



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월08일

(11) 등록번호 10-1558835

(24) 등록일자 2015년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/30 (2006.01) B29C 47/00 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01) C03C 27/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7037110(분할)

(22) 출원일자(국제) 2008년04월10일

심사청구일자 2014년12월31일

(85) 번역문제출일자 2014년12월31일

(65) 공개번호 10-2015-0017748

(43) 공개일자 2015년02월17일

(62) 원출원 특허 10-2009-7023278

원출원일자(국제) 2008년04월10일

심사청구일자 2013년03월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/059961

(87) 국제공개번호 WO 2008/128003

국제공개일자 2008년10월23일

(30) 우선권주장

11/734,797 2007년04월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP08143346 A*

WO2006102049 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

솔루티아 인코포레이티드

미합중국 미주리주 세인트 루이스시 매리빌 센터
드라이브 575

(72) 발명자

부르시에르, 데이비드 폴

미합중국, 매사추세츠주 01056, 리드로우, 브리들
로드 72

데리코, 존 조셉

미합중국, 코네티컷주 06033, 글래스톤베리, 마운
틴 뷰 로드 66

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 최미숙

(54) 발명의 명칭 용융 파단 표면을 가지는 다층 폴리머 중간층들

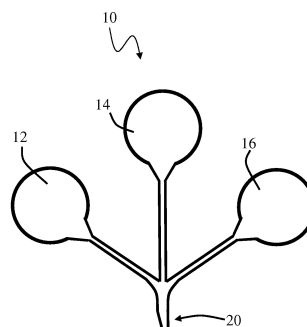
(57) 요약

본 발명은 허용될 수 없는 광학적 왜곡없이 적층될 수 있고, 여러 가지 다층 유리 패널 타입의 적용예들에 사용될 수 있는 부드러운 내부 폴리머층 및 상대적으로 단단한 외부층들을 가지는 다층 중간층들을 제공한다.

본 발명의 다층 중간층들은 중간층을 형성하는 동안, 중간층의 노출표면, 또는 다층 중간층의 각각의 층들에서 발생하는 용융 파단을 조절함으로써 형성되는 표면 토포그래피를 갖는다.

중간층의 표면 토포그래피를 정밀하게 조절함으로써, 단단한 기재에 대한 중간층의 적층시 외부의 단단한 층들을 통하여, 중간층의 부드러운 내부층들로의 표면 토포그래피의 전이에 의해 야기되는 허용될 수 없는 광학적 왜곡이 유도되지 않는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

에티엔, 장-피에르

벨기에, 제네스 에스티 로드 비-1640, 뤼 퀘이드-
플라스 46

마티스, 게리

미합중국, 매사추세츠주 01095, 윌브라함, 오크랜
드 스트리트 77

준 루

미국, 매사추세츠 01028, 이스트 롱메도우 스톤힐
로드 16

명세서

청구범위

청구항 1

상대적으로 낮은 가소제 함량을 갖는 가소화 열가소성 폴리머를 포함하는 제 1의 폴리머층;
상대적으로 높은 가소제 함량을 갖는 가소화 열가소성 폴리머를 포함하는 제 2의 폴리머층; 및
상대적으로 낮은 가소제 함량을 갖는 가소화 열가소성 폴리머를 포함하는 제 3의 폴리머층;
을 포함하는 3개의 폴리머층으로 이루어지고,
상기 제 2의 폴리머층은 상기 제 1의 폴리머층과 제 3의 폴리머층의 사이에 배치되고,
상기 제 1의 폴리머층과 제 3의 폴리머층의 각각에 있어서 상기 상대적으로 낮은 가소제 함량은 상기 제 2의 폴리머층의 가소제 함량과 중량기준으로 적어도 20phr만큼 차이 나고, 그리고
상기 중간층의 양쪽 표면들은 800마이크론 미만의 R_{SM} 값과, 20~50마이크론의 R_z 값을 갖고, 상기 중간층은 용융 파단에 의해 형성되는 폴리머 중간층.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 1의 폴리머층, 제 2의 폴리머층 및 제 3의 폴리머층은 각각 폴리(비닐부티랄)을 포함하는 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 중간층의 양쪽 표면들은 700마이크론 미만의 R_{SM} 값을 갖는 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 중간층은 엠보싱을 갖지 않는 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 중간층은 총 두께가 0.1~2.5밀리미터인 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 제 1의 폴리머층과 제 3의 폴리머층의 각각에 있어서 상기 상대적으로 낮은 가소제 함량은 상기 제 2의 폴리머층의 가소제 함량과 중량기준으로 적어도 25phr만큼 차이 나는 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 제 2의 폴리머층의 상기 상대적으로 높은 가소제 함량은 중량으로 40~90phr의 가소제 함량을 포함하는 것이고, 상기 제 1의 폴리머층과 제 3의 폴리머층의 각각에 있어서 상기 상대적으로 낮은 가소제 함량은 상기 제 2의 폴리머층의 상대적으로 높은 가소제 함량과 중량기준으로 적어도 20phr만큼 차이 나고, 상기 중간층의 양쪽 표면들은 25~50마이크론의 R_z 값과 700마이크론 미만의 R_{SM} 값을 갖는 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제 2의 폴리머층의 상기 상대적으로 높은 가소제 함량은 중량으로 50~80phr의 가소제 함량을 포함하는 것이고, 상기 제 1의 폴리머층과 제 3의 폴리머층의 각각에 있어서 상기 상대적으로 낮은 가소제 함량은 상기 제 2의 폴리머층의 상대적으로 높은 가소제 함량과 중량기준으로 적어도 25phr만큼 차이내고, 상기 중간층의 양쪽 표면들은 25~50마이크론의 R_z 값과 700마이크론 미만의 R_{SM} 값을 갖는 중간층.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 중간층을 포함하는 다층 유리 패널의 음향 투과 손실은 상기 중간층과 같은 두께를 갖고, 상기 상대적으로 낮은 가소제 함량의 제 1의 폴리머층에 사용된 물질과 동일한 물질로 형성된 단일층의 중간층을 가지는 비교 참조 패널보다 적어도 2데시벨(dB) 더 큰 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 3개의 폴리머층들의 잔여 히드록실 함량은 서로 다른 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 13

제 12항에 있어서, 두개의 인접한 폴리머층들의 잔여 히드록실 함량은 적어도 2.0% 만큼 다른 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 14

제 12항에 있어서, 두개의 인접한 폴리머층들의 잔여 히드록실 함량은 적어도 5.0% 만큼 다른 것을 특징으로 하는 중간층.

청구항 15

제1의 폴리(비닐부티랄) 용융물, 제2의 폴리(비닐부티랄) 용융물, 및 제3의 폴리(비닐부티랄) 용융물을 형성하는 단계;

제 1의 낮은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층, 중량으로 50~80phr의 높은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층 및 제 2의 낮은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층을 순서대로 포함하고, 상기 낮은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층들은 상기 높은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층에 비해 가소제 함량이 적어도 25phr 만큼 차이나는 상기 중간층을 형성하기 위하여, 상기 제1의 폴리(비닐부티랄) 용융물, 상기 제2의 폴리(비닐부티랄) 용융물, 및 상기 제3의 폴리(비닐부티랄) 용융물을 공압출하는 단계; 및

상기 중간층의 양쪽 표면들이 20~50마이크론의 R_z 값 및 800마이크론 미만의 R_{SM} 값을 갖도록 상기 공압출 공정 동안 용융과단을 조절하는 단계;

를 포함하고,

상기 제1의 낮은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층은 상기 높은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층의 인장 파단 응력보다 적어도 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 더 큰 인장 파단 응력을 가지며, 상기 제 2의 낮은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층은 상기 높은 가소제 함량의 폴리(비닐부티랄)층의 인장 파단 응력보다 적어도 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 더 큰 인장 파단 응력을 가지는 폴리(비닐부티랄) 중간층의 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 중간층의 양쪽 표면들은 용융 파단에 의해 부여되는 700 마이크로 미만의 R_{SM} 값을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 15항에 있어서, 상기 중간층의 양쪽 표면들은 용융 파단에 의해 부여되는 25~50마이크론의 R_z 값을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리머 중간층들 및 폴리머 중간층들을 포함하는 다층 유리 패널들의 분야에 관한 것으로서, 좀더 상세하게는, 본 발명은 다수의 열가소성 폴리머층들을 포함하는 폴리머 중간층들의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예전 유리 또는 폴리머 라미네이트와 같은, 광투과 라미네이트들에 중간층으로 사용될 수 있는 폴리머층들의 제조에 통상적으로 폴리(비닐부티랄)(PVB)이 사용된다. 안전 유리란 주로 두 장의 유리 사이에 배치된 폴리(비닐부티랄)층을 포함하는 투명한 라미네이트를 의미한다. 안전 유리는 주로 건축용 및 자동차용 오픈링(opening)에서 투명한 장벽(barrier)을 제공하는데 사용된다. 이것의 주기능은 오픈링을 통한 침투 또는 유리 파편의 분산을 허용하지 않고, 이에 따라 밀폐공간 내에서 사물 또는 사람에 대한 손상 또는 상해를 최소화할 수 있도록, 물체로부터의 타격에 의해 야기되는 것과 같은 에너지를 흡수하는 것이다. 안전 유리는 또한 소음을 완화하고, UV 및/또는 IR 광투과를 감소시키고, 및/또는 창외관 및 창의 오픈링의 심미적인 매력을 강화하는 것과 같은, 다른 유리한 효과들을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0003] 폴리(비닐부티랄)과 같은 열가소성 폴리머의 단일층으로 이루어질 수 있는 안전유리에서 발견되는 열가소성 폴리머는, 예를 들면 유리를 통한 음향의 투과 퍼센트를 감소시키기 위하여 전이된 하나 이상의 물리적 특성들을 가진다. 음향을 약하게 하는 것과 같은 종래의 시도들은 낮은 유리전이온도를 갖는 열가소성 폴리머들을 사용하는 것을 포함한다. 다른 시도들은 서로 다른 특성들을 가지는 두개의 인접한 열가소성 폴리머 층들을 사용하는 것이 포함된다(예를 들면, 미국특허 제5,340,654호 및 제5,190,826호, 및 미국특허출원 2003/0139520 A1 참조).

[0004] 다층 중간층들에 직면한 특유의 문제는 공정의 적층 단계에서 발생한다. 단일층 중간층들은 탈기(deairing)를 용이하게 하는 조직을 부여하기 위하여 풀러로 엠보싱되었지만, 몇몇의 음향 중간층들(acoustic interlayers)에서 발견된 것과 같은 두개의 상대적으로 단단한 층들 사이에 상대적으로 부드러운 내부층을 가지는 3층 중간층들은, 중간층의 외부 표면의 엠보싱이 내부의 부드러운 층으로 전이되는 경우, 광학적 왜곡(optical distortion)이 발생할 것이다. 유럽출원 EP 0 710 545 A1은 3층 중간층의 외부층들상에 너무 깊이 엠보싱되는 것에 대한 문제점 및 주의점을 상세히 기술한다.

[0005] 다른 조성물들 및 방법들이 광학 특성에 부정적인 영향을 미치지 않고, 다층 중간층들 및 그들이 사용되는 다층 관유리 패널들 및, 특히, 폴리(비닐부티랄)층들을 포함하는 다층 유리 패널들을 개선시키기 위해서 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 허용될 수 없는 광학적 왜곡없이 적층될 수 있고, 여러 가지 다층 유리 패널 타입의 적용예들에 사용될 수 있는, 부드러운 내부 폴리머층 및 상대적으로 단단한 외부층들을 가지는 다층 중간층들을 제공한다.

[0007] 본 발명의 다층 중간층들은, 중간층을 형성하는 동안, 중간층의 노출면, 또는 다층 중간층의 각각의 층들에서 발생하는 용융 파단(melt fracture)을 조절함으로써 형성되는 표면 토포그래피(topography)를 갖는다.

[0008] 중간층의 표면 토포그래피를 정밀하게 조절함으로써, 단단한 기재에 대한 중간층의 적층시, 외부의 단단한 층들을 통하여 토포그래피가 중간층의 부드러운 내부층들로 전이됨으로써 야기되는 허용될 수 없는 광학적 왜곡이 발생하지 않는다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상대적으로 단단한 외부층들과 부드러운 내부층을 가지는 다층 중간층들의 사용이 바람직한 적층 유리 적용예들에 유용한 다층 중간층들에 관한 것이다.

[0010] 부드러운 내부층을 사용하는 한가지 타입의 다층 중간층은 다층 음향 중간층(acoustic interlayer)이다. 여기에서 개시된 바와 같이, 바람직한 구체예로서, 본 발명의 음향 중간층들은 두개의 상대적으로 단단한 층들 사이에

샌드위치된 상대적으로 부드러운 층을 가지는 다수의 층들을 포함한다. 결과로 생성되는 3층 중간층은 일반적으로 적층 공정에 대한 변경이 거의 없거나 또는 전혀 없이, 종래의 단일층 중간층들을 직접 대신하여 적층 공정에 사용될 수 있다.

[0011] 본 발명은, 본 명세서 전반에 걸쳐서, 그러한 음향 중간층들에 대하여 적용가능한 것으로서 기술될 것이지만, 본 발명은 외부층들 사이에 배치되어 있는, 외부층들보다 더 부드러운 내부 폴리머층을 가지는, 비-음향 다층 중간층들을 포함하는 다층 중간층들 - 예를 들어, 3층 중간층들 - 을 포함한다는 사실이 당업자들에 의해 이해될 것이다.

[0012] 본 발명에 따르면, 다층 중간층들의 탈기는 다층 중간층의 외부층들에 대한 용융 파단의 의도적인 도입을 통하여 엠보싱 없이 용이하게 될 수 있다는 사실이 놀랍게도 발견되었다. 용융 파단은 일반적으로 압출 용융물의 온도보다 더 낮은 온도의 랜드(land)에 의해 형성된 사각형의 시팅 다이 오프닝을 통하여 층을 형성함으로써 조절된다. 이는 랜드 표면들 바로 아래의 채널을 통과하는 유동 조절 유체(moving conditioning fluid)에 의해서 이루어진다. 용융 파단은 압출된 층의 다른 공정 파라미터들을 조절함으로써 다층 중간층의 외부층들의 한쪽 또는 양쪽의 외부 표면들에서 더 조절될 수 있다(Polymer Processing Instabilities: Control and Understanding, Edited by Savvas Hatzikiriakos and Kalman Migler, CRC Press 2004, ISBN 0824753860 및 미국특허 제 5,455,103호; 제6,077,374호; 제5,425,977호; 제4,281,980호; 및 제4,575,540호 참조).

[0013] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 용융 파단은 예를 들면, 폴리머를 다이 롤 상에 압출함으로써 폴리머층의 한쪽 면에 유도될 수 있고, 또는 예를 들면, 폴리머를 직접 공기 증으로 압출한 다음 냉각 바스내로 압출함으로써 폴리머층의 양쪽면에 유도될 수 있다.

[0014] 외부 폴리머층들의 한쪽 또는 양쪽 표면들은 바람직한 "거칠기(roughness)", 또는 " R_z ", 및 R_{SM} 을 가지는 폴리머층을 형성하기 위하여, 이러한 조절된 용융 파단을 사용하여 제조된다. R_z 는 폴리머층의 표면 토폰그래피의 측정치로서, 평면으로부터의 표면의 괴리정도(divergence)의 표시이다. R_{SM} 은 폴리머층의 표면의 토폰그래피에 있어서 피크들 사이의 거리의 측정치이다. 상기 두개의 측정치들은 하기에 상세하게 기술될 것이다.

[0015] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 엠보싱을 갖지 않고, 중간층의 외부 표면들이 용융 파단을 통하여 부여된 20-60마이크론(microns) 또는 25-50마이크론의 R_z 값을 갖는 다층 중간층이 제조된다. 두개의 외부 표면들은 동일한 R_z 값 또는 다른 R_z 값을 가질 수 있다. 다른 구체예들에 있어서, 두개의 외부 표면들 중의 하나의 표면만이 지정된 R_z 값을 갖는다. 또 다른 구체예들에 있어서, 중간층의 한쪽 또는 양쪽 모두의 외부층들이, 내부의 상대적으로 부드러운 층과 접촉하여 배치되어 있는 내부 표면에 대해 지정된 R_z 값을 갖는다.

[0016] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 본 발명의 중간층의 외부 표면들은 800, 750 또는 700마이크론 미만의 R_{SM} 값을 갖는다. 또 다른 구체예들에 있어서, 단 하나의 외부 표면만이 지정된 R_{SM} 값을 갖는다. 또 다른 구체예들에 있어서, 중간층의 외부층들의 한쪽 또는 양쪽의 내부 표면들은 지정된 R_{SM} 값을 갖는다. 주어진 R_{SM} 값들은 바람직한 표면 특성들을 생성하기 위하여 어떤 적절한 조합으로 주어진 R_z 값과 조합될 수 있다. 즉, 본 발명의 중간층들은 20-60마이크론의 R_z 값과 800마이크론 미만, 750마이크론 미만, 또는 700마이크론 미만의 R_{SM} 값을 가질 수 있고, 또한 25-50마이크론의 R_z 값과 800마이크론 미만, 750마이크론 미만 또는 700마이크론 미만의 R_{SM} 값을 가질 수 있다.

[0017] 특정 R_z 및/또는 R_{SM} 을 가지는 결과의 중간층은, 유리와 같은 두장의 판유리층들 사이에 쉽게 적층될 수 있다. 용융 파단에 의해 생성되고, 3층 중간층의 외부층들의 적어도 하나, 바람직하게는 두개의 외부표면들상에 존재하는 상기 주어진 R_z 및 R_{SM} 값들은, 예를 들면 님 롤 또는 진공 고리 탈기 공정(vacuum ring dearing process)을 사용하여, 유리층들과 접촉하여 배치되고 적층된 후에, 쉽게 탈기될 수 있는 외부 표면들을 제공한다.

[0018] 여기에 사용된 바와 같은, R_z 및 R_{SM} 에 관하여, "용융 파단에 의해 부여된" 은 R_z 및 R_{SM} 에 의해서 측정된 표면 조직이 압출시에 용융 파단 현상을 통하여 생성된다는 것을 의미한다.

[0019] 유리 패넬을 통한 음향 투과를 감소시키는 기능을 하는 본 발명의 다층 중간층들은 당 분야에 공지된 것들, 예를 들면, 탄소 길이가 다른 아세탈의 사용을 교시하는 미국특허 제5,190,826호, 다른 중합도의 사용을 교시하는 일본 특허출원 3124441A 및 미국 특허출원 2003/0139520 A1, 조성상의 차이로서 두개의 인접한 층들 중의 하나

에서 적어도 5몰%의 잔여 아세테이트 농도의 사용을 고시하는 일본특허 제3,377,848호 및 미국특허 제5,340,654호에 개시된 것들을 포함하나, 이들에 한정되지는 않는다. 바람직한 구체예에 있어서, 뛰어난 음향 억제 특성들은 다층 중간층을 패넬들내로 통합함으로써 다층 유리 패넬들에 부여될 수 있으며, 여기에서 상기 중간층은 다른 가소제 농도를 가지는 두개의 폴리머층들을 포함한다.

[0020] 상기 기술된 폴리머층들을 조합함으로써, 다층 유리 패넬들을 통한 음향 투과는, 예를 들면 목적하는 주파수 또는 주파수 영역에서 2데시벨 이상 감소될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 또한, 3개의 폴리머층들을 가지는 구체예들이 쉽게 취급되도록 제조될 수 있고, 종래의 공정에서 종래의 중간층들에 대한 직접적 대체물로서 사용될 수 있기 때문에, 본 발명의 중간층들은 적용예들에 사용된 제조방법에 어떤 전이를 줄 필요 없이, 많은 적용예들에 유용할 것이다. 예를 들면, 자동차 방풍유리 적용예들은, 최종 방풍유리를 형성하기 위하여 사용된 적층방법을 변경시키지 않고서, 본 발명의 중간층으로 대체될 수 있는 종래의 폴리머 중간층의 사용을 포함할 수 있다.

[0021] 여기에 사용된 바와 같은, "중간층"은 방풍유리 및 건축용 창문에 있어서의 안전 유리에서 요구되는 바와 같은, 적절한 투과 저항성 및 유리 보유 특성을 제공하기 위하여, 다층 유리 적용예들에 사용될 수 있는 어떤 열가소성 구조물이고, "다층" 중간층은 일반적으로 적층 공정 또는 공압출 공정을 통하여 둘 이상의 개별적인 층들을 단일 중간층으로 조합시킴으로써 형성되는 어떤 중간층이다.

[0022] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 다층 중간층은 서로 접촉하여 배치된 적어도 두개의 폴리머층들을 포함하고, 여기에서 각각의 폴리머층은 여기에 상세하게 기술된 바와 같은, 열가소성 폴리머를 포함한다. 열가소성 폴리머는 각각의 층에 있어서 동일하거나 또는 다를 수 있다. 이들 구체예들에 있어서, 다른 조성을 가지는 각각의 폴리머층을 가공하고, 그 후에 두개의 층들을 함께 적층하여 바람직한 음향 감소 효과를 가지는 단일한 다층 중간층을 형성함으로써, 음향 약화 효과가 상기 중간층에 부여된다. 바람직한 구체예에 있어서, 하기 기술된 바와 같이, 높은 가소제 함량의 폴리머층은 두개의 낮은 가소제 함량의 층들 사이에 샌드위치되어 3층 중간층을 형성한다. 폴리머층들의 조성은 하나의 폴리머층으로부터 다른 폴리머층으로의 가소제의 순(net) 이동이 미미하거나 또는 제로가 되게 하는 조성이고, 이것에 의해서 가소제 차이가 유지된다.

[0023] 여기에 사용된 바와 같은, "가소제 함량"은 중량 기준당 중량으로, 수지 100부당 부(phr)로서 측정될 수 있다. 예를 들면, 30g의 가소제가 100g의 폴리머 수지에 첨가된다면, 결과의 가소화된 폴리머의 가소제 함량은 30phr이 될 것이다. 본 명세서 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, 폴리머층의 가소제 함량이 주어진 경우, 해당 특정 층의 가소제 함량은 그 특정 층을 제조하기 위하여 사용된 용융물 내의 가소제의 phr에 관하여 결정된다.

[0024] 공지되지 않은 가소제 함량의 층들에 대해서, 가소제 함량은 적절한 용매, 또는 용매들의 혼합물이 층으로부터 가소제를 추출하기 위하여 사용되는 습식 화학방법을 통하여 결정될 수 있다. 샘플 층의 중량 및 추출된 층의 중량을 결정하는 것에 의해서, phr 단위의 가소제 함량이 계산될 수 있다. 두개의 폴리머층 중간층의 경우에 있어서, 각각의 폴리머층들의 가소제 함량이 측정되기 전에, 하나의 폴리머층이 다른 층으로부터 물리적으로 분리될 수 있다.

[0025] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 두개의 폴리머층들의 가소제 함량은 적어도 8phr, 10phr, 12phr, 15phr, 18phr, 20phr, 또는 25phr 만큼 다르다. 각각의 층은, 예를 들면 30~100phr, 40~90phr, 또는 50~80phr의 가소제 함량을 가질 수 있다.

[0026] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리머층들의 열가소성 폴리머 성분들의 잔여 히드록실 함량은 다르며, 이는 안정한 가소제 차이를 갖는 시트들을 제조할 수 있도록 한다. 여기에 사용된 바와 같은, 잔여 히드록실 함량(비닐 히드록실 함량 또는 폴리(비닐알코올)(PVOH) 함량으로서)은 제조공정이 완료된 후에, 폴리머 사슬 상에 측기(side group)들로서 남아 있는 히드록실기들의 양을 언급한다. 예를 들면, 폴리(비닐부티랄)은 폴리(비닐아세테이트)를 폴리(비닐알코올)로 가수분해하고, 그 후에 폴리(비닐알코올)과 부티르알데히드를 반응시켜, 폴리(비닐부티랄)을 형성함으로써 제조될 수 있다. 폴리(비닐아세테이트)를 가수분해하는 공정에 있어서, 모든 아세테이트 측기들이 전형적으로 히드록실기들로 전환되는 것은 아니다. 또한, 부티르알데히드와의 반응이, 전형적으로 모든 히드록실기들이 아세탈기들로 전환되는 결과가 되지는 않을 것이다. 결과적으로, 어떤 최종 폴리(비닐부티랄)에 있어서, 폴리머 사슬상에 측기들로서 전형적으로 잔여 아세테이트기들(비닐아세테이트기들로서) 및 잔여 히드록실기들(비닐 히드록실기들로서)이 존재할 것이다. 여기에 사용된 바와 같은, 잔여 히드록실 함량은 ASTM 1396에 따라 중량% 기준으로 측정된다.

[0027] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 두개의 인접하는 폴리머층들의 잔여 히드록실 함량은 적어도 1.8%, 2.0%, 2.2%, 2.5%, 3.0%, 4.0%, 5.0%, 7.5% 또는 적어도 10%까지 다를 수 있다. 이러한 차이는 더 많은 잔여

히드록실 함량을 가지는 층의 잔여 히드록실 함량으로부터 더 적은 잔여 히드록실 함량을 가지는 층의 잔여 히드록실 함량을 빼는 것에 의해서 계산된다. 예를 들면, 제1의 폴리머층이 20중량%의 잔여 히드록실 함량을 갖고, 제2의 폴리머층이 17중량%의 잔여 히드록실 함량을 갖는다면, 두개의 층들의 잔여 히드록실 함량은 3중량%의 차이가 난다.

[0028]

주어진 타입의 가소제에 대해서, 폴리(비닐부티랄) 층의 가소제의 혼화성(compatibility)은 히드록실 함량에 의해서 대부분 결정된다. 일반적으로, 더 많은 잔여 히드록실 함량을 가지는 폴리(비닐부티랄)은 가소제의 혼화성 또는 용량을 감소시킬 것이다. 마찬가지로, 더 적은 잔여 히드록실 함량을 가지는 폴리(비닐부티랄)은 가소제의 혼화성 또는 용량을 증가시킬 것이다. 이들 특성들은, 각각의 폴리(비닐부티랄) 폴리머의 히드록실 함량을 선택하고, 적당한 가소제 농도를 허용하도록 폴리머층들 각각을 제조하기 위하여, 그리고 폴리머층들간의 가소제 함량의 차이를 안정하게 유지하기 위하여 사용될 수 있다.

[0029]

당 분야에 공지된 바와 같이, 잔여 히드록실 함량은 반응 시간, 반응물 농도 및 제조 공정에 있어서의 다른 변수들을 조절함으로써 조절될 수 있다. 여러 가지 구체예들에 있어서, 두개의 층들의 잔여 히드록실 함량은 다음과 같다: 제1의 층은 25% 미만이고, 제2의 층은 23% 미만; 제1의 층은 23% 미만이고, 제2의 층은 21% 미만; 제1의 층은 21% 미만이고, 제2의 층은 19% 미만; 제1의 층은 20% 미만이고, 제2의 층은 17% 미만; 제1의 층은 18% 미만이고, 제2의 층은 15% 미만; 제1의 층은 15% 미만이고, 제2의 층은 12% 미만. 이들 구체예들의 어느 것에 있어서, 두개의 층들 사이의 히드록실 함량의 차이에 대한 이전 단락에 주어진 값들 중의 어느 것이 적절하게 사용될 수 있다.

[0030]

여기에 사용된 바와 같은, 폴리머층의 인장 파단 응력, 또는 인장 강도는 JIS K6771에 기술된 방법에 따라 정의되고 측정되는 동시에, 상대적으로 "부드러운" 폴리머층은 상대적으로 "단단한" 폴리머층보다 더 낮은 인장 파단 응력 값을 갖는다. 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 두개의 폴리머층들은 다음에 따르는 인장 파단 응력을 가지고, 여기에서 다음 목록 중의 제1의 폴리머층은 더 적은 가소제 함량을 가지는 폴리머층이다: 제1의 폴리머층은 135kg/cm² 이상이고, 제2의 폴리머층은 120kg/cm² 미만; 제1의 폴리머층은 150kg/cm² 이상이고, 제2의 폴리머층은 135kg/cm² 미만; 제1의 폴리머층은 165kg/cm² 이상이고, 제2의 폴리머층은 150kg/cm² 미만; 또는 제1의 폴리머층은 180kg/cm² 이상이고, 제2의 폴리머층은 165kg/cm² 미만. 제1의 폴리머층 및 제3의 폴리머층 사이에 제2의 폴리머층이 샌드위치되도록 제1의 폴리머층의 반대편에 제2의 폴리머층과 접촉하여 배치된 제3의 폴리머층이 상기 구체예들의 어느 것에 추가될 수 있고, 상기 제3의 층은 제1의 폴리머층과 동일한 조성 또는 다른 조성을 갖고, 바람직하게는 제1의 폴리머층과 동일한 조성을 갖는다.

[0031]

이전 단락에서 제공된 인장 파단 응력값들은 음향 타입의 다층 중간층들에 사용될 수 있는 값들을 나타내지만, 당업자들은 본 발명의 방법들 및 중간층들은 상대적으로 부드러운 내부층 및 하나 이상의 상대적으로 단단한 외부층들을 가지는 어떠한 다층 중간층에도 유용하다는 것을 인식할 것이다. 따라서, 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 한쪽 또는 양쪽의 외부층들은 내부층의 인장 파단 응력보다 적어도 15kg/cm², 20kg/cm², 또는 25kg/cm²만큼 더 큰 인장 파단 응력을 가진다.

[0032]

여기에 언급된 바와 같은, 종래의 적층 유리는 종래의 중간층을 적층함으로써 형성되고, 이는 오늘날 일반적으로 상업적 적층 유리에 사용되는 것이고, 여기에서 상기 종래의 중간층은 200kg/cm² 또는 그 이상의 인장 파단 응력을 갖는다. 본 발명의 목적을 위해서, 종래의 적층 유리는 "참조 적층 패널" 또는 "참조 패널"로서 언급된다.

[0033]

본 발명의 중간층들로 이루어지는 유리 적층물들을 특징짓기 위해서 사용되는 방음에 있어서의 개선은 이전 단락에 기술된 바와 같은 참조 적층 패널을 참조하여 결정된다. 두개의 외부 유리층들을 가지는 전형적인 적층물들에 있어서, "조합된 유리 두께"는 두개의 유리층들의 두께의 합이고; 3개 이상의 유리층들을 가지는 좀더 복잡한 적층물들에 있어서, 조합된 유리 두께는 3개 이상의 유리층들의 합일 것이다.

[0034]

본 발명의 목적을 위하여, "일치 주파수"는 패널이 "일치 효과(coincident effect)"에 기인하는 음향 투과손실에 있어서의 하락(dip)을 나타내는 주파수를 의미한다. 참조 패널의 일치 주파수는 전형적으로 2,000~6,000Hertz의 범위이고, 이는 다음의 연산식으로부터, 참조 패널에 있어서의 유리의 조합된 유리 두께와 동일한 두께를 가지는 단일층 유리 시트로부터 계산될 수 있다:

$$f_c = \frac{15,000}{d}$$

[0035]

- [0036] 여기에서 "d"는 mm 단위의 전체 유리 두께이고, "f_c"는 Hertz이다.
- [0037] 본 발명의 목적을 위하여, 음향 성능의 향상은 참조 패널의 일치 주파수(참조 주파수)에서의 음향 투과 손실에 있어서의 증가에 의해서 측정될 수 있다.
- [0038] "음향 투과 손실(sound transmission loss)"은 20℃의 고정 온도에서 ASTM E90(95)에 따른 고정된 크기를 갖는 본 발명의 적층물 또는 종래의 참조 패널에 대해서 결정된다.
- [0039] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 본 발명의 다층 중간층들은, 두장의 유리 시트 사이에 적층되는 경우, 본 발명의 다층 중간층의 두께에 상당하는 두께를 갖는 단일한 종래의 중간층을 가지는 비교 참조 패널에 비해서 적층 유리 패널을 통한 음향의 투과가 적어도 2데시벨(dB)만큼 감소된다.
- [0040] 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 본 발명의 중간층들은, 두장의 유리 시트들 사이에 적층되는 경우, 비교 참조 패널에 비해서 참조 주파수에서, 적어도 2데시벨, 더욱 바람직하게는 4데시벨, 그리고 더욱 바람직하게는 6데시벨 이상 또는 8데시벨 이상 만큼 음향 투과 손실을 향상시킨다.
- [0041] 다층 유리 패널을 통한 음향 투과를 감소시키는 인접하는 폴리머층들을 포함하는 중간층들을 제조하기 위한 선행 기술의 시도들은 그러한 층들 사이의 다양한 조성상의 변경에 의존한다. 이러한 예들은 다양한 탄소 길이의 아세탈의 사용을 교시하는 미국특허 제5,190,826호, 중합 정도를 다양하게 하는 것을 교시하는 일본특허출원 3124441A 및 미국특허출원 2003/0139520 A1을 포함한다. 두개의 다른 출원들, 즉 일본특허 제3,377,848호 및 미국특허 제5,340,656호는, 조성 차이로서 두개의 인접한 층들 중의 하나에서 적어도 5몰%의 잔여 아세탈 농도의 사용을 교시한다.
- [0042] 이들 출원들에 사용된 접근방법과 분명히 다른, 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 본 발명의 두개의 인접하는 폴리머층들은 상기 기술된 바와 같은 다른 가소제 함량을 가지고, 각각은 또한 5몰% 미만, 4몰% 미만, 3몰% 미만, 2몰% 미만, 또는 1몰% 미만의 잔여 아세테이트 함량을 가진다. 잔여 아세테이트 함량이 거의 없으면서, 가소제 함량과 잔여 히드록실 함량에 있어서 상기 기술된 차이를 가지는 본 발명의 두개의 폴리머층들을 형성하기 위하여, 상기 잔여 아세테이트 농도들은, 어떤 조합으로, 상기 주어진 잔여 히드록실 함량과 조합될 수 있다. 본 발명의 다층 중간층들의 다른 구체예들은 두개 이상의 폴리머층들을 가지는 중간층들을 포함하고, 여기에서 하나 이상의 추가적인 폴리머층들은 5몰% 미만, 4몰% 미만, 3몰% 미만, 2몰% 미만, 또는 1몰% 미만의 잔여 아세테이트 함량을 가진다.
- [0043] 본 발명의 다른 구체예들은 더 높은 가소제 함량을 가지는 폴리머층과 접촉하여 배치되어 있는 제3의 폴리머층을 더 포함하는 상기의 구체예들의 어느 것을 포함한다. 이 제3의 폴리머층의 추가에 의하여, 다음의 구조를 가지는 3층 구조물이 형성된다: 상대적으로 낮은 가소제 함량을 가지는 제1의 폴리머층//상대적으로 높은 가소제 함량을 가지는 제2의 폴리머층//제3의 폴리머층. 이러한 제3의 폴리머층은 바람직한 구체예들에서와 같이, 제1의 폴리머층과 동일한 조성을 가질 수 있거나, 또는 다를 수 있다.
- [0044] 여러 가지 구체예들에 있어서, 제3의 폴리머층은 제1의 폴리머층과 동일한 조성을 갖고, 이는 상대적으로 취급이 쉬운 두개의 층들 사이에 적층된 상대적으로 취급이 어려운 폴리머층을 가지는 3층의 적층된 중간층을 제공하고, 그 결과 상대적으로 취급이 쉬운 다층 중간층이 제조되고, 이는 본 발명의 중간층의 외부의 두개의 폴리머층들의 조성 또는 유사한 공정상 특성(예를 들면, 블로킹 경향)을 갖게 하는 조성을 가지는 단일한 폴리머층을 사용했던 기존의 공정에 직접 통합될 수 있다.
- [0045] 단일한 중간층 내에 3개의 폴리머층들을 사용하는 다른 구체예들에 있어서, 제3의 폴리머층은 제1의 폴리머층과 다른 조성을 가지고, 제3의 폴리머층과 제2의 폴리머층간의 조성의 차이는 제1의 폴리머층과 제2의 폴리머층간의 차이에 대해서 상기 주어진 차이의 어느 하나일 수 있다. 예를 들면, 하나의 예시적인 구체예는 다음과 같을 것이다: 잔여 히드록실 함량이 20%인 제1의 폴리머층//잔여 히드록실 함량이 16%인 제2의 폴리머층//잔여 히드록실 함량이 18%인 제3의 폴리머층. 이 예에 있어서, 제3의 폴리머층은 적어도 제2의 폴리머층의 히드록실 함량보다 잔여 히드록실 함량이 2% 더 많다는 점에서 제2의 폴리머층과 다르다는 것이 주목될 것이다. 물론, 본 명세서에서 설명된 다른 차이들 중의 어느 것이 단독으로 또는 조합으로 제2의 폴리머층과 제3의 폴리머층을 구별하게 할 수 있다.
- [0046] 여기에 기술된 3층 구체예들에 추가하여, 다른 구체예들은 추가의 낮은 잔여 히드록실층들, 예를 들면, 교대의(alternating) 히드록실 함량 및 임의로 낮은 또는 미미한 잔여 아세테이트 함량을 가지고, 교대의 가소제 함량을 가지는 반복되는 폴리머층들이 사용될 수 있는 3층 이상의 층들을 가지는 중간층들을 포함한다. 그러한 방식

으로 형성된 중간층들은, 예를 들면 4개, 5개, 6개 또는 10개까지의 개별적인 층들을 가질 수 있다.

[0047] 당 분야에 공지된 바와 같은, 다른 종래의 층들이 본 발명의 중간층들 내로 통합될 수 있다. 예를 들면, 금속화된 층, 적외선 반사 스택, 또는 그 위에 배치된 다른 성능층을 가지는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 같은 폴리에스테르들과 같은 폴리머 필름들(본 명세서에 상세하게 기술된)이, 본 발명의 폴리머층들의 어느 두개의 층들 사이에 포함될 수 있다. 예를 들면, 2층 구체예에 있어서, 중간층은 다음의 배치구조로 제조될 수 있다: 상대적으로 높은 가소제 함량을 가지는 폴리머층//성능층을 가지는 폴리에스테르 필름//상대적으로 낮은 가소제 함량을 가지는 폴리머층. 일반적으로, 폴리(비닐부티랄), 폴리에스테르 필름, 프라이머층들, 및 하드코트층들과 같은, 열가소성 부가층들이 바람직한 결과 및 특정 적용예에 따른 본 발명의 다층 중간층들에 추가될 수 있다.

[0048] 본 발명의 다층 중간층의 개별 층들은 또한 공압출 공정을 사용하여 하나의 단계로 제조될 수 있다. 다층 유리 패널들, 중간층들을 제조하는 방법들 및 개별적인 폴리머층들이 다층 중간층을 형성하기 위하여 함께 적층되는 본 발명의 다층 유리 패널들을 제조하는 방법들 각각에 관하여, 다층 중간층은 동일한 결과를 얻기 위하여 공압출 방법을 사용하여 제조될 수 있고, 본 발명의 목적을 위하여, 다수의 용융물을 공압출함으로써, 그 결과 다수의 폴리머층들은 하나의 중간층으로서 함께 형성된다.

[0049] 본 발명의 다층 중간층들은 바람직하게는 도 1에 나타난 바와 같은 다중 다기관 공압출 장치를 사용하여 형성된다. 모식적인 단면도에서 전체 부호 10으로 나타난 바와 같은, 압출 장치는 제1의 다이 매니폴드(12), 제2의 다이 매니폴드(14), 및 제3의 다이 매니폴드(16)를 가진다. 도 1에 도시된 장치는 압출 오프닝(20)을 향하여 각각의 매니폴드(12, 14, 16)로부터 폴리머 용융물을 동시에 압출함으로써 작동되고, 여기에서 다층 중간층은 3개의 개별 폴리머층들의 복합체로서 압출된다. 압출 오프닝(20)에 있는 다이 립들 사이의 거리를 조절함으로써 층 두께가 다양하게 될 수 있다. 용융 파단은 용융물의 조성, 압출 오프닝(20)에서의 다이 립 또는 랜드의 온도의 조절을 통하여, 또는 압출된 중간층의 냉각 속도 및 예를 들면, 압출 직후에 냉각 바스로 침지하는 것과 같은 냉각방법의 조절을 통하여 조절될 수 있다.

[0050] 여기에 사용된 바와 같은, "폴리머층"은 개별적으로 제조된 층들 및, 그 후에 함께 적층된 층들 및 공압출된 층들을 포함한다. 예를 들면, 3개의 용융물을 공압출함으로써 제조되는 중간층은 3개의 개별적으로 제조된 폴리머층들을 단일 중간층으로 적층시킴으로써 제조된 중간층들과 같이 3개의 개별적인 "폴리머층들"을 가질 것이다. 용융 파단은 압출 후에 환경에 노출되는 어떤 표면에 조절될 수 있다. 3개의 폴리머층 중간층의 공압출의 경우에 있어서, 예를 들면 두개의 외부 표면들이 용융 파단에 의해 조절될 수 있다. 중간층을 형성하기 위하여 함께 적층되는 3개의 개별적인 층들의 경우에 있어서, 3개의 층들의 표면들의 어느 것은 층들의 조합 이전에 용융 파단을 통하여 조절될 수 있다. 여러 가지 구체예들에 있어서, 적층된 다층 중간층의 외부 표면들을 형성할 개별적인 폴리머층들의 두개의 표면들이 용융 파단을 통해서 조절된다.

[0051] 여기에 제공된 중간층들에 추가하여, 본 발명은 또한 본 발명의 중간층들의 어느 하나를 포함하는 다층 유리 패널을 오프닝에 배치시키는 단계를 포함하는, 오프닝을 통한 음향 수준을 감소시키는 방법을 제공한다.

[0052] 본 발명은 또한 3개의 폴리머층들이 본 명세서에 기술된 바와 같은 3층 구체예들에 따른 조성을 갖고, 본 명세서에 기술된 바와 같이, 표면 토폰그래피가 용융 파단을 통하여 부여되는, 제1의 폴리머층, 제2의 폴리머층, 및 제3의 폴리머층을 형성하는 단계, 및 중간층을 형성하기 위하여 상기 3개의 폴리머층들을 함께 적층하는 단계를 포함하는 중간층의 제조방법을 포함한다.

[0053] 본 발명은 또한 당 분야에 공지된 바와 같은, 유리 또는 아크릴층과 같은 두개의 단단한 투명 패널들 사이에, 본 발명의 중간층들의 어느 것을 적층하는 단계를 포함하는, 다층 판유리의 제조방법을 포함한다.

[0054] 본 발명은 또한 본 발명의 다층 중간층을 포함하는, 방풍유리 및 건축용 창문 유리와 같은 다층 유리 패널들을 포함한다.

[0055] 또한 유리 패널들 대신에 아크릴릭과 같은 플라스틱, 또는 다른 적절한 물질을 가지는 다층 판유리 패널들이 포함된다.

[0056] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제조된 다층 중간층들 및 다층 유리 패널들을 포함한다.

[0057] 폴리머 필름

[0058] 여기에서 사용된 바와 같은, "폴리머 필름"은 성능 향상층으로서 기능하는 상대적으로 얇고 단단한 폴리머층을 의미한다. 폴리머 필름들은, 직접 다층의 판유리 구조물에 대해 필요한 침입저항성과 유리 보존성능들을 제공하지는 못하지만, 적외선 흡수 특성과 같은 성능 향상을 제공한다는 점에서 여기에서 사용된 바와 같은 폴리머층

들과는 상이하다. 폴리(에틸렌테레프탈레이트)는 폴리머 필름으로서 가장 일반적으로 사용되고 있다.

[0059] 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리머 필름층은 0.013~0.20mm, 바람직하게는 0.025~0.1mm, 또는 0.04~0.06mm의 두께를 가질 수 있다. 폴리머 필름층은 점착성 또는 적외선 복사 반사와 같은, 하나 이상의 특성들을 개선시키기 위하여 선택적으로 표면처리 또는 코팅될 수 있다. 이들 기능성 성능층들은, 예컨대, 태양 광선에 노출시, 적외선 태양열 복사를 반사시키고, 가시광선은 투과하기 위한 다층 스택(multi-layer stack)을 포함한다. 이 다층 스택은 당 분야에 공지되어 있고(예컨대, WO 88/01230 및 미국특허 제4,799,745호 참고), 예컨대, 하나 이상의 옹그스트롬 두께의 금속층들과 하나 이상의(예컨대, 두개의) 순서에 따라 배치된, 광학적으로 협력하는 절연체 층들을 포함할 수 있다. 또한 공지된 바와 같이(예컨대, 미국특허 제4,017,661호 및 제4,786,783호 참고), 상기 금속층(들)은 어떤 관련된 유리층들의 서리제거 또는 안개제거를 위하여 가열시, 선택적으로 전기적으로 저항성이 있을 수 있다.

[0060] 본 발명에 사용될 수 있는 폴리머 필름의 추가적인 타입이 미국특허 제6,797,396호에 기재되어 있고, 이는 금속층들에 의해 야기될 수 있는 간섭을 일으키지 않고 적외선 복사를 반사시키는 기능을 하는 다수의 비금속층들을 포함한다.

[0061] 몇몇의 구체예들에 있어서, 폴리머 필름층은 광학적으로 투명하고(즉, 층의 한쪽 면에 근접한 대상들은 다른쪽면으로부터 그 층을 통해서 보고 있는 특정 관찰자의 눈에 의해 편안하게 보여질 수 있다), 구성에 상관 없이, 인접한 폴리머층의 인장 모듈러스보다 더 큰, 몇몇의 구체예들에 있어서는 훨씬 더 큰 인장 모듈러스를 갖는다. 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리머 필름층은 열가소성 물질을 포함한다. 적당한 특성들을 갖는 열가소성 물질들 중에는, 나일론, 폴리우레탄, 아크릴릭, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 셀룰로오스 아세테이트 및 트리아세테이트, 비닐클로라이드 폴리머 및 코폴리머 등이 있다. 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리머 필름층은, 폴리에스테르, 예컨대 폴리(에틸렌테레프탈레이트) 및 폴리(에틸렌테레프탈레이트)글리콜(PETG)을 포함하여, 주목할 만한 특성을 갖는 재-연신(re-stretched) 열가소성 필름들과 같은 물질들을 포함한다. 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리(에틸렌테레프탈레이트)가 사용되고, 그리고 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리(에틸렌테레프탈레이트)는 강도를 개선시키기 위해 양측으로 연신되고, 그리고 고온으로 처리시에 낮은 수축특성을 제공하도록 열안정화되었다(예컨대, 150℃에서 30분 후에 양쪽 방향으로 2% 미만 수축).

[0062] 본 발명에 사용될 수 있는 폴리(에틸렌테레프탈레이트) 필름을 위한 여러 가지의 코팅 기술 및 표면 처리 기술들이 간행된 유럽출원 No.0157030호에 개시되어 있다. 본 발명의 폴리머 필름들은 당 분야에 공지된 바와 같은, 하드코트 및/또는 안개억제층을 또한 포함할 수 있다.

[0063] 폴리머층

[0064] 여기에 사용된 바와 같은, "폴리머층"은 적층된 관유리 패널들에 적절한 침입 저항성과 유리 보존성을 제공하는 중간층으로서의 사용을 위해, 어떤 적당한 방법에 의해, 단독으로 이루어진 얇은 층으로 또는 한 층 이상의 스택으로 형성된 어떠한 열가소성 폴리머 조성물을 의미한다. 가소화된 폴리(비닐부티랄)은 폴리머층을 형성하기 위해 가장 일반적으로 사용된다.

[0065] 폴리머층은 어떠한 적합한 폴리머를 포함할 수 있고, 바람직한 구체예에 있어서, 폴리머층은 폴리(비닐부티랄)을 포함한다. 폴리머층의 폴리머 성분으로서 폴리(비닐부티랄)을 포함하는 여기에 주어진 본 발명의 구체예들 중에는, 폴리머 성분이 폴리(비닐부티랄)로 이루어지거나 또는 필수적으로 폴리(비닐부티랄)로 이루어진 다른 구체예가 포함된다. 이들 구체예들에 있어서, 여기에 개시된 다양한 첨가제들 중의 어느 것이나 폴리(비닐부티랄)로 이루어지거나 또는 필수적으로 폴리(비닐부티랄)로 이루어진 폴리머를 갖는 폴리머층에 사용될 수 있다.

[0066] 하나의 구체예에 있어서, 폴리머층은 부분적으로 아세탈화된 폴리(비닐알코올)들에 기초한 폴리머를 포함한다. 다른 구체예에 있어서, 폴리머층은 폴리(비닐부티랄), 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 폴리(에틸렌비닐아세테이트), 또는 이들의 조합 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리머를 포함한다. 다른 구체예들에 있어서, 폴리머층은 가소화된 폴리(비닐부티랄)을 포함한다. 다른 구체예들에 있어서, 폴리머층은 폴리(비닐부티랄) 및 하나 이상의 다른 폴리머들을 포함한다. 적당한 가소화 용량을 가지는 다른 폴리머들 또한 사용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 폴리(비닐부티랄)에 대하여 (예컨대, 제한없이, 가소제들, 성분 퍼센트, 두께 및 특성-향상 첨가제들에 대하여), 특별히 주어진 바람직한 범위들, 값들 및/또는 방법들은, 이들이 적용될 수 있는 경우에는, 폴리머층의 성분으로서 유용한 것으로 여기에 개시된 다른 폴리머들과 폴리머 블렌드들에도 또한 적용가능하다.

[0067] 폴리(비닐부티랄)을 포함하는 구체예들에 대해서, 폴리(비닐부티랄)은 산 촉매의 존재하에서 폴리(비닐알코올)과 부티랄데히드를 반응시키고, 이어서 촉매의 중화, 분리, 안정화, 및 수지의 건조로 이어지는 공지된 아세

탈화 공정에 의해서 제조될 수 있고, 여러 가지 구체예들에 있어서, 본 명세서에 기술된 바와 같이, 잔여 히드록실 함량이 조절될 것이다.

[0068] 여러 가지 구체예들에 있어서, 폴리머층은 30,000, 40,000, 50,000, 55,000, 60,000, 65,000, 70,000, 120,000, 250,000, 또는 350,000g/mole(또는 달톤(Daltons)) 이상의 분자량을 갖는 폴리(비닐부티랄)를 포함한다. 350,000달톤 이상으로 분자량을 증가시키기 위하여 소량의 디알데히드 또는 트리알데히드 또한 아세탈화 단계 동안 첨가될 수 있다(예컨대, 미국특허 제4,874,814호; 제4,814,529호; 및 제4,654,179호 참고). 여기에서 사용된 바와 같은, 용어 "분자량"은 중량평균 분자량을 의미한다.

[0069] 추가적인 종래의 폴리머층들이 가소제 함량 차이를 가지는 상기 기술된 어떤 구체예들에 추가로 사용된다면, 이들 추가적인 종래의 폴리머층들은 수지 100부당(phr) 20~60중량부, 25~60중량부, 20~80중량부 또는 10~70중량부의 가소제를 포함할 수 있다. 물론 다른 양이 특별한 적용예를 위하여 적절하게 사용될 수 있다. 몇몇 구체예들에 있어서, 가소제는 20개 미만, 15개 미만, 12개 미만 또는 10개 미만의 탄소 원자들의 탄화수소 단편을 가진다.

[0070] 폴리머층들을 형성하기 위해서, 어떤 적당한 가소제들이 본 발명의 폴리머 수지들에 첨가될 수 있다. 본 발명의 폴리머층들에 사용되는 가소제들은 다른 것들 중에서 다가산의 에스테르들 또는 다가 알코올의 에스테르들을 포함할 수 있다. 적당한 가소제들은, 예컨대, 트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸부티레이트), 트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트), 트리에틸렌 글리콜 디헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 디헥타노에이트, 디헥실 아디페이트, 디옥틸 아디페이트, 헥실 시클로헥실아디페이트, 헵틸 아디페이트와 노닐 아디페이트들의 혼합물들, 디이소노닐 아디페이트, 헵틸노닐 아디페이트, 디부틸 세바케이트, 오일-변성 세바식 알키드와 같은 폴리머 가소제들 및 미국특허 제3,841,890호에 개시된 바와 같은 포스페이트들과 아디페이트들의 혼합물들 및 미국특허 제4,144,217호에 개시된 바와 같은 아디페이트들 및 전술한 것들의 혼합물들 및 조합물들을 포함한다. 사용될 수 있는 다른 가소제들은 미국특허 제5,013,779호에 개시된 바와 같은, C₄~C₉ 알킬 알코올들과 시클로 C₄~C₁₀ 알코올들로부터 제조된 혼합 아디페이트, 및 헥실 아디페이트와 같은, C₆~C₈ 아디페이트 에스테르들이다. 바람직한 구체예들에 있어서, 가소제는 트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트)이다.

[0071] 점착 조절제들(ACA) 또한 바람직한 점착성을 부여하기 위하여 본 발명의 폴리머층들에 포함될 수 있다. 이들 제제들은 예컨대, 3개의 폴리머층 구체예에 있어서 외부층들 내로 통합될 수 있다. 미국특허 제5,728,472호에 개시된 ACA들 중의 어떤 것이 사용될 수 있다. 또한, 잔류 소듐아세테이트 및/또는 포타슘아세테이트는 산 중화반응에 사용된 관련 수산화물의 양을 변경함으로써 조절될 수 있다. 여러 가지 구체예들에 있어서, 본 발명의 폴리머층들은, 소듐아세테이트에 추가하여, 마그네슘 비스(2-에틸부티레이트)(화학 초록 번호 79992-76-0)를 포함한다. 마그네슘염은 유리에 대한 폴리머층의 점착을 조절하기 위한 유효량으로 포함될 수 있다.

[0072] 첨가제들은 최종 생성물 내에서 그 성능을 향상시키기 위해 폴리머층 내로 통합될 수 있다. 이러한 첨가제들은, 제한되지는 않지만, 당 분야에 공지된 바와 같은, 가소제들, 염료들, 안료들, 안정화제들(예컨대, 자외선 안정화제들), 산화방지제들, 방염제들, 다른 IR흡수제들, 안티 블로킹제들, 상기 첨가제들의 조합물들 등을 포함한다.

[0073] 가시영역 또는 근적외 스펙트럼내의 광을 선택적으로 흡수하는 제제들이 어떤 적합한 폴리머층들에 첨가될 수 있다. 사용될 수 있는 제제들은 인듐 틴 옥사이드, 안티몬 틴 옥사이드, 또는 란타넘 헥사보라이드(LaB₆)와 같은 염료들 및 안료들을 포함한다.

[0074] 폴리(비닐부티랄)을 제조하기 위하여 어떤 적당한 방법이 사용될 수 있다. 폴리(비닐부티랄)을 제조하기 위한 적당한 공정들의 상세한 내용들은 당업자들에게는 공지되어 있다(예컨대, 미국특허 제2,282,057호 및 제2,282,026호 참고). 하나의 구체예에 있어서, B.E. Wade의 백과사전(2003), Polymer Science & Technology, 3판, Volume 8, 381~399page 중의, Vinyl Acetal Polymers에 기술된 용매방법이 사용될 수 있다. 다른 구체예에 있어서, 여기에 기술된 수성 방법이 사용될 수 있다. 폴리(비닐부티랄)은 예컨대 ButvarTM 수지로서 St. Louis, Missouri주재의 Solutia Inc. 제품이 여러 가지 형태로 상업적으로 구입가능하다.

[0075] 여기에서 사용된 바와 같은, "수지"는 폴리머 전구체들의 산축매 반응과 이어지는 중화반응으로부터의 결과로 얻어진 혼합물로부터 회수된 폴리머(예컨대, 폴리(비닐부티랄)) 성분을 의미한다. 수지는 일반적으로 폴리머, 예컨대 폴리(비닐부티랄) 이외에 예컨대 아세테이트, 염 및 알코올들과 같은 다른 성분들을 가질 수 있다. 여기에서 사용된 바와 같은 "용융물"은 수지와 가소제 및 임의로 다른 첨가제들의 혼합물을 의미한다.

- [0076] 폴리(비닐부티랄)층을 형성하는 한 가지 예시적인 방법은 수지, 가소제 및 첨가제들을 포함하는 용융 폴리(비닐부티랄)를 압출시키고, 강제로 용융물을 시트 다이(예컨대, 수직 넓이보다 한 면에서 실질적으로 더 큰 오픈을 갖는 다이)를 통해 통과시키는 것을 포함한다. 폴리(비닐부티랄)층을 형성하는 다른 예시적인 방법은, 다이로부터 용융물을 롤러상에 캐스팅하고, 수지를 교체화하고, 이어서 시트로서 교체화된 수지를 회수하는 것을 포함한다.
- [0077] 상기 기재된 바와 같은, 용융 파단을 통하여 특별히 조절되지 않은 층들 또는 표면들에 대해서, 층들의 어느 한 쪽 또는 양쪽에 있는 표면 조직은 롤러 표면에 조직을 제공함으로써 조절될 수 있다. 또한, 층은 적층 공정 동안 층의 탈기를 용이하게 하기 위하여, 일시적인 표면 불균형성을 제공하는 간격을 둔 돌출부를 포함하도록 구조화될 수 있고, 그 후 적층 공정의 상승된 온도 및 압력에 의해 상기 돌출부들은 층내로 용융되고, 이로써 매끄러운 마무리가 이루어진다. 다이 롤 공정에 있어서, 블레이드 및 롤이 사용되고, 폴리머 용융물은 롤상에 캐스트되고, 상기 롤은 그것의 표면상에 형성된, 바람직한 패턴의 역패턴(reverse)을 갖는다.
- [0078] 다층 중간층의 제조는 3층의 폴리머층을 독립적으로 제조하고, 그 후에 압력 및 열과 같은 적절한 조건하에서 3층들을 함께 적층하여, 단일한 다층 중간층을 얻는 것과 같은 당 분야에 공지된 기술을 사용함으로써 달성될 수 있다. 상기 기술된 바와 같이, 최종 적층물에서 유리화 접촉되어질 두개의 표면들은 개별적인 폴리머층들의 압출시에 용융 파단에 의해 부여되는 표면 토포그래피를 가질 수 있다.
- [0079] 여러 가지 구체예들에 있어서, "예비적층(prelaminate)" 중간층은 개별적인 중간층들을 층들의 스택으로 조립하고, 그 후에 층들을 함께 "택킹(tacking)"하기 위하여 충분한 열과 압력을 층들에 적용하고, 이로써 예비적층물을 형성함으로써 형성된다. 그 후에 예비적층물은 롤링될 수 있고, 그렇지 않으면 적층된 판유리에 사용될 때까지 원하는 바에 따라 저장될 수 있으며, 적층 판유리에 사용될 경우에 예비적층물은 두개의 유리층들 사이에 배치되어, 최종 다층 판유리를 형성하기 위하여 적층된다.
- [0080] 여러가지 구체예들에 있어서, 본 발명의 중간층들은 0.1~2.5mm, 0.2~2.0mm, 0.25~1.75mm, 및 0.3~1.5mm의 두께를 가질 수 있다. 다층 중간층의 각각의 폴리머층들은 예컨대, 대략 동일한 두께를 가질 수 있고, 함께 부가될 때, 상기 주어진 전체 두께 범위를 갖게 된다. 물론, 다른 구체예들에 있어서, 층들의 두께는 다를 수 있고, 함께 부가되어 상기 주어진 전체 두께로 될 수 있다.
- [0081] 상기 기술된 폴리머층의 파라미터들은 폴리(비닐부티랄) 타입 층인 본 발명의 다층 구조물에 있어서 어떤 층에나 적용된다.
- [0082] 폴리머층의 특성들을 개선 및/또는 측정하기 위해 사용될 수 있는 여러가지 기술들을 다음 단락에 기술한다.
- [0083] R_z 및 R_{SM} 를 결정하기 위하여, 가소화된 폴리머층의 15cm×15cm 테스트 샘플을 유체에 의해서 조절되는, 유체가 순환하는 실온의 진공 플레이트상에 위치시킨다. 플레이트 표면에 대하여 샘플을 끌어 당기기 위하여 3.44kPa(5psi)의 진공이 부여된다. 테스트 샘플의 각각의 면의 폴리머층 표면 거칠기를 직접 측정하기 위하여, PRK 드라이브 유닛과 RFHTB-250 추적 탐침이 부착된 모델 S8P Perthometer(뉴욕소재의 Marh Gage Co.로부터 입수 가능)가 사용된다. 프로파일 선택은 장치상에서 "R"로 세팅된다. 추적 탐침은 샘플 표면을 가로질러 자동적으로 움직인다. 각각의 추적 길이(L_T)는 2.5mm 길이의 7개의 샘플들의 연속적인 샘플 길이로 구성되는 17.5mm이다. 측정 길이(L_M)는 12.5mm이고, 이는 각각의 추적의 첫번째 부분과 마지막 부분을 배제함으로써 얻어진 5개의 연속적인 샘플 길이(L_C)로 구성된다. 이들 5개의 연속적인 샘플 길이 L_C 에 있어서의 개별적인 거칠기 값의 평균 값이 결정되고, R_z 는 압출 기계 방향(MD)에서 결정된 5개의 값과 횡단 기계 방향(CMD)에서 결정된 5개의 값의 10개값의 평균이다. 각각의 방향에 있어서 두개의 연속적인 추적들 사이의 거리는 3mm이다. 평균 피크 거리 R_{SM} 은 R_z 의 측정과 동일한 측정으로부터 결정된다. 각각의 측정 길이(L_M) 내에 있는 모든 프로파일 피크들의 평균 거리가 결정되고, 각각의 기계 방향에 대하여 기록된 R_{SM} 은 그 방향에 있어서 결정된 5개 값의 평균이다. R_z 및 R_{SM} 을 테스트하는 동안의 Perthometer상의 셋업 스위치 위치는 다음과 같다: 필터: GS, 프로파일: R, LC: N 2.5mm, LT: 17.5mm, VB: 625마이크로미터. 본 명세서 전반에 걸쳐 R_z 및 R_{SM} 값들은 마이크로미터로 주어진다.
- [0084] 다음의 방법이 반점(mottle)을 측정하기 위하여 사용된다: 셰도우 그래프 라이트(kni-tron 정류기에 의해 작동되는 Xenon Point Light Source System(모델번호 R-2120-2), 오하이오, 톨레도 소재의 Kneisley Electric사 제품)를 암실내에 흰색 표면으로부터 1m 거리에 위치시킨다. 샘플은 상기 흰색 표면과 광원 사이에서, 허용가능한 가장 낮은 광학 특성을 나타내는 "최대 표준 레벨" 표준 적층물 옆에 유지된다. 흰색 표면에 투사된 이미지가

시각적으로 조사된다. 샘플 이미지가 상기 최대 표준 레벨 표준물보다 더 나쁘다면, 샘플은 너무 많이 왜곡되어 투사된 것이다. 샘플이 적어도 상기 최대 표준 레벨 표준물만큼 양호하다면, 샘플은 샘플에 대해서 등급이 결정될 때까지 점차적으로 광학적으로 우수한 표준물들과 비교된다. 샘플은 횡단 기계 방향 및 기계 방향에서 평가되고, 둘 중의 낮은 등급이 샘플에 대한 등급을 나타낸다. 0의 등급은 광학적 왜곡이 나타나지 않는다는 것을 나타낸다. 1 또는 2의 등급은 약간의 미미한 왜곡이 관찰되는 것을 나타낸다. 3~4의 등급은 미미한 왜곡 이상의 것이 분명하게 나타난다는 것을 나타낸다. 5 이상의 등급은 심한 왜곡이 관찰되고, 적층물이 자동차용 방풍유리에서와 같이 시각적 투명도가 필요한 적용예들에서 사용될 수 없을 것이라는 것을 나타낸다.

[0085]

폴리머층, 및 특히 폴리(비닐부티랄)층의 투명도는, 층을 통해 통과하는 입사 광선의 방향으로부터 산란된 빛의 양의 정량화된 헤이즈값을 측정하는 것에 의해서 결정될 수 있다. 헤이즈%는 다음의 기술에 따라서 측정될 수 있다. 헤이즈 양을 측정하는 장치인 헤이즈미터, 모델 D25(Hunter Associates(Reston, VA)사 제품)는 2도의 관찰자 각도에서, 발광체 C를 사용하여, ASTM D1003-61(1977년에 재승인) - 공정 A에 따라서 사용될 수 있다. 본 발명의 여러 가지 구체예들에 있어서, 헤이즈%는 5% 미만, 3% 미만, 그리고 1% 미만이다.

[0086]

가시 투과도는 국제표준 ISO 9050:1990에 기술된 방법에 의해, Perkin Elmer사 제품인 Lambda 900과 같은 UV-Vis-NIR 스펙트로포토미터를 사용하여 정량화될 수 있다. 여러 가지 구체예들에 있어서, 본 발명의 폴리머층을 통한 투과도는 적어도 60%, 적어도 70% 또는 적어도 80%이다.

[0087]

펄멜(Pummel) 접착력은 다음의 기술에 따라 측정될 수 있고, 여기에서 "펄멜"은 유리에 대한 폴리머층의 접착력을 정량화하기 위해서 참조되고, 다음의 기술이 펄멜을 결정하기 위해서 사용된다. 두겹의 유리 적층물 샘플들을 표준 오토클레이브 적층 조건들하에서 제조한다. 적층물들을 약 $-18^{\circ}\text{C}(0^{\circ}\text{F})$ 로 냉각시키고, 유리를 깨기 위하여 수동으로 해머로 연타했다. 폴리(비닐부티랄)층에 부착되지 않은 모든 깨진 유리를 제거한 후에, 폴리(비닐부티랄)층에 부착되어 남아있는 분량의 유리를 표준 세트와 시각적으로 비교한다. 표준은 폴리(비닐부티랄)층에 부착되어 남아있는 유리의 양의 다양한 정도에 상응한다. 구체적으로는, 펄멜 표준값 0(zero)에서는, 폴리(비닐부티랄)층에 부착되어 남아있는 유리는 전혀 없다. 유리의 펄멜 표준값 10에서는, 유리의 100%가 폴리(비닐부티랄)층에 부착되어 남아있다. 본 발명의 폴리(비닐부티랄)층들은, 예를 들면, 3~10의 펄멜값을 갖는다.

[0088]

폴리머층의 인장 파단 응력은 JIS K6771에 기술된 방법에 따라 결정될 수 있다.

발명의 효과

[0089]

본 발명에 의하여, 음향 투과를 감소시키고, 취급이 용이하고, 방풍유리 및 건축물 창문용의 적층 유리 패널들과 같은 다층 구조물 내로 쉽게 통합되는 다층 중간층들을 제공하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0090]

도 1은 본 발명의 다중 다기관 공압출 장치의 개략적인 단면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0091]

실시예 1

[0092]

3개의 3층 중간층들이 각각 공압출된다. 각각의 중간층은 두개의 0.3302mm(13mil) 층들 사이에 샌드위치된 0.1524mm(6mil) 층을 포함하여, 전체 두께가 0.8128mm(32mil)이다. 내부층은 75phr의 가소제(트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트)) 및 11.0% 잔여 폴리(비닐알코올)를 포함하고, 반면에 외부층들은 38phr의 가소제(트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트)) 및 18.5%의 잔여 폴리(비닐알코올)를 포함한다.

[0093]

다른 수준의 R_{SM} 및 R_z 를 얻기 위하여 3개의 층들의 표면 특성들은 공압출하는 동안 용융 파단으로 조절된다. 각각의 중간층에 대한 반점, R_{SM} 및 R_z 는 본 명세서에서 제공된 방법에 따라서 결정된다. R_{SM} 및 R_z 는 기계 방향값이다(횡단 기계 방향값들은 더 낮다.)

표 1

[0094]

반점 등급	측면 1, R_{SM}	측면 2, R_{SM}	측면 1 R_z	측면 2 R_z
2	709	694	41.1	35.5
4	999	996	37.8	35.6

5	1008	1054	54.8	55.4
---	------	------	------	------

- [0095] 본 발명은 예시적인 구체예들을 참고하여 설명되었지만, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고도 여러 가지의 변화가 이루어질 수 있고, 균등물들이 이들 성분을 대체할 수 있음이 당업자들에게는 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 본질적인 범위를 벗어나지 않고도 본 발명이 교시하는 특정의 상황 또는 재료들을 적용하기 위하여 많은 변경들이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 실시하기 위하여 고려된 최상의 모드로서 개시된 특별한 구체예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명은 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 모든 구체예들을 포함하는 것으로 해석된다.
- [0096] 나아가, 본원을 통하여 주어진 바와 같은 각각의 성분들에 대하여 특정된 값들을 가지는 하나의 구체예를 형성하기 위하여 본 발명의 어떠한 하나의 성분에 대하여 주어진 어떠한 범위들, 값들 또는 특징들은, 양립가능한 경우에, 본 발명의 어떤 다른 성분에 대하여 주어진 어떠한 범위들, 값들 또는 특징들과 상호 교환되어 사용될 수 있음이 이해될 것이다. 예를 들어, 본 발명의 범위 내이지만 열거하기에는 번거로운 다양한 교환예를 형성하기 위하여, 적당하다면, 폴리머층은 가소제에 대하여 주어진 함량 범위 이외에 주어진 어떤 범위로 잔류 아세테이트 함량을 포함하여 형성될 수 있다.
- [0097] 요약서 또는 특허청구범위에 주어진 도면의 참조 번호들은 예시 목적만을 위한 것으로, 청구된 발명을 어느 도면에 나타난 하나의 특정 구체예에 제한하기 위해서 해석되어서는 안된다.
- [0098] 도면들은 다른 언급이 없다면 비례하여 그리지 않은 것으로 이해된다.
- [0099] 본원에서 언급된 논문, 특허, 특허출원 및 서적을 포함하는 각각의 참고문헌은 그것의 전체가 참고문헌으로 본원에 통합된다.

도면

도면1

