



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월18일

(11) 등록번호 10-2534523

(24) 등록일자 2023년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 7/02 (2019.01) B32B 17/10 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/22 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 7/02 (2022.08)

B32B 17/10036 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2017-7018872

(22) 출원일자(국제) 2015년12월04일

심사청구일자 2020년12월03일

(85) 번역문제출일자 2017년07월07일

(65) 공개번호 10-2017-0095288

(43) 공개일자 2017년08월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/063896

(87) 국제공개번호 WO 2016/094215

국제공개일자 2016년06월16일

(30) 우선권주장

62/088,837 2014년12월08일 미국(US)

14/954,606 2015년11월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120099737 A

KR1020140138857 A

US20120244329 A1

US20120263958 A1

(73) 특허권자

솔루티아인코포레이티드

미합중국 미주리주 세인트 루이스시 매리빌 센터
드라이브 575

(72) 발명자

카라기안니스 아리스토텔리스

미국 매사추세츠주 01002 암허스트 와일드플라워
드라이브 195

스즐로세크 메간 리

미국 매사추세츠주 01007 벨처타운 포레스트 로드
23

파하우디 알다

미국 매사추세츠주 01106 롱메도우 노쓰필드 로드
75

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 22 항

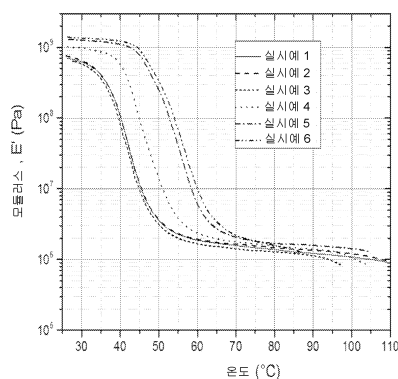
심사관 : 송호근

(54) 발명의 명칭 높은 Tg와 높은 모듈러스를 갖는 다층 중간층

(57) 요약

본 발명은 고 Mw/고 Tg 층 및 고 Mw 층을 갖는 다층 중간층 구조물에 관한 것으로, 상기 중간층이 높은 E' 모듈러스 및 고 Tg를 갖는다. 상기 고 Tg 층은 50℃ 이상의 Tg 및 160,000 이하의 중량 평균 분자량을 갖는다. 상기 고 Mw 층은 160,000 초과와 분자량을 갖는다. 상기 중간층 구조물은 두께를 증가시키지 않고도 증가된 강성을 가지며 옥외 온도에서 양호한 모듈러스를 필요로 하는 적용례에 사용될 수 있도록 증가된 Tg를 갖는다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B32B 17/1055 (2021.01)
B32B 17/10605 (2021.01)
B32B 17/10761 (2021.01)
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/22 (2013.01)
B32B 27/306 (2013.01)
B32B 2307/546 (2013.01)
B32B 2307/548 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 160,000 초과 250,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지를 포함하는 고 Mw 층; 및

(B) 45,000 이상 160,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw) 및 46℃ 이상 80℃ 이하의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지를 포함하는 고 Tg 층

을 포함하는 다층 중간층.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이 190℃ 및 2.16 kg의 하중하에 측정시 0.65 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는, 다층 중간층.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이 120 cps 이하의 용액 점도를 갖는, 다층 중간층.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고 Tg 층 내 폴리(비닐 아세탈) 수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 100,000 이하인, 다층 중간층.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이 가소제를 폴리(비닐 아세탈) 수지 100 부당 5 부 이상의 양으로 추가로 함유하는, 다층 중간층.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이, 고 Tg 층에서 140,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 상기 폴리(비닐 아세탈) 수지의 100 부당 2 내지 20 부 범위의 양의 가소제를 포함하는, 다층 중간층.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이, 150,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 상기 폴리(비닐 아세탈) 수지 100 부당 5 내지 20 부 범위의 양의 가소제를 포함하고 50℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖고,

상기 고 Mw 층이, 180,000 이상의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 23 phr 이상의 양의 가소제를 포함하고 46℃ 이하의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 다층 중간층.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고 Mw 층의 유리 전이 온도(Tg)가 상기 고 Tg 층의 유리 전이 온도(Tg)보다 4℃ 이상 낮은, 다층 중간층.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 고 Mw 층 및 상기 고 Tg 층이 각각 가소제를 가지며, 적어도 하나의 상기 고 Tg 층이 상기 고 Mw 층보다 7 phr 이상 적은 가소제를 갖는, 다층 중간층.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 고 Mw 층이 180,000 이상의 중량 평균 분자량(Mw), 20 phr 이상의 양의 가소제 및 46℃ 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖고,

상기 고 Tg 층이 150,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw), 20 phr 미만의 양의 가소제, 46℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg) 및 50℃에서 10,000,000 파스칼 이상의 E' 모듈러스를 갖는, 다층 중간층.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 다층 중간층이 2개 이상의 고 Mw 층을 포함하고, 상기 2개 이상의 고 Mw 층 사이에 상기 고 Tg 층이 배치된, 다층 중간층.

청구항 12

(A) 160,000 초과 250,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제를 포함하며 25℃ 이상 46℃ 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Mw 층; 및

(B) 45,000 이상 160,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 폴리(비닐 아세탈) 수지 100 중량부 당 2 내지 20 중량부의 가소제를 포함하며 46℃ 이상 80℃ 이하의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Tg 층

을 포함하는 다층 중간층.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이 120 cps 이하의 용액 점도를 갖고, 상기 고 Tg 층 내 상기 폴리(비닐 아세탈) 수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 100,000 이하인, 다층 중간층.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이, 150,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 상기 폴리(비닐 아세탈) 수지 100 중량부당 5 내지 20 중량부 범위의 양의 가소제를 포함하고 50℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖고,

상기 고 Mw 층이, 180,000 이상의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 23 phr 이상의 양의 가소제를 포함하고 46℃ 이하의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 다층 중간층.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이 120 cps 이하의 용액 점도를 갖는, 다층 중간층.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 고 Mw 층의 유리 전이 온도(Tg)가 상기 고 Tg 층의 Tg보다 4℃ 이상 낮은, 다층 중간층.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 다층 중간층이, (C) 160,000 초과와 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제를 포함하며 46℃ 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Mw 층을 추가로 포함하고,

상기 고 Tg 층이 상기 고 Mw 층들 사이에 배치된, 다층 중간층.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이 52℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 다층 중간층.

청구항 19

제 2 항에 있어서,

상기 고 Tg 층이 0.7 g/10분 이상의 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는, 다층 중간층.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 전체 다층 중간층이 15 밀 내지 60 밀 범위의 두께를 가지며, 상기 고 Tg 중간층의 40℃에서의 E' 모듈러스가 300,000,000 파스칼 이상이고, 상기 고 Tg 중간층의 50℃에서의 E' 모듈러스가 10,000,000 파스칼 이상인, 다층 중간층.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 다층 중간층이 2개의 유리 층들 사이에 배치된, 다층 중간층.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

유리 기재 및 중합체 필름을 추가로 포함하고, 이때 상기 중합체 필름은 폴리(비닐 아세탈)과 상이한 중합체인, 다층 중간층.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층 폴리(비닐 아세탈) 중간층에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유리 전이 온도가 높고 고온에서 보다 강성인 다층 폴리(비닐 아세탈) 중간층에 관한 것이다. 보다 높은 유리 전이 온도 및 보다 높은 강성을 갖는 다층 폴리(비닐 아세탈) 중간층은 더 높은 주변 온도 조건을 겪는 더욱 까다로운 구조적 적용례의 적층된 유리 에 대한 중간층으로서 사용될 수 있다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 적층된 다층 유리 패널은 두 개의 유리 패널 사이에 샌드위치된 중합체 시트 또는 중간층으로 구성된 적층체를 지칭한다. 적층된 다층 유리 패널은 건축 창 적용례, 자동차, 항공기, 기차 및 사람들과 물품을 운송하는 다른 모드의 창 및 광기전력 태양광 패널에 통상적으로 이용된다. 처음 두 적용례는 통상적으로 적층된 안전 유리로서 지칭된다. 적층된 안전 유리의 중간층의 주요 기능은 유리에 가해지는 충격이나 힘으로 인한 에너지를 흡수하고, 힘이 가해져 유리가 깨지더라도 접합된 유리 층을 유지시키고, 유리가 날카로운 조각으로 깨지는 것을 방지하는 것이다. 또한, 중간층은 일반적으로 유리에 훨씬 더 높은 방음 등급을 부여하고, UV 및/또는 IR 광 투과율을 감소시키며, 관련 창의 미적 매력을 향상시킨다. 광기전력 적용례와 관련하여, 중간층의 주요 기능은 상용 및 주거용 적용례에서 전기를 생산 및 공급하는 데 사용되는 광기전력 태양광 패널을 캡슐화하는 것이다.

[0003] 중간층은 일반적으로 폴리(비닐 아세탈)과 같은 중합체 수지를 하나 이상의 가소제와 혼합하고 압출 성형을 포함하나 이에 국한되지 않는 당해 기술 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 적용가능한 공정 또는 방법에 의해 상기 혼합물을 시트로 용융 블렌딩 또는 용융 가공하여 제조된다. 다른 추가의 첨가제는 다양한 다른 목적을 위해 임의적으로 첨가될 수 있다. 중간층 시트를 형성한 후에, 이를 전형적으로 수집 및 압연하여 운송 및 저장하고, 차후에 후술하는 바와 같은 다층 유리 패널에 사용한다. 적절한 크기와 두께의 중간층 시트는 때때로 다층 유리 패널에서 차후에 사용하기 위해 이러한 적층체에서 절단, 적층 및 선적된다.

[0004] 다음은 다층 유리 패널이 일반적으로 중간층과 함께 제조되는 방식에 대한 간단한 설명을 제공한다. 먼저, 모놀리스(monolith) 또는 다수의 공-압출 또는 사전 적층된 층("다층 중간층")을 포함하는 적어도 하나의 중간층 시트가 유리 패널과 같은 두 개의 기재 사이에 배치되고 임의의 과잉의 중간층을 가장자리에서 트리밍하여 어셈블리를 만든다. 다수의 모놀리스 중간층 시트가 2개의 기재 내에 배치되어 다중 모놀리스 중간층을 갖는 다층 유리 패널을 형성하는 것은 드문 일이 아니다. 또한 공-압출되거나 사전 적층된 다수의 층들을 포함하는 다층 중간층 시트 또는 모놀리스 중간층 시트와 조합된 다층 중간층 시트가 2개의 기재 내에 배치되어 다층 중간층을 갖는 다층 유리 패널을 형성하는 것도 드문 일이 아니다. 이어서, 당업자에게 공지된 적용가능한 공정 또는 방법에 의해 예를 들어 닢 롤러, 진공 백, 진공 링, 진공 라미네이터 또는 다른 탈기 메커니즘을 통해 어셈블리로부터 공기를 제거한다. 또한, 중간층은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 기재에 부분적으로 압착-접합된다. 마지막 단계에서, 최종 단일 구조물을 형성하기 위해, 이러한 예비 접합은 오토클레이빙 등과 같은 당업자에게 공지된 고온 및 고압 적층 공정에 의해 보다 영구적으로 된다.

[0005] 구조적 폴리(비닐 아세탈) 중간층인 약 170,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 사플렉스(Saflex™) DG41 폴리(비닐 부티랄) 중합체("DG41")는 건축 공간에서 상업적으로 이용가능하다. DG41의 유리 전이 온도("Tg")는 많은 건축 적용례(약 46°C)에 적합하지만, 건축 공간에서 가질 수 있는 전반적인 적용례에 활용하기 위해서는 중간층의 Tg를 올리는 것이 유리할 것이다. 높은 Tg 제품은 높은 온도, 특히 높은 주위 온도에서 높은 모듈러스가 요

구되는 더 높은 온도에 지속적으로 노출되는 더 까다로운 건축 적용례에 적합하기 때문에 바람직할 수 있다.

[0006] 폴리(비닐 아세탈) 중간층의 Tg를 증가시키는 하나의 방법은 폴리(비닐 아세탈) 수지 내의 가소제의 양을 감소시키는 것이다. 그러나, 가소제의 양을 감소시키면 중합체 조성물의 유동성이 감소되어 가공이 매우 어렵게 된다. DG41은 이미 수지 100 부당 약 20 부의 더 낮은 가소제 수준으로 인해 다른 보다 고도로 가소화된 중합체에 비해 압출 공정에서 가공하기가 어렵다. DG41의 낮은 가소제 수준은 유동성을 감소시켜 용융 유동성을 감소시키고 압출기의 헤드 또는 용융 펌프와 다이 플레이트의 후면 사이의 큰 압력 강하로서 나타나고 이에 따라 압출기 출력 또는 용량이 감소한다. DG41의 가공은 어렵지만, 수용 가능한 수준을 유지한다. 그러나, 가소제의 양을 추가로 감소시킴으로써 폴리(비닐 아세탈) 중간층의 Tg를 증가시키려고 시도하는 것은 중합체 조성물의 유동성을 감소시켜 이의 가공을 허용할 수 없게 할 수 있다.

[0007] 가소제 수준을 증가시키는 것은 중합체 유동성을 개선하여 압출기 헤드 또는 용융 펌프와 다이의 후면 사이의 보다 낮은 압력으로 나타나는 압출기에서의 가공을 용이하게 한다. 그러나, 가소제 수준을 증가시키면 중간층의 Tg도 감소한다.

[0008] 강화된 Tg 및 높은 E' 모듈러스(이는 층의 강성 또는 강도의 척도임) 모두를 가지며 양호한 유동성을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 열가소성 수지를 제공하는 것이 바람직할 것이다. 이미 언급한 바와 같이, 가공 조건은 출력 용량의 손실을 초래하는 큰 압력 강하가 문제이기 때문에 Tg의 증가는 단순히 가소제의 양의 감소에 의해 달성될 수 없다. 더 높은 중간층 강성을 달성하기 위해 층의 두께를 증가시키지 않아도 되는 유연성을 제공하는 것이 또한 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0009] 본 발명자들은 필요에 따라 동일한 두께의 다층 중간층을 유지하는 유연성을 가지면서 증가된 Tg 및 더 높은 E' 모듈러스를 갖는 다층 중간층을 발견했다. 상기 조성물은 높은 용융 유동 지수를 가지며 이로써 보다 유동성이 있는 조성물을 제공한다.

[0010] 본 발명의 다층 중간층 구조물은,

[0011] (A) 160,000 초과와 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지를 포함하는 고 Mw 층; 및

[0012] (B) 160,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw) 및 46°C 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지를 포함하는 고 Tg 층을 포함한다. 유리 전이 온도(Tg)가 높은 층은 바람직하게는 190°C 및 2.16 kg의 하중하에 측정시 0.65 g/10분 이상의 용융 흐름 지수를 갖는다.

[0013] 또한, 본 발명의 다층 중간층은,

[0014] (A) 160,000 초과와 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제를 포함하며 46°C 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Mw 층; 및

[0015] (B) 160,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 폴리(비닐 아세탈) 수지 100 중량 부 당 2 내지 20 중량부의 가소제를 포함하며 46°C 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Tg 층을 포함한다.

[0016] 또한, 본 발명의 다층 중간층은,

[0017] (A) 160,000 초과와 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제를 포함하며 46°C 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Mw 층; 및

[0018] (B) 160,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 폴리(비닐 아세탈) 수지 100 중량 부 당 2 내지 20 중량부의 가소제를 포함하며 46°C 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Tg 층; 및

[0019] (A) 160,000 초과와 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제를 포함하며 46°C 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 고 Mw 층을 포함하고, 이때 상기 고 Tg 층은 상기 고 Mw 층들 사이에 배치된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 다층 중간층을 함유하는 유리 패널의 도면이다.

도 2는 중간층 시트를 제조하는 데 유용한 조성물을 압출하기 위한 압출 장치의 예시이다.

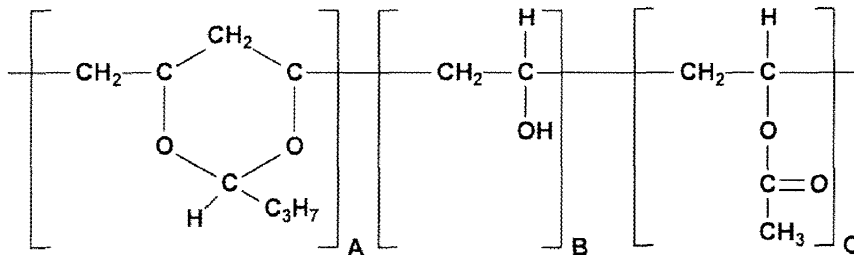
도 3은 상이한 유리 전이 온도(Tg) 값을 갖는 다양한 폴리(비닐 아세탈) 수지 (이들 중 일부는 유리 전이 온도

(Tg)가 높은 코어 층임)에 대한 모듈러스에 의해 결정되는 중간층의 강성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 용어 "다층 중간층"은 폴리(비닐 아세탈) 수지의 2개 이상의 층이다. 다층은 개별적으로 압출된 층, 공-압출된 층 또는 별도의 층과 공-압출된 층의 임의의 조합일 수 있다. 따라서, 다층 중간층은 예를 들어 함께 조합된 2개 이상의 단일-층 중간층("복수-층 중간층"); 함께 공-압출된 2개 이상의 층("공-압출된 중간층"); 함께 조합된 2개 이상의 공-압출된 중간층; 하나 이상의 단일-층 중간층과 하나 이상의 공-압출된 중간층의 조합; 및 하나 이상의 복수-층 중간층과 하나 이상의 공-압출된 중간층의 조합을 포함할 수 있다.
- [0022] 다층 중간층은 서로 직접적으로 또는 간접적으로 접촉하고, 바람직하게는 서로 직접적으로 접촉하여 배치된 적어도 2개의 중합체 층(예를 들어, 단일 층 또는 다층이 공-압출된 층)을 포함하며, 이때 각각의 층은 후술하는 바와 같은 중합체 수지를 포함한다. 3개 이상의 층이 사용되는 경우, 3개 이상의 층은 스킨 층 및 하나 이상의 코어 층으로 언급될 수 있다. 본원에 사용된 "스킨 층"은 일반적으로 중간층의 외부 층을 지칭하고, "하나 이상의 코어 층"은 일반적으로 스킨 층들 사이에 배치된 하나 이상의 내부 층을 지칭한다. 하나 이상의 코어 층의 적어도 한면은 스킨 층의 적어도 한면과 직접적으로 접촉하거나 또는 중합체 층을 통해 스킨 층과 간접적으로 접촉할 수 있다. 따라서, 하나의 예시적인 다층 실시양태는 고 Mw/고 Tg/고 Mw(예를 들어, 스킨 층/코어 층/스킨 층) 또는 고 Mw/고 Tg(예컨대, 스킨/코어), 고 Mw/고 Tg/고 Mw/중합체 필름(예컨대, 피부/코어/스킨/중합체) 또는 고 Mw/고 Tg/고 Mw(예컨대, 스킨/코어/코어/스킨) 또는 고 Mw/고 Tg/고 Tg/고 Mw/중합체(예컨대, 스킨/코어/코어/스킨/중합체), 또는 고 Mw/고 Tg/고 Mw/고 Tg/고 Mw일 것이다. 다층 중간층은 또한 3개 이상의 층(예를 들어, 적어도 하나의 층이 고 Mw 층이고 하나가 고 Tg 층인 한 4, 5, 6 또는 10 개 이하, 또는 그 이상의 개별 층)을 가질 수 있다. 다층 중간층은 2, 3, 4 또는 그 이상의 고 Mw 층을 함유할 수 있고, 이들 중 둘 이상의 층은 서로 또는 고 Tg 층 또는 다른 유형의 층과 직접적으로 접촉할 수 있다. 다층 중간층은 2, 3, 4 또는 그 이상의 고 Tg 층을 함유할 수 있고, 이들 중 둘 이상의 층은 서로 또는 고 Mg 층 또는 다른 유형의 층과 직접적으로 접촉할 수 있다. 바람직하게는, 적어도 3개의 층을 갖는 다층 중간층 구조에서, 고 Tg 층들 중 적어도 하나는 2개의 고 Mw 층들 사이에 배치되거나 달리 말하면 하나 이상의 코어 층을 형성한다. 배치된다는 것은 그 위치를 의미하며, 층은 반드시 기준 층과 직접적으로 접촉할 필요는 없다. 바람직하게는, 3개 이상의 층을 갖는 다층 중간층 구조에서, 다층은 고 Mw 수지를 갖는 2개 이상의 외부 층을 가지며, 달리 말하면 하나 이상의 스킨 층을 형성한다.
- [0023] 본 발명의 다층 중간층 구조물은,
- [0024] (A) 160,000 초과와 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지를 포함하는 고 Mw 층; 및
- [0025] (B) 160,000 이하의 중량 평균 분자량(Mw) 및 46°C 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 수지를 포함하는 고 Tg 층을 포함한다.
- [0026] 고 Mw 및 고 Tg 층 모두의 폴리(비닐 아세탈) 수지는 열가소성 수지이지만, 고 Mw 층 및 고 Tg 층의 폴리(비닐 아세탈) 수지는 후술되는 바와 같이 상이한 유형의 폴리(비닐 아세탈) 수지 또는 상이한 특성을 갖는다. 이의 제조 방법은 제한되지 않는다. 폴리(비닐 아세탈) 수지는 공지된 수성 또는 용매 아세탈화 공정 예를 들어 PVOH를 부티르알데하이드와 같은 알데하이드와 산 촉매의 존재하에서 반응시키고, 수지를 분리, 안정화 및 건조시킴으로써 제조될 수 있다. 이러한 아세탈화 공정은 예를 들어 US 2,282,057 및 2,282,026 및 문헌[Vinyl Acetal Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, Volume 8, pages 381-399 (2003)]에 기재되어 있으며, 이들의 전체 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.
- [0027] 폴리(비닐 아세탈) 수지는 전형적으로 잔류 하이드록실 함량, 에스터 함량 및 아세탈 함량을 갖는다. 본원에 사용된 잔류 하이드록실 함량(PVOH로서 계산됨)은 중합체 쇄 상에 잔류하는 하이드록실 기를 갖는 잔기의 중량%를 나타낸다. 예를 들어, 폴리(비닐 아세탈)은 폴리(비닐 아세테이트)를 PVOH로 가수분해하여 제조할 수 있고, 이어서 PVOH를 부티르알데하이드, 프로피온알데하이드 등의 알데하이드 및 바람직하게는 부티르알데하이드와 반응시켜 반복적인 비닐 부티랄 단위를 갖는 중합체를 제조할 수 있다. 폴리(비닐 아세테이트)를 가수 분해하는 과정에서, 전형적으로 모든 아세테이트 측기가 하이드록실 기로 전환되는 것은 아니다. 또한, 부티르알데하이드와의 반응은 전형적으로 PVOH상의 모든 하이드록실 기를 아세탈 기로 전환시키지 않을 것이다. 결과적으로, 임의의 완성된 폴리(비닐 부티랄)에서는, 중합체 쇄 및 아세탈(예컨대, 부티랄) 기(비닐 아세탈 기로서)상의 측기로 아세테이트 기(비닐 아세테이트 기로서) 및 잔류 하이드록실 기(비닐 하이드록실 기로서)와 잔류 에스터 기가 존재할 것이다. 본원에 사용된 잔류 하이드록실 함량은 ASTM 1396에 따라 중량% 기준으로 측정된다.

[0028] 폴리(비닐 부티랄) 구조의 예는 중량 백분율이 관련 펜던트 기에 결합된 잔기 단위를 기초로 하는 방법을 추가로 설명하기 위해 사용된다:



[0029]

[0030] 상기 폴리(비닐 부티랄)의 구조를 취하는 경우, 부티랄 또는 아세탈 함량은 중합체 내 단위 A의 중량%를 기준으로 하고, OH 함량은 중합체 내 단위 B(폴리비닐 OH 잔기 또는 PVOH)의 중량%를 기준으로 하고, 아세테이트 또는 에스터 함량은 중합체 내 단위 C의 중량%를 기준으로 한다.

[0031]

특히, 주어진 유형의 가소제에 대해, 중합체 내 가소제의 상용성은 중합체의 하이드록실 함량에 의해 대부분 결정된다. 더 많은 잔류 하이드록실 함량을 갖는 중합체는 전형적으로 가소제의 소수성이 중합체 쇄 상에 존재하는 보다 소수의 소수성 기와 더 상용성이 있기 때문에 감소된 가소제 상용성 또는 용량과 서로 관련이 있다. 반대로, 더 낮은 잔류 하이드록실 함량을 갖는 중합체는 전형적으로 증가된 가소제 상용성 또는 용량을 초래할 것이다. 일반적으로, 중합체의 잔류 하이드록실 함량과 가소제의 상용성/용량 간의 상관 관계를 조작하여, 중합체 수지에 적절한 양의 가소제를 첨가하고 다중 중간층들 간의 가소제 함량의 차이를 안정적으로 유지할 수 있다.

[0032]

조성물 또는 층을 제조하는 데 사용되는 폴리(비닐 아세탈) 수지의 하이드록실 기 함량은 특별히 제한되지 않지만, 적합한 양은 약 6 이상, 또는 약 8 이상, 또는 약 10 이상, 또는 약 11 이상, 또는 약 12 이상, 또는 약 13 이상, 또는 약 14 이상, 또는 약 15 이상, 또는 약 16 이상, 또는 약 17 이상이고, 각각의 경우 약 35 중량% PVOH 이하이다. 예를 들어, PVOH로서 계산된 적합한 중량%의 하이드록실 기 범위는 약 6 내지 35, 또는 6 내지 30, 또는 6 내지 25, 또는 6 내지 23, 또는 6 내지 20, 또는 6 내지 18, 또는 6 내지 17, 또는 6 내지 16, 또는 6 내지 15, 또는 7 내지 35, 또는 7 내지 30, 또는 7 내지 25, 또는 7 내지 23, 또는 7 내지 20, 또는 7 내지 18, 또는 7 내지 17, 또는 7 내지 16, 또는 7 내지 15, 또는 8 내지 35, 또는 8 내지 30, 또는 8 내지 25, 또는 8 내지 23, 또는 8 내지 20, 또는 8 내지 18, 또는 8 내지 17, 또는 8 내지 16, 또는 8 내지 15, 또는 9 내지 35, 또는 9 내지 30, 또는 9 내지 25, 또는 9 내지 23, 또는 9 내지 20, 또는 9 내지 18, 또는 9 내지 17, 또는 9 내지 16, 또는 9 내지 15, 또는 10 내지 35, 또는 10 내지 30, 또는 10 내지 25, 또는 10 내지 23, 또는 10 내지 20, 또는 10 내지 18, 또는 10 내지 17, 또는 10 내지 16, 또는 10 내지 15, 또는 11 내지 35, 또는 11 내지 30, 또는 11 내지 25, 또는 11 내지 23, 또는 11 내지 20, 또는 11 내지 18, 또는 11 내지 17, 또는 11 내지 16, 또는 11 내지 15, 또는 12 내지 35, 또는 12 내지 30, 또는 12 내지 25, 또는 12 내지 23, 또는 12 내지 20, 또는 12 내지 18, 또는 12 내지 17, 또는 12 내지 16, 또는 12 내지 15, 또는 13 내지 35, 또는 13 내지 30, 또는 13 내지 25, 또는 13 내지 23, 또는 13 내지 20, 또는 13 내지 18, 또는 13 내지 17, 또는 13 내지 16, 또는 13 내지 15, 또는 14 내지 35, 또는 14 내지 30, 또는 14 내지 25, 또는 14 내지 23, 또는 14 내지 20, 또는 14 내지 18, 또는 14 내지 17, 또는 14 내지 16, 또는 14 내지 15, 또는 15 내지 35, 또는 15 내지 30, 또는 15 내지 25, 또는 15 내지 23, 또는 15 내지 20, 또는 15 내지 18, 또는 15 내지 17, 또는 15 내지 16, 또는 16 내지 35, 또는 16 내지 30, 또는 16 내지 25, 또는 16 내지 23, 또는 16 내지 20, 또는 16 내지 18, 또는 16 내지 17, 또는 17 내지 35, 또는 17 내지 30, 또는 17 내지 25, 또는 17 내지 23, 또는 17 내지 20, 또는 17 내지 18을 포함한다. 필요에 따라, 선택된 하이드록실 수는 상기 범위의 하한으로 존재할 수 있다. 일반적으로, 보다 낮은 하이드록실 수를 갖는 폴리(비닐 아세탈) 중합체는 보다 많은 가소제를 흡수하고 이를 보다 효율적으로 흡수할 수 있는 능력을 갖는다.

[0033]

조성물 또는 시트를 제조하는 데 사용되는 폴리(비닐 아세탈) 수지는 또한 폴리비닐 에스터 예를 들어 아세테이트로 계산되는 잔류 에스터 기를 20 중량% 이하, 또는 17 중량% 이하, 또는 15 중량% 이하, 예컨대 13 중량% 이하, 또는 11 중량% 이하, 또는 9 중량% 이하, 또는 7 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하, 또는 4 중량% 이하로 포함할 수 있고, 나머지는 아세탈, 바람직하게는 부티르알데하이드 아세탈이지만, 임의적으로 소량의 다른 아세탈 기 예를 들어 2-에틸 헥산알 기를 포함한다(예를 들어, US 5,137,954 참조, 이의 전체 내용을 본원에 참고로 인용함). 잔류 에스터 기에 적합한 중량%의 범위는 0 내지 20, 또는 0 내지 17, 또는 0 내지 15, 또는 0 내지 13, 또는 0 내지 11, 또는 0 내지 9, 또는 0 내지 7, 또는 0 내지 5, 또는 0 내지 4, 또는 0 내지 20, 또는 0 내지

17, 또는 0 내지 15, 또는 0 내지 13, 또는 0 내지 11, 또는 0 내지 9, 또는 0 내지 7, 또는 0 내지 5, 또는 0 내지 4, 또는 1 내지 20, 또는 1 내지 17, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 13, 또는 1 내지 11, 또는 1 내지 9, 또는 1 내지 7, 또는 1 내지 5, 또는 1 내지 4, 또는 1 내지 20, 또는 1 내지 17, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 13, 또는 1 내지 11, 또는 1 내지 9, 또는 1 내지 7, 또는 1 내지 5, 또는 1 내지 4, 또는 2 내지 20, 또는 2 내지 17, 또는 2 내지 15, 또는 2 내지 13, 또는 2 내지 11, 또는 2 내지 9, 또는 2 내지 7, 또는 2 내지 5, 또는 2 내지 4, 또는 3 내지 20, 또는 3 내지 17, 또는 3 내지 15, 또는 3 내지 13, 또는 3 내지 11, 또는 3 내지 9, 또는 3 내지 7, 또는 3 내지 5, 또는 3 내지 4, 또는 3 내지 20, 또는 3 내지 17, 또는 3 내지 15, 또는 3 내지 13, 또는 3 내지 11, 또는 3 내지 9, 또는 3 내지 7, 또는 3 내지 5, 또는 3 내지 4, 또는 4 내지 20, 또는 4 내지 17, 또는 4 내지 15, 또는 4 내지 13, 또는 4 내지 11, 또는 4 내지 9, 또는 4 내지 7, 또는 4 내지 5, 또는 6 내지 20, 또는 6 내지 17, 또는 6 내지 15, 또는 6 내지 13, 또는 6 내지 11, 또는 6 내지 9를 포함한다. 잔류 하이드록실 기 측정에서와 같이, 잔류 에스터 기(예컨대, 아세테이트)의 중량%는 펜던트 아세테이트 기를 포함하여 아세테이트 기에 연결된 중합체 골격 내 잔기를 기준으로 한다.

[0034] 본 발명에 사용되는 폴리(비닐 아세탈) 수지는 또한 아세탈 함량이 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상이고, 각각의 경우에 94 중량% 이하일 수 있다. 적합한 범위는 50 내지 94, 또는 50 내지 93, 또는 50 내지 92, 또는 50 내지 91, 또는 50 내지 90, 또는 50 내지 89, 또는 50 내지 88, 또는 50 내지 86, 또는 50 내지 85, 또는 55 내지 94, 또는 55 내지 93, 또는 55 내지 92, 또는 55 내지 91, 또는 55 내지 90, 또는 55 내지 89, 또는 55 내지 88, 또는 55 내지 86, 또는 55 내지 85, 또는 60 내지 94, 또는 60 내지 93, 또는 60 내지 92, 또는 60 내지 91, 또는 60 내지 90, 또는 60 내지 89, 또는 60 내지 88, 또는 60 내지 86, 또는 60 내지 85, 또는 65 내지 94, 또는 65 내지 93, 또는 65 내지 92, 또는 65 내지 91, 또는 65 내지 90, 또는 65 내지 89, 또는 65 내지 88, 또는 65 내지 86, 또는 65 내지 85, 또는 70 내지 94, 또는 70 내지 93, 또는 70 내지 92, 또는 70 내지 91, 또는 70 내지 90, 또는 70 내지 89, 또는 70 내지 88, 또는 70 내지 86, 또는 70 내지 85, 또는 75 내지 94, 또는 75 내지 93, 또는 75 내지 92, 또는 75 내지 91, 또는 75 내지 90, 또는 75 내지 89, 또는 75 내지 88, 또는 75 내지 86, 또는 75 내지 85, 80 내지 94, 또는 80 내지 93, 또는 80 내지 92, 또는 80 내지 91, 또는 80 내지 90, 또는 89 내지 89, 또는 80 내지 88, 또는 80 내지 86, 또는 80 내지 85, 또는 85 내지 94, 또는 85 내지 93, 또는 85 내지 92, 또는 85 내지 91, 또는 85 내지 90, 또는 85 내지 89, 또는 85 내지 88, 또는 85 내지 86, 또는 90 내지 94, 또는 90 내지 93, 또는 90 내지 92를 포함한다.

[0035] OH, 에스터 및 아세탈의 범위의 조합은 특별히 제한되지 않는다. 범위들의 조합 중 일부는 아래 표 1의 확인란에 해당하는 조합이 될 수 있다.

[0036] [표 1]

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

[0037]

[0038]

아세탈 기는 비닐 프로피날 기, 비닐 부티랄 기 등일 수 있으며, 바람직하게는 비닐 부티랄 기이다.

[0039]

고 Mw 층 또는 하나 이상의 스킨 층은 테트라-하이드로푸란 중 코츠(Cotts) 및 쿠아노(Ouano)의 저각 레이저 광 산란(SEC/LALLS) 방법을 사용하여 크기 배제 크로마토그래피로 측정시 160,000 초과, 바람직하게는 165,000 이상, 또는 170,000 이상, 또는 175,000 이상, 또는 180,000 이상, 또는 185,000 이상의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖고, 각각의 경우에 약 250,000 이하일 수 있다. 용어 "분자량"은 중량 평균 분자량(Mw)을 의미한다. 본원에 기재된 분자량을 측정하는 방법은 헥사플루오로이소프로판올을 이동상(0.8 mL/분)으로 사용하는 것을 포함한다. 각각의 샘플은 약 20 mg의 수지를 25 mL 플라스크에 넣어 칭량하고 10 mL의 이동상을 첨가하여 제조된다. 이어서, 플라스크를 중합체가 완전히 용해될 때까지 자동 진탕 장치에 놓는다. 분석은 비스코텍 지피씨맥스(Viscotek GPCmax)(오토샘플러, 펌프 및 탈기 장치 포함), 비스코텍 삼중 검출기 TDA302(RALL/LALLS, 점도계 및 DRI 조합) 및 컬럼 오븐(영국 맬버른 소재 맬버른 인스트루먼츠(Malvern Instruments)로부터 상업적으로 입수가 가능)를 포함하는 3-검출기 시스템을 사용하여 수행된다. 분리는 45℃에서 유지되는 유형 1-MB(1개의 저 범위 및 2개의 고 범위의 분자량)를 포함한 3개의 비스코텍 혼합 베드 컬럼에 의해 수행된다. 완전한 검출기 설정은 93.458의 보고된 분자량, 0.615의 고유 점도 및 0.1875의 미분 굴절률(dn/dc) 값을 갖는 좁은 폴리(메틸 메타크릴레이트) 표준(비스코텍에서 시판됨)을 사용하여 보정된다. 이동상의 굴절률은 1.2649이고 PVB에는 0.189의 dn/dc 값이 사용된다. 비스코텍 옴니세크(Viscotek Omnisec) 4.7.0 소프트웨어(맬버른 인스트루먼츠에서 입수가 가능)가 데이터 계산에 사용된다.

[0040]

고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층은 160,000 이하, 또는 155,000 이하, 또는 150,000 이하, 또는 145,000 이하, 또는 140,000 이하, 또는 135,000 이하, 또는 130,000 이하, 또는 125,000 이하, 또는 120,000 이하, 또는 115,000 이하, 또는 110,000 이하, 또는 105,000 이하, 또는 100,000 이하, 또는 95,000 이하, 또는 90,000 이하, 또는 85,000 이하, 또는 80,000 이하이고, 각각의 경우에 45,000 이상, 또는 50,000 이상의 Mw를 갖는다.

[0041]

고 Tg 층에 사용될 수 있는 저 분자량 폴리(비닐 아세탈) 수지는 동등하거나 더 낮은 압출 압력을 유지하면서

(폴리(비닐 아세탈) 수지의 Tg를 증가시키는) 가소제의 양을 감소시키도록 한다. 사용된 가소제의 양을 낮춤으로써, E'(저장) 모듈러스가 또한 증가될 수 있다. 통상적인 분자량의 폴리(비닐 아세탈) 수지의 Tg를 증가시키기 위한 가소제의 양을 낮추는 것만으로는 수지를 처리하기가 너무 어려워진다. 동등한 가소제 함량에서 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량과 Tg 사이에 반드시 상관 관계가 없을지라도, 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량을 낮추고 가소제의 양을 낮추면 높은 Tg 값을 갖는 열가소성 수지를 적절하게 가공하는 동시에 E' 모듈러스를 증가시킬 수 있다. 따라서, 높은 Tg 적용을 위해 저 분자량(Mw) 폴리(비닐 아세탈) 수지를 사용하는 것이 바람직하다는 것이 밝혀졌다.

[0042]

고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층에 적합한 Mw 범위의 예는 45,000 내지 160,000, 또는 45,000 내지 155,000, 또는 45,000 내지 150,000, 또는 45,000 내지 145,000, 또는 45,000 내지 140,000, 또는 45,000 내지 135,000, 또는 45,000 내지 130,000, 또는 45,000 내지 125,000, 또는 45,000 내지 120,000, 또는 45,000 내지 115,000, 또는 45,000 내지 110,000, 또는 45,000 내지 105,000, 또는 45,000 내지 100,000, 또는 45,000 내지 95,000, 또는 45,000 내지 90,000, 50,000 내지 160,000, 또는 50,000 내지 155,000, 또는 50,000 내지 150,000, 또는 50,000 내지 145,000, 또는 50,000 내지 140,000, 또는 50,000 내지 135,000, 또는 50,000 내지 130,000, 또는 50,000 내지 125,000, 또는 50,000 내지 120,000, 또는 50,000 내지 115,000, 또는 50,000 내지 110,000, 또는 50,000 내지 105,000, 또는 50,000 내지 100,000, 또는 50,000 내지 95,000, 또는 50,000 내지 90,000, 또는 60,000 내지 160,000, 또는 60,000 내지 155,000, 또는 60,000 내지 150,000, 또는 60,000 내지 145,000, 또는 60,000 내지 140,000, 또는 60,000 내지 135,000, 또는 60,000 내지 130,000, 또는 60,000 내지 125,000, 또는 60,000 내지 120,000, 또는 60,000 내지 115,000, 또는 60,000 내지 110,000, 또는 60,000 내지 105,000, 또는 60,000 내지 100,000, 또는 60,000 내지 95,000, 또는 60,000 내지 90,000, 70,000 내지 160,000, 또는 70,000 내지 155,000, 또는 70,000 내지 150,000, 또는 70,000 내지 145,000, 또는 70,000 내지 140,000, 또는 70,000 내지 135,000, 또는 70,000 내지 130,000, 또는 70,000 내지 125,000, 또는 70,000 내지 120,000, 또는 70,000 내지 115,000, 또는 70,000 내지 110,000, 또는 70,000 내지 105,000, 또는 70,000 내지 100,000, 또는 70,000 내지 95,000, 또는 70,000 내지 90,000, 80,000 내지 160,000, 또는 80,000 내지 155,000, 또는 80,000 내지 150,000, 또는 80,000 내지 145,000, 또는 80,000 내지 140,000, 또는 80,000 내지 135,000, 또는 80,000 내지 130,000, 또는 80,000 내지 125,000, 또는 80,000 내지 120,000, 또는 80,000 내지 115,000, 또는 80,000 내지 110,000, 또는 80,000 내지 105,000, 또는 80,000 내지 100,000, 또는 80,000 내지 95,000, 또는 80,000 내지 90,000, 90,000 내지 160,000, 또는 90,000 내지 155,000, 또는 90,000 내지 150,000, 또는 90,000 내지 145,000, 또는 90,000 내지 140,000, 또는 90,000 내지 135,000, 또는 90,000 내지 130,000, 또는 90,000 내지 125,000, 또는 90,000 내지 120,000, 또는 90,000 내지 115,000, 또는 90,000 내지 110,000, 또는 90,000 내지 105,000, 또는 90,000 내지 100,000, 또는 100,000 내지 160,000, 또는 100,000 내지 155,000, 또는 100,000 내지 150,000, 또는 100,000 내지 145,000, 또는 100,000 내지 140,000, 또는 100,000 내지 135,000, 또는 105,000 내지 160,000, 또는 105,000 내지 155,000, 또는 105,000 내지 150,000, 또는 105,000 내지 140,000, 또는 105,000 내지 135,000, 또는 105,000 내지 130,000, 1 10,000 내지 160,000, 또는 1 10,000 내지 155,000, 또는 1 10,000 내지 150,000, 또는 1 10,000 내지 145,000, 또는 1 10,000 내지 140,000, 또는 1 10,000 내지 135,000, 또는 1 10,000 내지 130,000을 포함한다.

[0043]

고 Mw 층 및 고 Tg 층의 조성물은 주로 폴리(비닐 아세탈) 유형의 수지이다. 이와 관련하여, 고 Mw 층 및 고 Tg 층, 및 임의적으로 임의의 하나 이상의 추가 층의 조성물은 폴리(비닐 아세탈)을 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상의 양으로 함유하고, 각각의 경우에 98 중량% 이하를 함유한다. 각각의 경우, 폴리(비닐 아세탈) 수지는 바람직하게는 폴리비닐 부티랄("PVB") 수지이다.

[0044]

고 Mw 층 및 고 Tg 층, 및 임의적으로 하나 이상의 추가 층의 조성물은 또한 하나 이상의 가소제를 함유한다. 가소제는 중합체 쇄 사이에 스스로를 매립하고 이들을 서로 이격시켜("자유 체적"을 증가시켜) 중합체 수지의 유리 전이 온도(Tg)를 현저하게 낮추어(전형적으로 0.5 내지 4°C/phr) 상기 물질을 연질화시키고 더 유동적이게 함으로써 작용한다. 이와 관련하여, 중간층 내 가소제의 양은 유리 전이 온도 값에 영향을 미치도록 조정될 수 있다. 유리 전이 온도는 중간층의 유리 상태에서 탄성 상태로의 전이를 나타내는 온도이다. 일반적으로, 가소제 함량이 높을수록 Tg는 낮아진다. 통상적인 종래 사용된 다층 중간층은 일반적으로 음향(acoustic)(소음 감소) 중간층의 경우 약 0°C로부터 허리케인, 구조물 및 항공기 중간층 적용례의 경우 46°C까지의 Tg 범위를 가지며, Tg 범위의 상단부에서는 가공이 어렵다. 중간층의 유리 전이 온도는 또한 중간층의 강성과 관련이 있다: 즉, 유리 전이 온도가 높을수록 중간층은 더 강성으로 된다. 일반적으로, 유리 전이 온도가 30°C 이상인 중간층은 적

충된 유리 강도 및 비틀림 강성을 증가시킨다. 반면에, 보다 연성인 중간층(일반적으로 30℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중간층을 특징으로 함)은 소음 감쇄 효과(즉, 음향 특성)에 기여한다.

[0045] 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층은 바람직하게는 46℃ 이상, 또는 적어도 46.5℃ 이상, 또는 47℃ 이상, 또는 50℃ 이상, 또는 51℃ 이상, 또는 52℃ 이상, 또는 53℃ 이상, 또는 54℃ 이상, 또는 55℃ 이상, 또는 56℃ 이상, 또는 57℃ 이상, 또는 58℃ 이상, 또는 59℃ 이상, 또는 60℃ 이상의 Tg를 갖는다. 상한은 특별히 제한되지 않는다. 이는 80℃ 이하, 75℃ 이하, 또는 70℃ 이하, 또는 65℃ 이하일 수 있다. 적합한 범위는 46℃ 내지 80℃, 또는 46℃ 내지 78℃, 또는 46℃ 내지 75℃, 또는 46℃ 내지 73℃, 또는 46℃ 내지 70℃, 또는 46℃ 내지 68℃, 또는 46℃ 내지 65℃, 또는 46℃ 내지 63℃, 또는 46.5℃ 내지 80℃, 또는 46.5℃ 내지 78℃, 또는 46.5℃ 내지 75℃, 또는 46.5℃-73℃, 또는 46.5℃ 내지 70℃, 또는 46.5℃ 내지 68℃, 또는 46.5℃ 내지 65℃, 또는 46.5℃ 내지 63℃, 또는 47℃ 내지 80℃, 또는 47℃ 내지 78℃, 또는 47℃ 내지 75℃, 또는 47℃ 내지 73℃, 또는 47℃ 내지 70℃, 또는 47℃ 내지 68℃, 또는 47℃ 내지 65℃, 또는 47℃ 내지 63℃, 또는 50℃ 내지 80℃, 또는 50℃ 내지 78℃, 또는 50℃ 내지 75℃, 또는 50℃ 내지 73℃, 또는 50℃ 내지 70℃, 또는 50℃ 내지 68℃, 또는 50℃ 내지 65℃, 또는 50℃ 내지 63℃, 51℃ 내지 80℃, 또는 51℃ 내지 78℃, 또는 51℃ 내지 75℃, 또는 51℃ 내지 73℃, 또는 51℃ 내지 70℃, 또는 51℃ 내지 68℃, 또는 51℃ 내지 65℃, 또는 51℃ 내지 63℃, 53℃ 내지 80℃, 또는 53℃ 내지 78℃, 또는 53℃ 내지 75℃, 또는 53℃ 내지 73℃, 또는 53℃ 내지 70℃, 또는 53℃ 내지 68℃, 또는 53℃ 내지 65℃, 또는 53℃ 내지 63℃, 55℃ 내지 80℃, 또는 55℃ 내지 78qC, 또는 55℃ 내지 75℃, 또는 55℃ 내지 73℃, 또는 55℃ 내지 70℃, 또는 55℃ 내지 68℃, 또는 55℃ 내지 65℃, 또는 55℃ 내지 63℃, 또는 57℃ 내지 80℃, 또는 57℃ 내지 78℃, 또는 57℃ 내지 75℃, 또는 57℃ 내지 73℃, 또는 57℃ 내지 70℃, 또는 57℃ 내지 68℃, 또는 57℃ 내지 65℃, 또는 57℃ 내지 63℃를 포함한다.

[0046] 유리 전이 온도는 다음 절차를 사용하여 레오메트릭(rheometric) 동적 분석에 의해 결정된다. 폴리(비닐 아세탈) 시트는 직경 25 mm의 샘플 디스크로 성형된다. 폴리(비닐 아세탈) 샘플 디스크는 레오메트릭 다이내믹 스펙트로미터(Rheometrics Dynamic Spectrometer) II의 2개의 25 mm 직경 평행판 시험 장치 사이에 놓인다. 폴리(비닐 아세탈) 샘플 디스크는 폴리(비닐 아세탈) 샘플의 온도가 2℃/분의 속도로 -20℃에서 70℃로 증가함에 따라 1 헤르츠의 진동 주파수에서 진단 모드로 시험된다. 온도에 따라 달라지는 tan 델타(감쇄)의 최대 값의 위치는 Tg를 결정하는 데 사용된다. 경험에 의하면, 이 방법은 +/-1℃ 내에서 재현가능하다.

[0047] 본원에 사용된 가소제 또는 중간층 내 임의의 다른 성분의 양은 중량 백분율 기준으로 수지 100 부당 부(phr)로서 측정될 수 있다. 예를 들어, 30 g의 가소제가 100 g의 중합체 수지에 첨가되는 경우, 생성된 가소화된 중합체의 가소제 함량은 30 phr이 된다. 본원에 사용된 중간층의 가소제 함량이 주어지는 경우, 가소제 함량은 중간층을 제조하기 위해 사용된 용융물 내 가소제의 phr을 기준으로 결정된다.

[0048] 고 Mw 층 또는 임의의 하나 이상의 스킨 층은 15 이상, 또는 17 이상, 또는 20 이상, 또는 23 이상, 또는 25 이상, 또는 27 이상, 또는 30 이상, 또는 32 이상, 또는 35 phr 이상의 가소제 및 80 이하, 또는 70 이하, 또는 60 이하, 또는 50 이하, 또는 45 이하, 또는 40 이하, 또는 35 이하, 또는 30 phr 이하의 가소제를 함유할 수 있다. 고 Mw 층 또는 임의의 하나 이상의 스킨 층 내 가소제의 적합한 phr 범위는 15 내지 80, 또는 15 내지 70, 또는 15 내지 60, 또는 15 내지 50, 또는 15 내지 45, 또는 15 내지 40, 또는 15 내지 35, 또는 15 내지 30, 20 내지 80, 또는 20 내지 70, 또는 20 내지 60, 또는 20 내지 50, 또는 20 내지 45, 또는 20 내지 40, 또는 20 내지 35, 또는 20 내지 30, 25 내지 80, 또는 25 내지 70, 또는 25 내지 60, 또는 25 내지 50, 또는 25 내지 45, 또는 25 내지 40, 또는 25 내지 35, 또는 25 내지 30, 30 내지 80, 또는 30 내지 70, 또는 30 내지 60, 또는 30 내지 50, 또는 30 내지 45, 또는 30 내지 40, 또는 30 내지 35, 또는 35 내지 30, 35 내지 80, 또는 35 내지 70, 또는 35 내지 60, 또는 35 내지 50, 또는 35 내지 45, 또는 35 내지 40 phr의 가소제를 포함한다.

[0049] 고 Mw 층의 Tg는 특별히 제한되지 않는다. 필요에 따라, 고 Tg 층 중 적어도 하나의 Tg보다 낮을 수도 있고, 임의적으로 50℃보다 낮거나, 또는 46℃보다 낮을 수도 있다. 고 Mw 층 또는 스킨 층의 임의적으로 더 낮은 Tg는 보다 높은 유리/중간층 접착 또는 충격 에너지를 흡수하는 우수한 능력에 기여할 수 있다. 임의적으로, 하나 이상의 또는 모든 고 Mw 층 또는 하나 이상의 또는 모든 스킨 층의 Tg는 55℃ 이하, 또는 52℃ 이하, 또는 49℃ 이하, 또는 48℃ 이하, 또는 47℃ 이하, 또는 46℃ 이하, 또는 46℃ 미만, 또는 45℃ 이하, 또는 44℃ 이하, 또는 43℃ 이하, 또는 42℃ 이하, 또는 41℃ 이하, 또는 40℃ 이하, 또는 39℃ 이하, 또는 38℃ 이하, 또는 37℃ 이하, 또는 36℃ 이하, 또는 37℃ 이하, 또는 36℃ 이하, 또는 35℃ 이하, 또는 34℃ 이하, 또는 33℃ 이하, 또는 32℃ 이하, 또는 31℃ 이하, 또는 30℃ 이하이고, 각각의 경우에 25℃ 이상이다.

- [0050] 고 Mw 층 또는 하나 이상의 스킨 층의 Tg는, 필요에 따라, 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층보다 적어도 1℃ 이상, 또는 2℃ 이상, 또는 3℃ 이상, 또는 4℃ 이상, 또는 5℃ 이상, 또는 6℃ 이상, 또는 7℃ 이상, 또는 8℃ 이상, 또는 9℃ 이상, 또는 10℃ 이상, 또는 11℃ 이상, 또는 12℃ 이상, 또는 13℃ 이상, 또는 14℃ 이상, 또는 15℃ 이상, 또는 16℃ 이상, 또는 17℃ 이상, 또는 18℃ 이상 낮다.
- [0051] 고 Tg 층 또는 임의의 하나 이상의 코어 층은 5 이상, 또는 8 이상, 또는 10 이상, 또는 13 이상, 또는 15 이상, 또는 17 이상, 또는 20 이상을 함유하고, 28 이하, 또는 25 이하, 또는 23 이하, 또는 20 이하, 또는 18 이하, 또는 17 이하, 또는 15 이하, 또는 13 이하, 또는 10 이하, 또는 9 이하, 또는 8 이하, 또는 7 이하의 ppm의 폴리(비닐 아세탈) 수지를 함유할 수 있다. 층 내 적합한 가소제의 phr 범위는 5 내지 28, 또는 5 내지 25, 또는 5 내지 23, 또는 5 내지 20, 또는 5 내지 20 미만, 또는 5 내지 19, 또는 5 내지 18, 또는 5 내지 17, 또는 5 내지 15, 또는 5 내지 13, 또는 5 내지 10, 또는 5 내지 9, 또는 5 내지 8, 또는 5 내지 7, 8 내지 28, 또는 8 내지 25, 또는 8 내지 23, 또는 8 내지 20, 또는 8 내지 미만 20, 또는 8 내지 19, 또는 8 내지 18, 또는 8 내지 17, 또는 8 내지 15, 또는 8 내지 13, 또는 8 내지 10, 또는 10 내지 28, 또는 10 내지 25, 또는 10 내지 23, 또는 10 내지 20, 또는 10 내지 미만 20, 또는 10 내지 19, 또는 10 내지 18, 또는 10 내지 17, 또는 10 내지 15, 또는 10 내지 13, 또는 13 내지 28, 또는 13 내지 25, 또는 13 내지 23, 또는 13 내지 20, 또는 13 내지 20 미만, 또는 13 내지 19, 또는 13 내지 18, 또는 13 내지 17, 또는 13 내지 15, 또는 15 내지 28, 또는 15 내지 25, 또는 15 내지 23, 또는 15 내지 20, 또는 15 내지 20 미만, 또는 15 내지 19, 또는 15 내지 18, 또는 15 내지 17, 또는 17 내지 28, 또는 17 내지 25, 또는 17 내지 23, 또는 17 내지 20, 또는 17 내지 미만 20, 또는 17 내지 19, 또는 17 내지 18, 20 내지 28, 또는 20 내지 25, 또는 20 내지 23, 또는 23 내지 28, 또는 23 내지 25을 포함한다.
- [0052] 바람직하게는, 고 Tg 층(또는 하나 이상의 코어 층)은 고 Mw 층(또는 하나 이상의 스킨 층)보다 적은 가소제를 갖는다. 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층에 존재하는 가소제의 양의 감소는 Tg의 증가에 기여하고, 고 Mw 층 또는 스킨 층(고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층에 대해) 내 더 많은 양의 가소제는 유리에 대한 증가된 접착력을 돕기 때문에, 하나 이상의 고 Mw 층 또는 스킨 층에 존재하는 가소제의 양보다 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층에서 보다 적은 가소제를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층은 고 Mw 층 또는 하나 이상의 스킨 층에 존재하는 것보다 2 이상, 또는 4 이상, 또는 5 이상, 또는 7 이상, 또는 9 이상, 또는 10 이상, 또는 11 이상, 또는 12 이상, 또는 15 이상, 또는 17 이상, 또는 19 이상, 또는 20 phr 이상 더 적은 양의 가소제를 갖는다.
- [0053] 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층에서의 가소제의 양의 조절은 저 분자량(Mw)을 갖는 폴리(비닐 아세탈) 중합체의 사용에 의해 가능하게 되고, 가소제의 감소된 양은 보다 높은 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층을 제조하도록 하는 반면, 저 분자량 폴리(비닐 아세탈) 수지는 또한 고 Tg 층 또는 코어 층을 수용 가능한 속도로 제조할 수 있도록 한다. Tg의 증가는 또한 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층의 E' 모듈러스를 향상시키고, 따라서 전체 다층 중간층의 E' 모듈러스도 개선시킨다. 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층에서의 분자량의 선택과 가소제의 양 사이의 조절은 다양한 특성을 활용할 수 있게 하고 대형 가공 및 적용 창을 사용할 수 있게 한다. 예를 들어, 특정 적용례가 상한의 Tg를 필요로 하지 않는 경우, 본 발명은 가소제의 양을 증가시켜 중합체의 유동성을 더욱 향상시키고, 압출기의 출력(용량)을 증가시키면서 46℃ 이상의 조성물 Tg를 유지시킨다. 대안적으로, 유동성의 증가에 따라, 압출기의 용량 또는 출력은 압출 온도를 감소시키면서 일정하게 유지될 수 있고, 이에 따라 에너지 비용을 절감할 수 있다. 압출 온도는 다이 헤드 입구에서의 중합체의 온도이다. 이들 목적 중 어느 것도 중요하지 않고 중간층의 Tg를 최대로 하는 것이 바람직한 경우, 전술한 바와 같이, 가소제의 양은 상기 범위의 하한까지 감소시킬 수 있고, 저 분자량 중합체의 사용으로 가능해지는 한편, 압출 온도가 240℃ 이하, 또는 심지어 235℃ 이하, 또는 심지어 230℃ 이하인 경우에서 합리적인 중합체 유동성을 유지한다. 압출 온도를 240℃ 이하로 유지함으로써, 바람직하지 못한 분해 부산물의 형성이 최소화된다.
- [0054] 임의의 층에 사용되는 가소제의 유형은 특별히 제한되지 않는다. 가소제는 탄화수소 단편이 30개 이하, 또는 25개 이하, 또는 20개 이하, 또는 15개 이하, 또는 12개 이하, 또는 10개 이하의 탄소수를 갖고, 각각의 경우에 6개 이상의 탄소수를 갖는 화합물일 수 있다. 이러한 중간층에 사용하기에 적합한 통상적인 가소제는 특히 다염기성 산 또는 다가 알코올의 에스터를 포함한다. 적합한 가소제는 예를 들어 트라이에틸렌 글리콜 다이-(2-에틸헥사노에이트)("3GEH"), 트라이에틸렌 글리콜 다이-(2-에틸부티레이트), 트라이에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 다이헥실 아디페이트, 다이옥틸 아디페이트, 헥실 사이클로헥실 아디페이트, 다이이소노닐 아디페이트, 헵틸노닐 아디페이트, 다이부틸 세바케이트, 부틸 리시놀리에이트, 캐스터 오일, 다이부톡시 에틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이부틸 프탈레이트, 트라이옥틸

포스페이트, 코코넛 오일 지방산의 트라이에틸 글리콜 에스터, 폴리에틸렌 옥사이드 로진 유도체의 페닐 에터, 오일 개질된 세바스산 알키드 수지, 트라이크레실 포스페이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 가소제는 3GEH이다.

[0055] 고 굴절률 가소제는 단독으로 또는 다른 가소제와 함께 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 고 굴절률 가소제의 예는 특히 다염기성 산 또는 다가 알코올의 에스터, 폴리아디페이트, 에폭사이드, 프탈레이트, 테레프탈레이트, 벤조에이트, 톨루에이트, 펠리테이트 및 기타 특수 가소제를 포함하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 고 굴절률 가소제의 예는 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 2-에틸헥실 벤조에이트, 다이에틸렌 글리콜 벤조에이트, 프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올 다이벤조에이트, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜탄다이올 벤조에이트 이소부티레이트, 1,3-부탄다이올 다이벤조에이트, 다이에틸렌 글리콜 다이-*o*-톨루에이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이-*o*-톨루에이트, 다이프로필렌 글리콜 다이-*o*-톨루에이트, 1,2-옥틸 다이벤조에이트, 트라이-2-에틸헥실 트라이멜리테이트, 다이-2-에틸헥실 테레프탈레이트, 비스-페놀 A 비스(2-에틸헥사노에이트), 에톡실화 노닐페놀 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되지 않는다. 보다 바람직한 고 굴절률 가소제의 예는 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트 및 트라이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트이다.

[0056] 가소제의 사용에 추가하여, 다양한 접착 조절제("ACA")가 폴리(비닐 아세탈) 수지와 함께 고 Mw 층 및 고 Tg 층, 및 임의적으로 임의의 하나 이상의 추가적인 층에 사용될 수 있다. 다층 층간층 제형 내 ACA는 유리 적층체의 충격에 대한 에너지 흡수를 제공하기 위해 유리에 대한 중간층을 접착을 조절한다. 본 발명의 중간층의 다양한 실시양태에서, 중간층은 수지 100 부당 약 0.003 내지 약 0.15 부의 ACA; 수지 100 부당 약 0.01 내지 약 0.10 부의 ACA; 및 수지 100 부당 약 0.01 내지 약 0.04 부의 ACA를 포함할 수 있다. 이러한 ACA는 US 5,728,472(이의 전체 내용을 본원에 참고로 인용함)에 개시된 ACA, 잔류 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 마그네슘 비스(2-에틸 부티레이트) 및/또는 마그네슘 비스(2-에틸헥사노에이트)를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 또한, 중간층의 차단 수준을 감소시키기 위해 항-블록킹제를 본 발명의 조성물에 첨가할 수도 있다. 항-블록킹제는 당업계에 공지되어 있으며, 중간층의 특성에 악영향을 미치지 않는 임의의 항-블록킹제가 사용될 수 있다. 중간층의 광학적 성질 또는 중간층의 유리에 대한 집착성에 영향을 주지 않으면서 다층 중간층에서와 같이 성공적으로 사용될 수 있는 특히 바람직한 항-블록킹제는 지방산 아미드이다(예를 들어, US 6,825,255 참조, 이의 전체 내용을 본원에 참고로 인용함).

[0058] 다른 첨가제가 조성물에 혼입되어 최종 생성물에서의 그의 성능을 향상시키고 중간층에 소정의 추가 특성을 부여할 수 있다. 이러한 첨가제는, 당업자에게 공지된 다른 첨가제들 중에서도, 염료, 안료, 안정화제(예컨대, 자외선 안정화제), 항산화제, 난연제, IR 흡수제 또는 차단제(예컨대, 인듐 주석 산화물, 안티몬 주석 산화물, 6산화 란탄(LaB6) 및 세슘 텅스텐 산화물), 가공 보조제, 유동 강화 첨가제, 윤활제, 충격 개질제, 핵형성제, 열 안정화제, UV 흡수제, UV 안정화제, 분산제, 계면활성제, 킬레이트화제, 커플링제, 접착제, 프라이머, 강화 첨가제 및 충전제를 포함하나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 다층 중간층 구조 내 고 Tg 중간층에서 사용되는 고 Tg 층 또는 코어 층 또는 중간층 시트는 190℃에서 2.16 kg의 하중하에서 측정시 0.65 g/10분의 용융 흐름 지수("MFI")를 갖는다. 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량 및 가소제의 양은 190℃에서 2.16 kg의 하중하에서 측정시 0.65 g/10분 이상의 MFI를 제공하도록 조절될 수 있다. 이러한 MFI 수준에서, 고 Tg 층간층 조성물/용융 열가소성 수지는 압출 중 상업적으로 허용되는 출력 내에서 합리적으로 유동 가능하다. 저 분자량의 수지를 갖는 조성물의 높은 MFI는 개선된 강성 및 Tg를 갖는 시트를 제공하면서 더 넓은 가공 창을 제공한다. MFI는 바람직하게는 0.65 이상, 또는 0.70 이상, 또는 0.80 이상, 또는 0.90 이상, 또는 1 이상, 또는 1.1 이상, 또는 1.2 이상, 또는 1.4 이상, 또는 1.5 이상, 또는 1.8 이상, 또는 2 이상, 또는 3 이상, 또는 5 이상, 또는 7 이상, 또는 10 이상일 수 있고, 각각 g/10분으로 표시된다. 기계적 강도 유지와 같은 실질적인 고려 사항에 대해 특별한 상한은 없지만, MFI는 40 이하, 또는 30 이하, 또는 25 g/10분 이하이어야 한다. MFI가 너무 낮으면 상업적으로 유용한 속도에서의 가공성은 너무 어려워진다. MFI가 너무 높으면, 시트의 기계적 성질이 악화될 수 있다. 적절한 범위는 0.65 내지 40, 또는 0.65 내지 30, 또는 0.65 내지 25, 또는 0.7 내지 40, 또는 0.7 내지 30, 또는 0.7 내지 25, 또는 0.8 내지 40, 또는 0.8 내지 30, 또는 0.8 내지 25, 또는 0.9 내지 40, 또는 0.9 내지 30, 또는 0.9 내지 25, 또는 1 내지 40, 또는 1 내지 30, 또는 1 내지 25, 또는 1 .1 내지 40, 또는 1.1 내지 30, 또는 1.1 내지 25, 또는 1.2 내지 40, 또는 1.2 내지 30, 또는 1.2 내지 25, 또는 1.4 내지 40, 또는 1.4 내지 30, 또는 1.4 내지 25, 또는 1.5 내지 40, 또는 1.5 내지 30, 또는 1.5 내지 25, 또는 1.8 내지 40, 또는 1.8 내지 30, 또는 1.8 내지 25, 또는 2 내지 40, 또는 2 내지

30, 또는 2 내지 25, 또는 3 내지 40, 또는 3 내지 30, 또는 3 내지 25, 또는 5 내지 40, 또는 5 내지 30, 또는 5 내지 25, 또는 7 내지 40, 또는 7 내지 30, 또는 7 내지 25, 또는 10 내지 40, 또는 10 내지 30, 또는 10 내지 25를 포함한다. MFI는 ASTM D1238-13, 절차 A에 따라 결정된다.

[0060] 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층의 열가소성 조성물은 120 센티포이즈("cps") 이하의 용액 점도를 가질 수 있다. 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량 및 가소제의 양은 125 cps 이하의 고 Tg 열가소성 조성물(수지 및 가소제를 포함함)의 용액 점도를 제공하도록 조정될 수 있다. 본원에서 사용되는 용액 점도는, 시트 샘플을 도가니에 밤새 두어 건조시키고; 시트 샘플 중량을 다음 식: 시트 중량 = $3.195(100 + \text{phr})/100$ 에 따라 결정하고; 39.57 g의 메탄올이 용해된 메탄올을 갖는 4 온스의 병에 시트를 위치시키고; 병을 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 항온 수조에 1 시간 동안 1.5시간을 초과하지 않도록 놓고; 점도계(예컨대, 캐논(Cannon) 번호 400)을 수조에 5분간 두어 평형을 이루게 하고; 피펫으로 10 ml의 용액을 점도계로 옮기고; 점도계 표시 사이의 용액 유동 시간을 맞추고; 이어서 상기 시간(초)에 점도계 계수를 곱하여 점도(cps)(캐논 번호 400의 경우 1.038)를 결정하여 측정된다. 고 Tg 조성물 또는 하나 이상의 코어 층 및 열가소성 조성물의 적합한 용액 점도는 cps 단위로 125 이하, 120 이하, 또는 110 이하, 또는 100 이하, 또는 90 이하, 또는 85 이하, 또는 80 이하, 또는 70 이하, 또는 65 이하, 또는 60 이하, 또는 55 이하, 또는 50 이하, 또는 45 이하, 또는 40 이하, 또는 35 이하, 또는 30 이하이다. 추가적으로 또는 대안적으로, 용액 점도는 5 cps 이상, 또는 10 cps 이상이다. 적절한 용액 점도의 범위는 cps 단위로 5 내지 125, 또는 10 내지 125, 또는 5 내지 120, 또는 10 내지 120, 또는 5 내지 110, 또는 10 내지 110, 또는 5 내지 100, 또는 10 내지 10, 또는 5 내지 95, 또는 10 내지 95, 또는 5 내지 90, 또는 10 내지 90, 또는 5 내지 85, 또는 10 내지 85, 또는 5 내지 80, 또는 10 내지 80, 또는 5 내지 70, 또는 10 내지 70, 또는 5 내지 65, 또는 10 내지 65, 또는 5 내지 60, 또는 10 내지 60, 또는 5 내지 55, 또는 10 내지 55, 또는 5 내지 50, 또는 10 내지 50, 또는 5 내지 45, 또는 10 내지 45, 또는 5 내지 40, 또는 10 내지 40, 또는 5 내지 35, 또는 10 내지 35, 또는 5 내지 30, 또는 10 내지 30을 포함한다.

[0061] 향-블록킹제, 착색제 및 UV 억제제(액체, 분말 또는 펠렛 형태)와 같은 공-첨가제가 종종 사용되며, 압출기 장치에 도달하기 전에 열가소성 수지 또는 가소제와 혼합되거나 또는 압출기 장치 내에서 열가소성 수지와 조합될 수 있다. 이들 첨가제는 열가소성 조성물에 통합되고, 생성되는 다층 중간층을 확장시켜 다층 중간층의 특정 성질 및 다층 유리 패널 제품(또는 광기전력 모듈)에서의 성능을 향상시킨다.

[0062] 다층 중간층은 중간층을 제조하는 분야의 당업자에게 공지된 임의의 적합한 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 다층 중간층은 딥 코팅, 용액 캐스팅, 압축 성형, 사출 성형, 용융 압출, 용융 블로잉 또는 당업자에게 공지된 중간층의 생성 및 제조를 위한 임의의 다른 절차를 통해 형성될 수 있다.

[0063] 압출 공정의 일부 실시양태에서, 공-압출 공정이 이용될 수 있다. 공-압출은 여러 층의 중합체 물질을 동시에 압출하는 과정이다. 일반적으로, 이러한 유형의 압출은 2개 이상의 압출기를 이용하여 공-압출 다이를 통해 원하는 최종 형태로 상이한 점도 또는 다른 특성들의 상이한 열가소성 용융물의 일정한 부피 처리량을 용융 및 전달한다. 공-압출 공정에서 압출 다이를 떠나는 다수의 중합체 층의 두께는 일반적으로 압출 다이를 통한 용융물의 상대 속도 및 각각의 용융된 열가소성 수지 물질을 가공하는 개별 압출기의 크기에 의해 조절될 수 있다.

[0064] 고 Mw 층과 고 Tg 층은 서로 직접적으로 접촉하거나 또는 다른 층을 통해 서로 인접하여 간접적으로 배치될 수 있다. 바람직하게는, 고 Mw 층들 중 적어도 하나 및 고 Tg 층들 중 적어도 하나는 서로 직접적으로 접촉한다. 고 Mw 층과 고 Tg 층은 바람직하게는 서로 직접적으로 접합된다. 상기 접합은 바람직하게는 층들이 서로에 대하여 놓여지고 다층 중간층이 모든 층의 Tg 이상으로 가열되는 경우에 일어나는 열 접합이다. 이것은 서로에 대해 냉각 층들을 놓거나 층들을 공-압출하여 발생할 수 있다.

[0065] 전술한 바와 같이, 본 발명의 다층 중간층의 두께는 더 높은 E' 모듈러스를 얻기 위해 증가될 필요가 없다. 따라서, 다층 중간층 내 각각의 중간층 시트의 두께 또는 게이지는 약 5 밀 이상, 또는 10 밀 이상, 또는 15 밀 이상일 수 있으며, 원하는 만큼 두꺼울 수 있다. 시트는 원하는 적용례에 따라 90 밀 또는 120 밀 또는 그 이상 두꺼울 수 있다. 상기 범위의 예는 약 5 밀 내지 120 밀(0.12 mm 내지 3.03 mm), 또는 15 밀 내지 90 밀(약 0.38 mm 내지 약 2.286 mm) 또는 약 30 밀 내지 약 60 밀(약 0.762 내지 1.52 mm), 또는 약 15 밀 내지 약 35 밀(약 0.375 내지 약 0.89 mm)를 포함한다. 다층 중간층 구조의 두께 또는 게이지는 몇 개의 시트가 적층되거나 공-압출되는지에 의존하며, 특히 제한되지는 않지만, 일반적으로 특정 적용례에 대한 필요에 따라 30 밀 초과, 또는 60 밀(1.52 mm) 초과일 것이다.

[0066] 본 발명의 다층 중간층은 또한 통상의 간헐적인 응력을 겪거나, 보행 또는 주행 등과 같은 요인에 의하거나, 또는 35°C 를 초과할 수 있는 온도 조건하에서 하중을 견디는 옥외 적용례와 같은 더 높은 온도에서 양호한 모듈러

스를 유지할 것을 요구하는 적용례에 사용될 수 있다. 본 발명의 다층 중간층이 적합한 적용례의 예는 옥외 계단, 옥외 플랫폼, 포장 또는 보도 스카이라이트, 밸러스트레이드(ballustrade), 커튼 월, 마루 및 기타 요구되는 구조적 적용례를 포함한다.

[0067] 다층 중간층은 다층 패널에 통합될 수 있다. 본원에 사용된 다층 패널은 유리, 아크릴 또는 폴리카보네이트와 같은 단일 기재를 그 위에 배치된 다층 중간층 시트 및 가장 일반적으로는 다층 중간층 위에 추가로 배치된 얇은 중합체 필름과 함께 포함할 수 있다. 다층 중간층 시트와 중합체 필름의 조합은 일반적으로 당해 기술 분야에서 이중층(bilayer)이라고 지칭된다. 이중층 구조를 갖는 전형적인 다층 패널은 (유리)/(다층 중간층)/(중합체 필름)이며, 여기서 다층 중간층은 상기 언급된 바와 같이 2개 이상의 중간층을 포함할 수 있다. 중합체 필름은 일반적으로 다층 중간층 단독으로 획득되는 것보다 우수한 광학 특성을 제공하고 성능 강화 층으로서 기능하는 부드럽고 얇은 단단한 기재를 제공한다. 중합체 필름은 그 자체로 필요한 침투 저항성 및 유리 보유 특성을 제공하지 않고 오히려 적외선 흡수 특성과 같은 성능 개선을 제공한다는 점에서 본원에 사용된 다층 중간층과 상이하다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)("PET")는 가장 일반적으로 사용되는 중합체 필름이다. 일반적으로, 본원에 사용된 중합체 필름은 약 0.001 내지 0.2 mm 두께와 같은 다층 중간층보다 더 얇다.

[0068] 또한, 다층 패널은 태양 전지 패널로서 당업계에 일반적으로 알려진 것일 수 있으며, 이 패널은 광기전력 셀을 더 포함하며, 이 용어는 다층 중간층(들)에 의해 캡슐화된 것으로 당업자에 의해 이해된다. 이러한 경우에, 중간층은 종종 (유리)/(다층 중간층)/(광기전력 셀)/(다층 중간층)/(유리 또는 중합체 필름)과 같은 구조물로 광기전력 셀 위에 적층된다.

[0069] 본 발명의 중간층은 2개의 기재, 바람직하게는 한 쌍의 유리 중간층 및 상기 2개의 기재 사이에 배치된 중간층을 포함하는 다층 패널에서 가장 일반적으로 이용될 것이다. 이러한 구조의 예는 (유리)/(다층 중간층)/(유리)일 것이며, 여기서 다층 중간층은 상기한 바와 같은 다층화된 중간층을 포함할 수 있다. 또한, 다층 패널은 (유리)/(다층 중간층)/중합체 필름/(유리)와 같은 중합체 필름을 함유할 수 있다. 당업자는 전술한 것 이외의 다수의 구조물이 본 발명의 중간층으로 제조될 수 있다는 것을 쉽게 인식 할 수 있기 때문에, 이러한 다층 패널의 예는 결코 제한적임을 의미하는 것이 아니다.

[0070] 이러한 유리 패널 구조는 도 1에 추가로 도시되어 있다. 유리 패널(1)은 한 쌍의 유리 기재(2), 및 제1 고 Mw 층(4), 고 Tg 층(5) 및 제2 고 Mw 층(6)을 함유하는 다층 중간층(3)을 포함한다. 유리 패널은 또한 다층 중간층(3) 및 중합체 필름(8)으로 구성된 이중층 구조(7)를 함유한다. 이 경우 다층 중간층(3)은 2개의 고 Mw 층들 사이에 배치된 고 Tg 층을 함유한다. 고 Tg 층(5)의 제1 면은 제1 고 Mw 층(4)의 측면과 직접 접촉하고, 고 Tg 층(5)의 제2 면 역시 제2 고 Mw 층(6)의 측면과 직접 접촉한다.

[0071] 전형적인 유리 적층 공정은 (1) 두 기재(예컨대, 유리)와 중간층의 어셈블리를 형성하는 단계; (2) 상기 어셈블리를 짧은 시간 동안 IR 복사 또는 대류 수단을 통해 가열하는 단계; (3) 상기 어셈블리를 제1 탈기구를 위한 가압 닢 물에 통과시키는 단계; (4) 상기 어셈블리를 약 50℃ 내지 약 120℃로 두 번째로 가열하여 상기 중간층의 가장자리를 밀봉하기에 충분한 임시 접착력을 부여하는 단계; (5) 상기 중간층의 가장자리를 추가로 밀봉하기 위해 상기 어셈블리를 제2 압력 닢 물에 통과시키고 추가로 처리하는 단계; 및 (6) 상기 어셈블리를 135℃ 내지 150℃의 온도 및 150 psig 내지 200 psig의 압력에서 약 30 내지 90분 동안 오토클레이빙 처리하는 단계를 포함한다.

[0072] 당업계에 공지되고 상업적으로 실시되는 중간층-유리 계면의 탈기(단계 2 내지 5)에 사용하기 위한 다른 수단은 공기를 제거하기 위해 진공을 이용하는 진공 백 및 진공 링 공정을 포함한다.

[0073] 대안적인 적층 공정은 먼저 어셈블리를 탈기한 다음 충분히 높은 온도 및 진공 상태에서 적층체를 완성하는 진공 라미네이터의 사용을 포함한다.

[0074] 고 Tg 중간층 시트는 중간층 시트를 제조하는 분야의 당업자에게 공지된 임의의 적합한 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 고 Tg 중간층 시트는 닢 코팅, 용액 캐스팅, 압축 성형, 사출 성형, 용융 압출, 용융 블로잉 또는 당업자에게 공지된 중간층의 생성 및 제조를 위한 임의의 다른 절차를 통해 형성될 수 있다.

[0075] 하나의 방법에서, 고 Tg 중간층 시트는 임의의 통상적인 시트 압출 장치에 의해 제조될 수 있다. 압출기는 단일 또는 2축 스crew 압출기일 수 있다. 고 Tg 중간층 폴리(비닐 아세탈) 시트가 하기 단계에 의해 제조될 수 있는 방법이 또한 제공된다:

[0076] (i) 다이 및 배럴을 갖는 압출기를 포함하는 압출 시스템을 제공하는 단계;

- [0077] (ii) 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제를 배럴에 공급하고, 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제를 포함하는 용융된 열가소성 조성물을 압출기 및 다이를 통과시켜 압출 시트를 제조하는 단계로서, 이때 상기 용융된 열가소성 수지의 용융 흐름 지수(MFI)는 190℃에서 2.16 kg의 하중에서 측정시 0.65 g/10분 이상인, 단계; 및
- [0078] (iii) 상기 시트를 냉각시켜 46.0℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 중간층 시트를 제조하는 단계.
- [0079] 도 2는 추가적인 특징과 함께 본 발명의 방법을 추가로 예시한다.
- [0080] 도시된 바와 같이, 압출기(1), 필터(2), 다이(4), 및 필터(2)와 다이(4) 사이에 배치된 용융 펌프(3)로 구성된 압출 시스템이 제공된다.
- [0081] 압출기 장치(1)에서, 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제 및 전술한 다른 첨가제를 포함하는 열가소성 조성물(10)의 입자는 공급 시스템(11)(예를 들어 호퍼)을 통해 압출기(1)의 배럴(12)에 공급되고 가열 요소(13)에 의해 가열되어 일반적으로 온도 및 조성이 균일한 용융된 열가소성 조성물을 배럴(12) 내에 형성한다. 일반적으로, 압출 공정에서, 전술한 임의의 수지 및 가소제를 비롯한 열가소성 수지 및 가소제를 예비-혼합하고 압출기 장치에 공급한다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 열가소성 폴리(비닐 아세탈) 수지 및 가소제, 및 임의적으로 다른 첨가제를 먼저 혼합하여 수득되는 예비-혼합물을 압출기(1)에 공급하는 단계 및 상기 예비-혼합물을 배럴(12)에 공급하는 단계를 포함할 수 있다. 이 방법은 단일 스크류 압출기를 사용하는 경우에 특히 유용하다. 대안적으로, 압출기(도시 생략)의 배럴(12)에 공급되는 적어도 2개의 스트림이 제공될 수 있으며, 제1 스트림은 폴리(비닐 아세탈) 열가소성 수지를 포함하고, 제2 스트림은 가소제를 포함하며, 이들 2개의 스트림을 압출기의 배럴 내부에서 결합시킨다. 이러한 기법은 2축 스크류 압출기를 사용하는 경우에 특히 유용하다. 가소제의 존재 하에 압출기 내에서 폴리(비닐 아세탈) 수지를 용융시킴으로써 적어도 2개의 스트림을 압출기 내에서 결합시킬 수 있다.
- [0082] 열가소성 입자는 모터(15)에 의해 동력이 제공되는 회전 스크류(14)의 작용을 통해 배럴(12) 아래로 추진되고, 전단력과 열의 조합에 의해, 배럴(12) 내의 열가소성 고체를 용융된 열가소성 조성물로 용융시켜 입자를 걸러내기 위한 필터(2)로 추진된다. 필터(2)를 통한 통로는 압력 강하의 원인이며, 이를 보상하기 위해, 기어 펌프와 같은 용융 펌프(3)가 필터(2)와 다이(4) 사이에 위치될 수 있다. 압출기 다이(4)는 열가소성 압출 공정의 구성 요소로서 최종 고 Tg 중간층 시트 제품의 프로파일을 제공한다. 연속적인 프로파일이 존재하는 한, 복수의 형상이 다이에 의해 고 Tg 중간층 시트의 단부에 부여될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 열가소성 조성물은 배럴(12) 내에서 바람직하게는 240℃ 이하의 온도로 유도된다. 조성물의 온도가 240℃를 초과하면, 일반적으로 폴리(비닐 아세탈) 수지가 고온에서 분해 부산물을 형성하기 때문에 황색이 상당히 짙어질 위험이 있다. 용융된 열가소성 중합체 조성물은 바람직하게는 배럴(12) 내에서 240℃ 이하, 또는 238℃ 이하, 또는 235℃ 이하, 또는 233℃ 이하, 또는 232℃ 이하, 또는 230℃ 이하, 또는 228℃ 이하, 또는 226℃ 이하, 또는 225℃ 이하, 또는 220℃ 이하이고, 각각의 경우에 150℃ 이상인 온도로 유도된다.
- [0084] 용융된 열가소성 조성물은 용융 펌프(3)의 출구(16)로부터 공급되어 라인(17)을 통해 다이(4)로 공급된다. 이 예시에서, 열가소성 조성물은 용융 펌프의 출구(16)와 다이(4)로의 출구 사이의 압력 강하를 겪으며, 압력 강하의 크기는 압출 공정의 처리량 및 용량에 영향을 미친다. 열가소성 조성물의 유동성이 증가함에 따라 압출 장치의 처리량도 증가한다. 열가소성 조성물의 유동성은 용융물 펌프와 다이 출구 사이의 압력 강하에 의해 나타난다. 본 발명의 열가소성 조성물은 저 Mw의 폴리(비닐 아세탈) 수지의 사용에 의해 가능한 적은 양의 가소제로도 유동성이 있기 때문에, 열가소성 수지를 상업적으로 허용되는 방식으로 가공하면서 고 Tg를 갖는 중간층을 얻는 것이 가능하다. 본 발명의 방법에서, 용융 펌프 출구와 다이 출구를 가로질러 적절한 압력 강하가 얻어지는 동시에 허용가능한 압출 속도로 제조된 46℃ 이상 또는 50.0℃ 이상의 Tg를 갖는 중간층 시트를 수득할 수 있다.
- [0085] 압출기에서의 열가소성 조성물의 유동성은 압출기 내의 조건에서 높은 용융 흐름 지수(MFI)를 갖는 조성물로서 나타낼 수 있다. 본 발명의 방법에서의 열가소성 조성물의 MFI는 2.16 kg의 하중에서 190℃로 측정시 적어도 0.65 g/10분일 수 있다.
- [0086] 압출 다이가 용융물을 연속적인 프로파일로 형성한 상태의 중간층을 "압출 시트"라고 한다. 상기 공정의 이 단계에서, 압출 다이는 열가소성 조성물에 특정 프로파일 형태를 부여하여 압출 시트를 생성한다. 압출 시트는 전체적으로 점성이 매우 높다. 압출 시트가 다이를 빠져나올 때 적어도 일부 또는 전체가 용융된다. 압출 시트에서, 다이를 빠져 나올 때의 열가소성 조성물은 시트가 일반적으로 완전히 "경화"되는 온도로 아직 냉각되지 않았다. 따라서, 압출 시트가 압출 다이를 떠난 후에, 일반적으로 다음 단계는 냉각 장치(5)로 중합체 용융 시트를 냉각시켜 적어도 46.0℃의 Tg를 갖는 고 Tg 중간층 시트를 제조하는 것이다. 냉각 장치에는 스프레이 제트,

팬, 냉각 조 및 냉각 롤러가 포함되나 이에 국한되지 않는다. 냉각 단계는 압출 시트를 일반적으로 균일한 비-용융 냉각 온도의 고 Tg 중간층 시트로 경화시키는 기능을 한다. 압출 시트와 달리, 이 중간층 시트는 용융 상태가 아니다. 오히려, 이는 최종 형태의 냉각된 중간층 시트 제품이다. 중간층 시트가 냉각되고 경화되면, 이를 나이프(6)로 절단하고 롤러/권취 시스템(7)으로 인발시킨다.

[0087] 본 발명의 다층 중간층의 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층은 바람직하게는 40℃에서 300,000,000 파스칼 이상, 또는 400,000,000 파스칼 이상, 또는 500,000,000 파스칼 이상, 또는 600,000,000 파스칼 이상, 또는 700,000,000 파스칼 이상, 또는 800,000,000 파스칼 이상의 저장 모듈러스 E'을 갖는다. 실질적으로 모놀리스 중간층은 40℃에서 3,000,000,000 파스칼, 또는 2,000,000,000 파스칼, 또는 1,500,000,000 파스칼만큼 높은 E' 모듈러스를 얻을 수 있지만 특별히 상한은 없다.

[0088] 본 발명의 다층 중간층의 고 Tg 층 또는 하나 이상의 코어 층은 또한 바람직하게는 또는 대안적으로 50℃에서 6,000,000 파스칼 이상, 또는 7,000,000 파스칼 이상, 또는 8,000,000 파스칼 이상, 또는 9,000,000 파스칼 이상, 또는 10,000,000 파스칼 이상, 또는 20,000,000 파스칼 이상, 또는 30,000,000 파스칼 이상, 또는 40,000,000 파스칼 이상, 또는 50,000,000 파스칼 이상, 또는 60,000,000 파스칼 이상, 또는 70,000,000 파스칼 이상, 또는 80,000,000 파스칼 이상, 또는 90,000,000 파스칼 이상, 또는 100,000,000 파스칼 이상의 저장 모듈러스 E'을 갖는다. 실제로 다층 중간층(또는 다층 중간층의 층들)이 50℃에서 1,000,000,000 파스칼, 또는 900,000,000 파스칼, 또는 800,000,000 파스칼만큼 높은 E' 모듈러스를 얻을 수 있지만 특별히 상한은 없다.

[0089] 중간층 또는 다층 중간층의 저장 E' 모듈러스는 ASTM D5026-06(2014년도에 재승인됨)에 따라 측정된다. E' 모듈러스는 RSA-II 장비를 이용한 동적 기계적 분석에 의해 얻어진다. 폭이 9 mm이고 두께가 0.765 mm인 샘플을 상단과 하단에 고정시키고 장력을 가한다. 클램프 사이의 샘플 길이는 22 mm이다. 0.01%의 정현파 인장 변형율을 1 Hz의 주파수에서 일정 범위의 온도에 걸쳐 상기 시편에 적용하고 생성되는 응력 응답을 측정한다. 변형에 대한 물질 저항의 척도인 모듈러스는 응력 대 변형율의 비로부터 얻어진다. 진동 인장 변형의 경우, E'은 복소 모듈러스의 실수 부분이며 저장 모듈러스라고 한다. 온도 제어는 오픈 챔버에 의해 제공되며 가열 속도는 3℃/분이다.

[0090] 본 발명의 다층 중간층으로 제조된 유리 패널은 낮은 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량에서도 1 mm 이하의 허용 가능한 수준의 크리프 저항성을 유지할 수 있다. 본 발명의 다층 중간층을 함유하는 유리 패널은 100℃ 및 1000 시간에서 1 mm 이하, 또는 0.9 mm 이하, 또는 0.8 mm 이하, 또는 0.7 mm 이하, 또는 0.6 mm 이하, 또는 0.5 mm 이하, 또는 0.4 mm 이하의 크리프를 나타낼 수 있다.

[0091] 크리프를 측정하는 방법은 두 개의 유리 시트 사이에 다층 중간층을 라미네이팅하는 것이다(여기서, 하나의 시트는 6"x6"이고 다른 한 시트는 6"x7"이다).

[0092] 유리 패널 시험편을 100℃로 설정된 오븐에 노출된 1" 유리 조각에 매단다. 그런 다음 시험편을 미리 정해진 간격으로 제거하고 6"x6" 유리 조각이 원래 위치에서 6"x7" 유리에 대해 미끄러지는 정도를 측정한다. 미리 정해진 간격은 100, 250, 500 및 1000시간이다.

[0093] 실시예

[0094] 실험실 압출 시험은 압출 다이가 장착된 1.25" 압출기를 사용하여 수행하였다. 압출 시스템은 압출기 헤드에 필터를 장착한 다음 기어 펌프에 이어 다이를 장착하고, 기어 펌프의 속도는 모든 실시예에서 44 rpm으로 일정하게 유지하였다. 압출 속도를 시험 과정 내내 측정하였고 모든 실시예에서 약 47 내지 48 g/분이었다.

[0095] 트라이에틸렌 글리콜 다이-(2-에틸헥사노에이트) 가스제(3GEH)는 모든 경우에 아래 표에 기재된 다양한 수준으로 사용하였다. 동일한 양의 접착 조절제를 모든 경우에 예비-혼합물에 첨가하였다.

[0096] 압력 변환기는 기어 펌프의 출구에 설치하였다.

[0097] 대조군에 대한 기어 펌프에서의 압력은 PVB 수지의 분자량을 낮추는 효과를 나타낸다.

[0098] 대조군 사플렉스(Saflex™) DG41 시트를 사용하여 Tg를 측정하고 실험예와 비교했다. 사플렉스 DG41 PVB는 구조적 적용례에 대한 상업용 제품으로 시장에 출시되어 사용되고 있다.

[0099] 아래의 표 2는 기어 펌프의 출구에서의 압력과 각 경우의 중간층의 Tg에 대한 수지 유형 및 가스제 함량의 영향을 나열한 것이다. 기어 펌프 압력은 압출 환경에서 열가소성 수지의 유동성 향상의 지표이다.

[0100] [표 2]

실시에	PVB 수지 중량 평균 분자량(Mw)	가소제 (phr)	기어 펌프 출구 압력 (psi)	유리 전이 온도 Tg (°C)	MFI (190/2.16)	용액 점도
1 (대조군) 사플렉스™ DG41	170	20	4466	46.1	0.57	155
2 (대조군)	170	20	4240	46.2	분석되지 않음	분석되지 않음
3	130	20	3000	45.8	1.40	84.3
4	130	15	3700	51.5	1.03	97.6
5	130	10	4390	58.8	0.70	82.4
6	50	10	920	60.1	20	14.9

[0101]

[0102]

실시에 2는 본질적으로 실시예 1의 대조군 시트와 동일한 유리 전이 온도(46.2℃ 대 46.1℃)를 나타내는 것을 알 수 있다. 실시예 3은 실시예 1 및 2와 거의 동일한 유리 전이 온도(45.8℃)를 나타내며, 이는 Tg가 폴리(비닐 아세탈) 수지의 분자량(Mw)의 함수가 아님을 보여준다. 유사하게, 실시예 5와 실시예 6을 비교하면, 둘 다 동일한 수준(10 phr)으로 가소화되고 유사한 Tg(58.8℃ 대 60.1℃)를 갖기 때문에 Tg가 수지 분자량(Mw)의 함수가 아니라는 것을 보여준다.

[0103]

그러나, 이들 실시예는, 저 분자량 수지의 경우, 가소제의 양이 감소할 수 있고 결국 조성물의 Tg를 상승시키며 (낮은 압력 강하로 나타나는 바와 같이) 수용가능한 비율로 달성될 수 있음을 나타낸다. 실시예 4, 5 및 6은 Mw가 낮고 가소제의 양이 적은 수지를 사용하여 고 Tg(50℃ 초과)의 시트를 제조한다. 또한, Tg의 증가는 대조군과 거의 동일하거나 적은 양의 압력 강하로 나타나는 바와 같이 수용가능한 비율을 희생시키지 않는다.

[0104]

실시에 1 및 2와 같은 보다 낮은 MW 수지 및 동등한 가소제를 갖는 실시예 3은, (실시에 1의 0.57에 비해) 1.4의 더 높은 MFI 값에 의해 나타나는 바와 같이, 수지의 분자량이 개선된 유동성으로 인해 기어 펌프에서 보다 낮은 압력을 허용하는 것을 나타낸다. 실시예 6은 또한 실시예 2에 비해 극도로 높은 MFI 20 및 약 78%로 인해 기어 펌프에서의 압력 감소가 실시예 1에 비해 약 79%인 동일한 점을 나타낸다.

[0105]

실시에 4, 5 및 6은 실시예 2보다 낮거나 거의 동일한 압력 강하에서 고 Tg 모놀리스 폴리(비닐 아세탈) 중간층이 압출될 수 있음을 입증한다. 기어 펌프에서의 압력이 (실시에 5에서 알 수 있는 바와 같이) 가소제 수준의 추가 강하로 인해 증가하기 시작함에 따라 열가소성 수지의 유동성은 (실시에 6에서 볼 수 있듯이) 낮은 가소제 수준을 보충하기 위해 수지의 분자량을 계속 낮춤으로써 개선될 수 있다. 이러한 효과는 실시예 5와 동일한 낮은 가소제 수준을 갖지만 분자량의 감소로 인해 기어 펌프에서의 다른 모든 실시예에 비해 낮은 압력 요구 및 높은 MFI로 나타나는 바와 같이 상당히 개선된 유동성을 갖는 실시예 6에서 볼 수 있다.

[0106]

실시에 3 내지 6은 고 Mw의 수지를 사용하는 대조군 실시예 1에 비해 높은 MFI 값에 의해 개선된 유동성 효과를 나타낸다. MFI는 가소제의 양이 감소함에 따라 감소하기 시작하지만(실시예 3 내지 5), MFI는 대조군보다 높게 유지되고 낮은 가소제 수준에서 보다 낮은 Mw를 갖는 수지를 사용함으로써 추가로 떨어뜨릴 수 있다.

[0107]

최종적으로, 실시예 6의 매우 낮은 압력은 실시예 6의 수지가 고 Tg 생성물을 달성하면서 고 분자량(Mw) 수지와 블렌드에 사용되어 공정 조건을 제어할 수 있음을 시사한다.

[0108]

실시에 1 내지 6에서 제조된 중간층 시트의 유연학적 성질을 또한 실험하였다. 도 3은 실시예 3, 4, 5 및 6의 시트가 30℃ 이상 예를 들어 40℃ 및 50℃ 및 30 내지 65℃, 또는 30 내지 60℃, 또는 30 내지 55℃의 범위의 모든 온도에서 상당히 높은 저장 모듈러스 E'를 가지며 40 내지 55℃ 또는 40 내지 50℃에서 차이가 매우 크다는 것을 보여준다. 모듈러스는 또한 50 내지 55℃의 온도에서 더 높으며, 이는 이들 제형이 실온 조건보다 높은 온도에 노출될 수 있는 구조적 적용례에서 대조군 실시예 1 및 2보다 우수한 성능을 나타냄을 암시한다.

[0109]

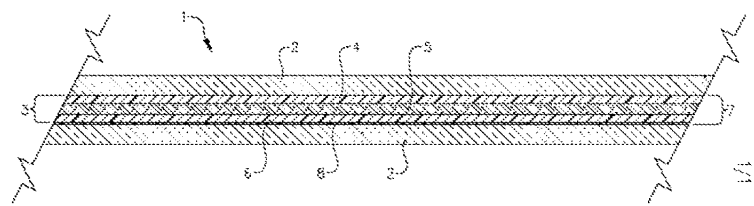
본 발명은 본 발명을 수행하기 위해 고려된 최선의 모드로서 개시된 특정 실시양태에 한정되지 않으며, 본 발명은 첨부된 청구범위의 범주 내에 있는 모든 실시양태를 포함할 것이다.

[0110]

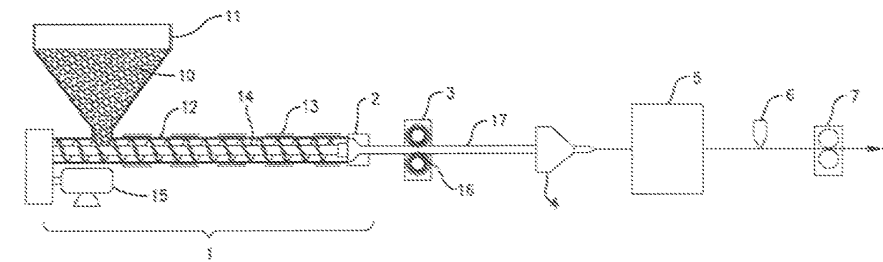
또한, 본 발명의 임의의 단일 성분에 대해 제시된 임의의 범위, 값 또는 특성은 본 발명의 임의의 다른 성분에 대해 주어진 임의의 범위, 값 또는 특성과 서로 교환 가능하게 사용될 수 있으며, 본원 전반에 걸쳐 주어진 각각의 성분에 대해 한정된 값을 갖는 실시양태를 형성할 수 있음을 이해할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

