)는 적어도 4이고, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도(alkalinity) 역가는 적어도 20이고, 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2인 폴리머 시트를 포함한다.

본 발명은, 가소화된 폴리(비닐 부티랄); 소듐 아세테이트; 포타슘 아세테이트; 및 마그네슘염을 포함하며, 상기 마그네슘염의 역가는 적어도 9.0이고, 총 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 상기 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2이고, 소듐의 ppm(part per million)에 대한 포타슘의 ppm의 비율은 1.0 미만인 폴리머 시트를 포함한다.

본 발명은, 소듐 아세테이트 및 마그네슘염을 포함하는 폴리(비닐 부티랄) 수지를 형성하는 단계; 용융물을 형성하기 위하여, 상기 수지에 가소화제를 첨가하는 단계; 및 상기 용융물로 폴리머 시트를 제작하는 단계를 포함하며, 상기 마그네슘염의 역가는 적어도 4이고, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2인 폴리머 시트의 제조 방법을 포함한다.

본 발명은, 유리 패널; 및 폴리머 시트를 포함하며, 상기 폴리머 시트는, 가소화된 폴리(비닐 부티랄); 소듐 아세테이트; 및 마그네슘염을 포함하며, 상기 마그네슘염의 역가는 적어도 4이고, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2인 적층된 유리 패널을 포함한다.

상세한 설명

본 발명에 따르면, 안정화제 및 부착조절제 양자로 작용하는 소듐 아세테이트는 포타슘 아세테이트보다 약한 부착조절제인 것으로 밝혀졌다. 이같은 놀라운 결과는 폴리머 시트에서, 포타슘 아세테이트에 비하여 소듐 아세테이트를 비율적으로

더 많은 양으로 사용하게 한다. 본 발명의 여러 가지 구체예들에서, 완제품의 펄멜 값(pummel value)에 악영향을 끼치지 않고, 특정 조건 하에서 황색 지수가 개선되고, 모서리 박리(delamination)에 대한 저항성이 개선된 제품을 생산하기 위하여, 비교적 높은 역가의 소듐 아세테이트가 사용되었다.

더구나, 증가된 양의 소듐 아세테이트는 다량으로 적층된 유리 중간층들의 종래의 포타슘 아세테이트 성분을 전체적으로 또는 상당 부분 대체하여 사용될 수 있다. 이 결과들은 마그네슘염 부착조절제도 포함하는 폴리머 중간층들에서 특히 바람직한데, 통상적으로, 지정된 규격으로 제품을 생산하기 위하여 사용될 수 있었던 포타슘 아세테이트의 양은 사용된 마그네슘염의 양에 부분적으로 의존하기 때문이다. 본원을 통하여 설명되는 것과 같이, 본 발명은 마그네슘염의 감소를 요구하지 않으면서, 특정 구체예들에 있어서는, 마그네슘염의 증가를 허용하면서, 포타슘 아세테이트의 양을 제거하거나 감소시키기 위하여 소듐 아세테이트가 사용되는 구체예들을 제공한다.

다른 비닐 아세탈뿐만 아니라, 폴리(비닐 부티랄)은 당 기술분야에서 공지된 바와 같은 여러 가지의 방법들에 의해 제조될 수 있다. 적용된 두 가지 방법들은 용매법(solvent process)과 수용법(aqueous process)이다(예를 들어, Vinyl Acetal Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, vol.8, pages 381~399, by B.E. Wade (2003) 참고). 어느 쪽의 방법에서도, 폴리(비닐 알코올)은 폴리(비닐 아세탈)과 물을 생성하기 위하여, 무기산 또는 유기산 촉매들의 존재하에서 알데히드와 반응한다. 부티랄데히드가 알데히드로서 사용된다면, 결과로 얻은 아세탈은 폴리(비닐 부티랄)이다.

어떤 적당한 산들이 사용 가능하고, 이들은 대개 일차산 촉매와 아세트산을 포함한다. 본 발명의 방법들 중의 여러 가지 구체예들에서는, 황산이 일차산 촉매로서 사용된다.

예를 들어, 상기 어느 하나의 방법으로 아세탈을 생성한 후, 잔류산들의 중화반응은 수산화물 화합물의 첨가에 의해 이루어질 수 있다. 예를 들어, 미국특허 제5,728,472호와 3,271,235호에 개시된 바와 같이, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 중의 어느 하나를 산을 중화시키는데 사용할 수 있다. 이러한 수산화물들 중의 어느 것의 사용도 폴리머 매트릭스 내에서 아세트산염의 잔류 역가를 초래할 수 있다(예를 들어, 미국특허 제2,496,480호 참고). 이 같은 잔류 역가는 (예를 들어, 만약 황산이 일차산 촉매로서 사용된다면) 황의 잔류 산화물들의 해로운 작용에 기인하는 완성품 폴리머의 퇴화를 막기 때문에 바람직하다.

중화제로서 수산화칼륨의 사용은, 예를 들면, 유리에 대한 폴리머의 부착력에 영향을 끼치는 완제품 폴리(비닐 부티랄) 상에 추가적인 영향을 가진다. 완성된 폴리머 시트의 이와 같은 부착력은 마그네슘염들과 같은 다가이고, 금속-치환된 방향족인, 선택적인 킬레이팅 화합물들을 포함하므로써 추가적으로 개선될 수 있다.

본 발명은, 포타슘 아세테이트의 몰 당량에 비해 고수준의 소듐 아세테이트가 다양한 조건하에서 유리에 대해 더 부착력이 있는 폴리머 시트를 생산한다는 뜻밖의 결과에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은, 비교적 높은 역가의 소듐 아세테이트를 갖는 폴리머 시트뿐만 아니라, 이들 폴리머 시트의 제조법과 완제품 내에서 소듐 아세테이트의 양을 증가시킴으로써 이들 폴리머 시트에서 부착력을 조절하는 방법을 포함한다.

여러 가지의 구체예들에서, 본 발명은, 가소화된 폴리(비닐 부티랄) 및 폴리머 시트에 대해 원하는 부착력을 부여하기에 충분한 역가를 지닌 소듐 아세테이트를 포함하는 폴리머시트를 포함한다. 여러 가지 구체예들에서, 폴리머 시트에서 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도 역가는 적어도 25, 적어도 30, 적어도 35, 적어도 37, 적어도 40, 적어도 43, 적어도 46, 또는 적어도 50이다. 여러 가지 구체예들에서, 소듐은 완제품 폴리머 시트에서 폴리(비닐 부티랄) 수지 기재에 대해 적어도 100ppm, 적어도 120ppm, 적어도 140ppm, 적어도 150ppm, 또는 적어도 160ppm으로 존재한다. 이러한 구체예들에서, 포타슘과 포타슘 아세테이트는 미량의 성분으로서 존재할 수 있다.

본 발명의 다른 구체예들에서, 소듐 아세테이트와 마그네슘염 양쪽 모두는 폴리머 시트 내에서 ACA로서 사용된다. 이러한 구체예들에서, 소듐 아세테이트의 감소된 부착력 조절은 최종생성물이 원하는 부착력을 가지도록 하기 위하여, 비교적 다량의 소듐 아세테이트 및/또는 마그네슘염의 사용을 선택적으로 가능하게 한다. 이 결과는 방풍과 같은 응용예에서 특히 바람직하는데, 여기에서, 최종 제품 내의 종래의 포타슘 아세테이트와 마그네슘염 농도는 높은 온도와 습도에서 모서리 박리(delamination)를 초래할 수 있다. 시트 조성은 고 부착력 및 더 높은 총 알칼리도 역가 수준을 위한 수단으로서 더 양호한 모서리 안정성을 위하여 더 높은 마그네슘염 농도로 최적화될 수 있다.

특히, 소듐 아세테이트와 마그네슘염 양쪽 모두를 포함하는 구체예들에서, 총 알칼리성 역가에 대한 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2, 적어도 0.3, 적어도 0.4, 적어도 0.5, 적어도 0.75, 적어도 1.0, 또는 적어도 1.2일 수 있고, 여기에서,

(아래에서 정의된 바로 결정된) 마그네슘염의 역가는 적어도 4, 적어도 8, 적어도 12, 적어도 16, 적어도 20, 또는 적어도 24일 수 있고, 여기에서, (아래에서 정의된 바로 결정된) 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리성 역가는 적어도 20, 적어도 30, 적어도 40, 적어도 50, 적어도 60, 적어도 70, 또는 적어도 80일 수 있다. 이러한 구체예들은 포타슘 아세테이트를 가질 수가 없거나, 포타슘 아세테이트가 실질적으로 없는 것일 수 있다(포타슘 아세테이트에 기인된 알칼리성 역가가 5 미만).

여기에서 사용된 "소듐 아세테이트에 기인된 알칼리성 역가"는 총 알칼리성 역가 중 소듐 아세테이트의 산 중화반응 효과의 결과로 인한 부분을 의미한다. 마찬가지로, "포타슘 아세테이트에 기인된 알칼리성 역가"는 총 알칼리성 역가 중 포타슘 아세테이트의 산 중화반응 효과로 인한 부분을 의미한다. 이들 비율의 결정은 아래에 설명되어 있다.

본 발명의 다른 구체예들에서, 소듐 아세테이트와 마그네슘염 이외에도, 폴리머 시트들은 중요한 양의 포타슘 아세테이트를 포함할 수 있다. 이러한 구체예들에서, 포타슘 아세테이트와 소듐 아세테이트 양쪽 모두는 부차조절제와 안정화제로서 작용하고, 총 알칼리성 역가에 대한 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2, 적어도 0.3, 적어도 0.4, 적어도 0.5, 적어도 0.75, 적어도 1.0, 또는 적어도 1.2일 수 있고, 여기에서, (아래에서 정의된 바로 결정된) 마그네슘염의 역가는 적어도 4, 적어도 8, 적어도 12, 적어도 16, 적어도 20, 또는 적어도 24일 수 있고, 여기에서, (아래에서 정의된 바로 결정된) 총 알칼리성 역가는 적어도 20, 적어도 30, 적어도 40, 적어도 50, 적어도 60, 적어도 70, 또는 적어도 80일 수 있고, 여기에서, ppm 단위로 측정된 소듐에 대한 포타슘의 비율은 1.0 미만, 0.8 미만, 0.6 미만, 0.4 미만, 또는 0.2 미만일 수 있다.

본 발명의 이들 구체예에 사용가능한 마그네슘염들은, 제한되지는 않지만, 마그네슘 살리실레이트, 마그네슘 니코티네이트, 마그네슘 디-(2-아미노 벤조에이트), 마그네슘 디-(3-히드록시-2-나프토에이트), 및 마그네슘 비스(2-에틸 부티레이트)와 같은 미국특허 제5,728,472호에 개시된 것들을 포함한다. 마그네슘염에 대하여 본원에서 주어진 ppm, 역가 및 비율은 위에서 열거된 마그네슘염들의 각각에 특별히 적용될 수 있고, 특히, 마그네슘 비스(2-에틸 부티레이트)(chemical abstracts number 79992-76-0)에 적용될 수 있다. 본 발명의 여러 가지 구체예들에서, 마그네슘염은 마그네슘 비스(2-에틸 부티레이트)이다.

본원에서 사용된 것으로, "폴리머 시트"는 어떤 적당한 방법에 의해 적층 유리 구조물 내의 중간층으로서 사용하기에 적합한 얇은 층으로 형성된 특정 폴리머 조성물을 의미한다.

여러 가지 구체예들에서, 본 발명은, 소듐 아세테이트, 마그네슘염, 및 선택적으로 포타슘 아세테이트의 어떠한 조합을 포함하는 폴리(비닐 부티랄) 수지를 형성하는 단계; 용융물을 형성하기 위하여, 상기 수지에 가소화제를 첨가하는 단계; 및 상기 용융물로 본원에서 주어진 성분들의 어떠한 조합을 가지는 폴리머 시트를 성형하는 단계를 포함하는 폴리머 시트의 제조 방법을 포함한다. 하나의 특별한 구체예에서, 상기 방법은 소듐 아세테이트 및 마그네슘염을 포함하는 폴리(비닐 부티랄) 수지를 형성하는 단계; 용융물을 형성하기 위하여, 상기 수지에 가소화제를 첨가하는 단계; 및 상기 용융물로 폴리머 시트를 성형하는 단계를 포함하며, 여기에서, 상기 마그네슘염의 역가는 적어도 4이고, 상기 소듐 아세테이트에 기인된 알칼리도 역가는 적어도 20이고, 총 알칼리도 역가에 대한 상기 마그네슘염의 역가의 비율은 적어도 0.2이다.

본원에서 사용되는 것으로, "수지"는 산 촉매반응과 순차적인 폴리머 전구물질들의 중화반응의 결과로 얻은 혼합물로부터 제거된 폴리머(예를 들면, 폴리(비닐 부티랄)) 성분을 나타낸다. 수지는 대개 폴리머, 예를 들면, 폴리(비닐 부티랄)에 추가적으로 아세테이트, 염, 및 알코올과 같은 다른 성분들을 가질 수 있다. 본원에서 사용되는 것으로, "용융물"은 가소화제 및 선택적으로, 다른 첨가제들을 가진 수지의 용융된 혼합물을 나타낸다.

위에서 주어진 특별한 구체예에 추가하여, 상기 방법은, 또한, 본원에서 주어진 이러한 성분들의 범위 내에서, 마그네슘염 및 소듐 아세테이트, 및 선택적으로, 포타슘 아세테이트 양자를 포함하는 본원에서 주어진 어떠한 폴리머 시트를 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 나아가, 공지되고, 본원에서 설명된 것과 같은 다른 성분들이 원하는 최종 제품을 제조하기 위한 공정 동안 폴리머 시트에 첨가될 수 있다.

여기에서 주어진 본 발명의 방법들 중의 어느 방법에 있어서, 소듐 아세테이트 및/또는 포타슘 아세테이트는 산들의 중화반응 후에 폴리머 수지에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 이 기술은 중화 공정에 의해 생성된 수준보다 더 높은 수준으로 소듐 아세테이트 역가 또는 농도를 증가시키기를 원하는 경우에 사용될 수 있다.

본 발명의 어떠한 폴리머 시트에 대하여, 원한다면, 중화 공정 동안에 수산화칼륨이 수산화나트륨에 추가하여 사용될 수 있으며, 중화 공정 후에 포타슘 아세테이트 및/또는 소듐 아세테이트가 각각 첨가될 수 있다.

본원에서 개시된 공정에 의하여 제조된 폴리머 시트들은 본 발명의 부분이고, 본 발명의 범위에 포함된다.

본 발명의 폴리머 시트들은 어떤 적당한 폴리머를 포함할 수 있고, 위에서 예시한 바람직한 구체예에 있어서, 폴리머 시트는 폴리(비닐 부티랄)을 포함한다. 본원에서 주어진 본 발명의 어떠한 구체예들은 폴리머 시트의 폴리머 성분으로서 폴리(비닐 부티랄)을 포함하고, 다른 구체예는 폴리머 성분은 폴리(비닐 부티랄)로 구성되거나, 필수적으로 폴리(비닐 부티랄)로 구성되는 것을 포함한다. 이러한 구체예에 있어서, 본원에서 개시된 첨가제로서 다양한 어떠한 것들이, 폴리(비닐 부티랄)로 구성되거나, 필수적으로 폴리(비닐 부티랄)로 구성되는 폴리머를 갖는 폴리머 시트와 함께 사용될 수 있다.

하나의 구체예에 있어서, 폴리머 시트는 부분적으로 아세탈화된 폴리(비닐 알코올)들에 기초한 폴리머를 포함한다. 다른 구체예에 있어서, 폴리머 시트는 폴리(비닐 부티랄), 폴리우레탄, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 이들의 블렌드 및 복합체구조 등과 같은 이들의 조합물로 구성되는 균으로부터 선택된 폴리머를 포함한다. 하나의 구체예에 있어서, 폴리머 시트는 폴리(비닐 부티랄)을 포함한다. 다른 구체예들에 있어서, 폴리머 시트는 가소화된 폴리(비닐 부티랄)을 포함한다. 또 다른 구체예들에 있어서, 폴리머 시트는 폴리(비닐 부티랄) 및 하나 이상의 다른 폴리머를 포함한다. 적당한 유리 전이온도를 갖는 다른 폴리머들 또한 사용가능하다. 본 명세서의 어떠한 항목에 있어서, 바람직한 범위, 값 및/또는 방법들(예를 들면, 제한 없이, 가소화제, 성분 %, 두께, 특성강화첨가제)이 폴리(비닐 부티랄)에 대하여 특별히 제공되며, 이들 범위들 또한, 적용가능한 경우에, 폴리머 시트들에서의 성분들로서 유용한 본원에서 개시된 다른 폴리머들, 폴리머 복합체들, 및 폴리머 블렌드들에 적용할 수 있다.

폴리(비닐 부티랄)을 포함하는 구체예들에 대하여, 폴리(비닐 부티랄)은, 산촉매 존재하에서 폴리(비닐 알코올)을 부티랄 데히드와 반응시키고, 이어서 촉매를 중화시키고, 분리, 안정화 및 수지의 건조와 관련된 공지의 아세탈화 공정에 의해 생산될 수 있다.

여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리(비닐 부티랄)을 포함하는 폴리머 시트는, PVOH로서 계산된 10~35중량%의 히드록시기, PVOH로서 계산된 13~30중량%의 히드록시기, 또는 PVOH로서 계산된 15~22중량%의 히드록시기를 포함한다. 또한, 폴리머 시트는, 폴리비닐 아세테이트로서 계산된 15중량% 미만의 잔류 에스테르기, 13중량%, 11중량%, 9중량%, 7중량%, 5중량% 또는 3중량% 미만의 잔류 에스테르기를 포함할 수 있고, 나머지는 아세탈, 바람직하게는 부티랄데히드 아세탈이지만, 선택적으로 최소량의 다른 아세탈기, 예를 들면, 2-에틸 헥사날기(예를 들면, 미국특허 제5,137,954호 참고) 또는 아세탈알데히드를 포함할 수도 있다.

여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리머 시트는 몰당(g/mole 또는 Daltons) 30,000, 40,000, 50,000, 55,000, 60,000, 65,000, 70,000, 120,000, 250,000 보다 크거나, 350,000보다 큰 분자량을 갖는 폴리(비닐 부티랄)을 포함한다. 또한, 소량의 디알데히드 또는 트리알데히드가 350g/mole 보다 더 큰 분자량으로 증가시키기 위한 아세탈화 반응 동안에 첨가될 수 있다(예를 들면, 미국특허 제4,902,464호, 제4,874,814호, 제4,814,529호, 제4,654,179호 참고). 본원에서 사용되는 것으로, 용어 "분자량"은 중량 평균분자량을 의미한다. 어떤 적당한 방법이 본 발명의 폴리머 시트들을 생산하기 위하여 사용될 수 있다. 폴리(비닐 부티랄)을 만들기 위한 적당한 방법들의 상세 내용들은 당업자들에게 공지되어 있다(예를 들면, 미국특허 제2,282,057호 및 제2,282,026호 참고). 하나의 구체예에 있어서, B. E. Wade에 의한 Vinyl Acetal Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, vol.8, pages 381~399 (2003)에 설명된 용매법이 사용될 수 있다. 다른 구체예에 있어서, 상기 책자에서 설명된 수용법이 사용될 수 있다. 폴리(비닐 부티랄)은, 예를 들면, Butvar™ 수지(Solutia Inc., St. Louis, Missouri)와 같은 여러 가지의 형태로 상업적으로 구입가능하다.

첨가제들은 최종생성물 내에서 시트의 성능을 강화시키기 위하여 폴리머 시트 내로 혼입될 수 있다. 이러한 첨가제들은, 제한되지는 않지만, 공지된 것으로서 가소화제들, 염료들, 안료들, 안정화제들(예를 들어, UV 안정화제), 산화방지제들, 방염제들, IR 흡수제들, 전술한 첨가제들의 조합물들 등을 포함한다.

본 발명의 폴리머 시트들의 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리머 시트는 수지 100부당 가소화제 20~60, 25~60, 20~80, 또는 10~70부를 포함할 수 있다. 물론 특별한 적용예를 위해서는 다른 양들이 적절하게 사용될 수 있다. 어떤 구체예들에 있어서, 가소화제는 20개 미만, 15개 미만, 12개 미만, 또는 10개 미만의 탄소원자의 탄화수소 단편을 갖는다.

가소화제의 양은 폴리(비닐 부티랄) 시트의 유리 전이온도(T_g)에 영향을 미치기 위하여 조절될 수 있다. 대개, T_g 를 감소시키기 위하여, 다량의 가소화제를 첨가한다. 본 발명의 폴리(비닐 부티랄) 폴리머 시트들은 40°C 이하, 35°C 이하, 30°C 이하, 25°C 이하, 20°C 이하, 및 15°C 이하의 T_g 를 가질 수 있다.

어떤 적당한 가소화제들은 폴리머 시트들을 성형시키기 위하여 본 발명의 폴리머 수지들에 첨가될 수 있다. 본 발명의 폴리머 시트들에 사용되는 가소화제들은 특히, 다염기산의 에스테르류 또는 다가 알코올을 포함할 수 있다. 적당한 가소화제

들은, 예를 들면, 트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸부티레이트), 트리에틸렌글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트), 트리에틸렌 글리콜 디헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 디헥타노에이트, 디헥실 아디페이트, 디옥틸 아디페이트, 헥실 시클로헥실 아디페이트, 헵틸 아디페이트 및 노닐 아디페이트의 혼합물, 디이소노닐 아디페이트, 헵틸노닐 아디페이트, 디부틸 세바케이트, 오일-변성 세바식 알키드와 같은 폴리머 가소화제들, 및 미국특허 제3,841,890호에 개시된 바의 인산염과 아디페이트의 혼합물 및 미국특허 제4,144,217호에 개시된 아디페이트들, 및 전술한 것들의 혼합물과 조합물을 포함한다. 사용 가능한 다른 가소화제들은 미국특허 제5,013,779호에 개시된 바와 같은 C₄~C₉ 알킬 알코올 및 시클로 C₄~C₁₀ 알코올로부터 제조된 혼합된 아디페이트들 및 헥실아디페이트와 같은 C₆~C₈ 아디페이트 에스테르들이다.

폴리(비닐 부티랄)폴리머와 가소화제 첨가제들은 열적 공정처리가 가능하고, 당업자들에 알려진 방법들에 따라서 시트 형태로 구조화될 수 있다. 폴리(비닐 부티랄) 시트를 성형하는 하나의 예시적인 방법은 수지, 가소화제, 및 첨가제들을 포함하는 용융된 폴리(비닐 부티랄)(이하, "용융물")을 시트다이(예를 들면, 수직 직경에서 보다 하나의 직경에서 실질적으로 더 큰 오프닝을 갖는 다이)를 통해서 강제로 압출하는 것을 포함한다. 폴리(비닐 부티랄) 시트를 성형하는 다른 예시적인 방법은 롤러 상의 다이로부터 용융물을 캐스팅하는 단계, 수지를 교체화시키는 단계, 순차적으로 교체화된 수지를 시트로 전환시키는 단계를 포함한다. 둘 중의 어느 한쪽 구체예에 있어서, 시트의 어느 한쪽 또는 양쪽 측면들에서 표면 질감은 다이 오프닝의 표면들을 조절하거나, 롤러 표면에 질감을 제공함으로써 조절가능하다. 시트 질감을 조절하기 위한 다른 기술들은 물질들의 매개변수들(예를 들면, 수지 및/또는 가소화제의 수분함량, 용융점, 폴리(비닐 부티랄)의 분자량 분포, 또는 전술한 매개변수들의 조합)을 변화시키는 것을 포함한다. 더구나, 시트는 적층공정처리 동안에 시트의 탈기를 용이하게 하도록 일시적인 표면 불규칙성을 나타내는 일정한 간격을 둔 돌출부를 포함하도록 배열될 수 있고, 그 후에 적층 공정의 높은 온도와 압력은 돌출부들이 시트 내부로 용융되는 것을 유발하여, 이에 의해서 매끄러운 마감으로 마무리된다. 여러 가지 구체예들에서, 폴리머 시트들은 0.1~2.5mm, 0.2~2.0mm, 0.25~1.75mm, 및 0.3~1.5mm의 두께를 가질 수 있다.

또한, 본 발명은 특정한 조합으로 본원에서 설명된 본 발명의 어떠한 폴리머 조성물 시트들의 더미(stacks) 또는 롤(rolls)을 포함한다.

또한, 본 발명은 두 층의 유리 사이에 본 발명의 폴리머 시트를 배치시키는 단계와 3층 더미를 적층시키는 단계들을 포함하는 방풍유리와 다른 적층된 유리 제품을 제조하는 방법을 포함한다.

나아가, 본 발명은, 본 발명의 어떠한 폴리머 시트들과 접촉하도록 배치된, 전형적으로 이산화실리콘을 포함하는, 한 층의 유리를 포함하는 적층 안전유리를 포함한다. 더 나아가, 적어도 두 장의 유리 사이에 배치된 중간층 폴리머 시트를 포함하는 적층된 안전 유리를 포함하며, 여기에서 상기 폴리머 시트는 본 발명의 구체예들로서 본원에 개시된 어떠한 폴리머 시트들이다.

본 발명은 방풍유리, 창유리, 및 본 발명의 폴리머 시트를 포함하는 다른 완제품 유리 제품들을 포함한다.

여러 가지 폴리머 시트 및/또는 적층 유리 특성들과 측정기술들은 본 발명에 적용되기 위해 이하에서 설명될 것이다.

폴리머 시트, 특히 폴리(비닐 부티랄) 시트의 투명성은 시트들을 통해서 투과되지 않은 광선량인 헤이즈 값(haze value)을 측정함으로써 결정될 수 있다. 헤이즈 율(%)은 다음의 기술에 따라서 측정가능하다. 헤이즈의 양을 측정하기 위한 장치인 헤이즈미터(모델 D25, Hunter Associates(Reston, VA)제품)는 2도의 관측기(observer) 각도에서, 발광체 C를 사용하여, ASTM D1003-61(Re-approved 1977)-procedure A에 따라서 사용될 수 있다. 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 헤이즈 율(%)은 5% 미만, 3% 미만 및 1% 미만이다.

펄멜 부착력은 다음의 기술에 따라 측정될 수 있는데, 본원에서 "펄멜"은 유리에 대한 폴리머 시트의 부착력을 수량화하는 것을 나타내며, 다음의 기술이 펄멜을 결정하기 위하여 사용된다. 두 겹 유리 적층물 시료들이 표준 오토클레이브 적층 조건에 따라 준비되었다. 적층물들을 약 -17°C(0°F)로 냉각시키고, 유리를 깨뜨리기 위해 햄머로서 수동으로 연타했다. 폴리(비닐 부티랄) 시트에 부착되지 않은 깨진 유리 모두를 제거하고, 폴리(비닐 부티랄) 시트에 부착되어 남아있는 유리의 양을 표준 셋트와 시각으로 비교하였다. 표준 값은 폴리(비닐 부티랄) 시트에 부착되어 남아있는 유리의 다양한 정도를 나타내는 스케일에 상응한다. 특히, 펄멜 표준 값 0에서는, 폴리(비닐 부티랄) 시트에 부착되어 남아있는 유리는 전혀 없다. 펄멜 표준 값 10에서는, 유리 100%가 폴리(비닐 부티랄) 시트에 부착되어 남아있다. 본 발명의 적층 유리 패널에 관하여, 여러 가지 구체예들은 적어도 3, 적어도 5, 적어도 8, 적어도 9 또는 10의 펄멜 값을 갖는다. 다른 구체예들은 8과 10 사이(8과 10을 포함)의 펄멜 값을 갖는다.

폴리머 시트의 "황화지수(yellowness index)"는 다음에 따라서 측정가능하다. 필수적으로 평면이고, 평행인, 매끄러운 폴리머 표면을 갖는, 1cm 두께인 투명하게 몰딩된 폴리머 시트 디스크가 성형되었다. 지수는 가시 스펙트럼 내에서 분광측정의 광 투과도(spectrophotometric light transmittance)로부터 ASTM method D1925, "플라스틱의 황화지수의 표준 측정법"에 따라서 측정된다. 이 값들은 측정된 시료 두께를 사용하여 1cm 두께로 교정된다.

본원에서 사용되는 것으로, "역가"는 다음의 방법을 사용하여 시트 시료 내의 소듐 아세테이트와 포타슘 아세테이트(본원에서 사용되는 것으로, "총 알칼리성 역가") 및 마그네슘염들에 대해 결정될 수 있다.

무게가 측정된 각각의 시트 시료에서 수지의 양을 결정하기 위해서는, 다음의 식이 사용되는데, 여기에서 PHR은, 원래의 시트 시료 제조에서 수지에 대한 가소화제와 어떤 다른 첨가제들을 포함하는 100파운드 수지당 파운드로서 정의된다.

$$\text{시트 시료 내의 수지의 그램수} = \frac{\text{시트 시료의 그램수}}{(100+PHR)/100}$$

시트 시료 내의 약 5g의 수지는, 각각의 역가 결정을 위하여 사용된 시트 시료 내의 수지의 계산된 질량과 함께, 우선적으로 시트 시료의 양을 측정하기 위하여 사용된 표적 질량이다. 모든 적정(titration)은 동일한 날에 완성되어야만 한다.

시트 시료를 비커(beaker) 내의 메탄올 250ml에 용해시킨다. 시트 시료가 완전히 용해되기 위하여는 최대 8시간이 걸릴 것이다. 또한, 비커 내에 단지 메탄올만 들어 있는 블랭크(blank)가 준비된다. 시료와 블랭크는, pH 2.5에서 정지되도록 프로그래밍된 자동 pH 적정기를 사용하여 0.00500 노말 HCl로 각각 적정된다. pH 4.2를 얻기 위해 각각의 시료와 블랭크에 첨가된 HCl의 양이 기록된다. HCl 역가는 다음에 따라 결정된다.

$$\text{HCl 역가 [0.01N HCl mls/수지 100g]} = \frac{50 \times (\text{시료의 HCl mls} - \text{블랭크의 HCl mls})}{\text{계산된 수지의 그램수}}$$

마그네슘염 역가를 결정하기 위하여, 다음의 절차가 사용된다.

메탄올로 1L가 되도록 희석된 염화암모늄 54g과 수산화암모늄 350ml로부터 제조된 pH 10.00 완충액 12~15ml와 EBT (Erichrome Black T)지시약 12~15ml를, 위에서 설명한 바와 같이, HCl로 이미 적정한 블랭크와 각각의 시트 시료에 첨가하였다. 그 후, 적정제는 메탄올로써 1L로 희석된 테트라소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트 디하이드레이트 0.3263g과 물 5ml로부터 제조된 0.000298g/ml EDTA 용액으로 교환된다. EDTA 적정은 596nm에서 투과도로 측정된다. 투과율은 먼저 적정이 시작되기 전에 시료 또는 블랭크 내에서 100%로 조절되며, 그 동안 용액은 밝은 마젠타-핑크색이다. 596nm에서 투과도가 일정할 때, EDTA적정은 완결되고, 용액은 진한 인디고 색깔로 될 것이다. 인디고 블루 종말점에 도달한 적정된 EDTA의 부피가 블랭크와 각각의 시트 시료에 대하여 기록되었다. 마그네슘염 역가는 다음에 따라 결정된다.

$$\text{마그네슘염 역가} = \frac{0.000298\text{g/ml EDTA} \times (\text{시료의 EDTA mls} - \text{블랭크의 EDTA mls})}{[\text{수지 g당 마그네슘염 } 1 \times 10^{-7} \text{ mole로서}] \times (\text{시트 시료 내의 수지의 g}) \times 380.2\text{g/mole EDTA} \times 0.0000001}$$

이 결과로부터, 수지 g당 아세테이트염 1×10^{-7} 몰로서 총 알칼리성 역가는 다음 식에 따라서 계산가능하다.

$$\text{총 알칼리성 역가} = \text{시트의 HCl 역가} - (2 \times \text{총 마그네슘염 역가})$$

소듐 아세테이트 또는 포타슘 아세테이트 중의 어느 한 쪽에 기인된 총 알칼리도 역가의 몫은 위에서 설명된 바와 같이, 총 알칼리성 역가를 먼저 결정하므로써 결정될 수 있다. 총 알칼리성 역가를 결정한 후, 폴리머 시트 상의 파괴분석은 ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)에 의해 수행될 수 있으며, 포타슘에 대한 ppm 농도와 소듐에 대한 ppm 농도의 결과로 나타난다.

소듐 아세테이트에 기인된 알칼리성 역가는 본원에서 비율[소듐 ppm/(소듐 ppm + 포타슘 ppm)]에 의해 곱해진 총 알칼리성 역가로서 정의된다.

포타슘 아세테이트에 기인된 알칼리성 역가는 본원에서 비율[포타슘 ppm/(소듐 ppm + 포타슘 ppm)]에 의해 곱해진 총 알칼리성 역가로서 정의된다.

본 발명에 의하여, 우수한 품질저하에 대한 저항 특성을 갖는 폴리(비닐 부티랄) 시트와 다른 폴리머 시트를 제공할 수 있게 됐다. 본원에서 개시된, 소듐 아세테이트, 및 소듐 아세테이트와 마그네슘염의 더 높은 역가들은, 폴리머 시트가 높은 온도 및 수분함량에 노출되는 환경에서도 폴리머 시트의 부착 특성을 크게 변화시키지 않고도 개선된 안정성을 제공한다.

본 발명이 예시적인 구체예들을 참고로하여 설명되었지만, 여러 가지의 변화들이 발명의 범위를 벗어나지 않고도 이루어질 수가 있고, 균등물이 이들의 구성요소로 대체될 수 있음을 당업자들은 이해해야 할 것이다. 나아가, 본 발명의 본질적인 범위를 벗어나지 않고도, 수많은 변형들이 발명의 교시에 따라 특별한 국면 또는 구성물질을 조화시키도록 만들 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 실행하기 위하여 의도된 가장 좋은 방법으로서 개시된 특별한 예들에 한정되는 것이 아니며, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 들어 있는 모든 구체예들을 포함하는 것이다.

본원을 통하여 주어지는 것과 양립가능한 것으로, 각각의 성분들에 대하여 정의된 값들을 가지는 어떠한 구체예를 형성하기 위하여, 본 발명의 어떤 단일성분에 대하여 주어진 어떠한 범위들, 값들, 또는 특징들은 본 발명의 어떠한 다른 성분들에 대하여 주어진 어떠한 범위들, 값들, 또는 특징들과 상호 교체되어 사용될 수가 있음을 이해해야 할 것이다. 예를 들면, 적당한 경우에, 본 발명의 범위 내에 있지만, 열거되지 않은 수많은 변환을 만들기 위해서, 폴리머 시트는 어떠한 범위로 주어진 가소화제에 추가하여, 어떠한 범위로 주어진 소듐 아세테이트를 포함하여 형성될 수 있다.

요약서 또는 어떤 청구범위 내에 주어진 어떤 반응식 참고번호들은 단지 설명하기 위한 목적일 뿐이며, 어떠한 반응식에서 보여주는 어떠한 하나의 구체예로 본 발명이 한정되는 것으로 이해되지 않아야 한다.

본원에서 언급된 논문, 특허, 출원, 및 책을 포함하는 각 참고문헌은 그것의 전체로서 본원에 통합된다.