



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077138
(43) 공개일자 2016년07월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/30 (2006.01) *B32B 17/10* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) *C08F 116/38* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 29/14* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/306 (2013.01)
B32B 17/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7013802
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월25일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년05월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/079022
- (87) 국제공개번호 WO 2015/059830
 국제공개일자 2015년04월30일

- (71) 출원인
 주식회사 쿠라레
 일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621
- (72) 발명자
 구스도우 다케시
 일본 오카야마켄 7138550 구라시키키시 다마시마오
 토시마 7471 가부시키키가이사 구라레 내
 아사누마 요시아키
 일본 오카야마켄 7138550 구라시키키시 다마시마오
 토시마 7471 가부시키키가이사 구라레 내
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **복층 필름 및 그것으로 이루어지는 접합 유리용 중간막**

(57) 요약

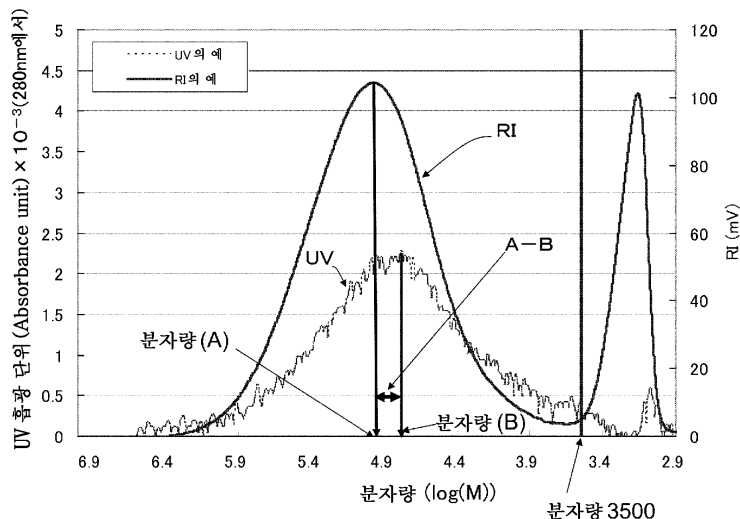
아세탈화도가 55 내지 80몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1 내지 1.5몰%이고 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(I)을 함유하는 층(X)와, 아세탈화도가 70 내지 85몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 5 내지 15몰%이고, 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(II)를 함유하는 층(Y)를 갖고, 또한 하기 식 (1) 및 (2)를 충족시키는 복층 필름으로 한다.

$$(A-B)/A < 0.80 \quad (1)$$

$$1.00 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 2.00 \times 10^{-1} \quad (2)$$

이것에 의해, 충분한 흡음성을 갖고, 가열에 의한 착색이 적고, 이물(미용해 분)이 적은데다, 재활용성도 우수한 필름이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 17/10036 (2013.01)

B32B 17/10761 (2013.01)

B32B 27/08 (2013.01)

C08F 116/38 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 29/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아세탈화도가 55 내지 80몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1 내지 1.5몰%이고 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(I)을 함유하는 층(X)와,

아세탈화도가 70 내지 85몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 5 내지 15몰%이고, 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(II)을 함유하는 층(Y)를 갖고, 또한

하기 식 (1) 및 (2)를 충족시키는 복층 필름.

$$(A-B)/A < 0.80 \quad (1)$$

$$1.00 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 2.00 \times 10^{-1} \quad (2)$$

상기 식에서,

A: 230℃에서 3시간 가열된 상기 복층 필름을 겔 침투 크로마토그래피 측정했을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량

a: 피크탑 분자량(A)에서의 시그널 강도

B: 230℃에서 3시간 가열된 상기 복층 필름을 겔 침투 크로마토그래피 측정했을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량

b: 피크탑 분자량(B)에서의 시그널 강도

x: 단분산의 폴리메타크릴산메틸을 겔 침투 크로마토그래피 측정했을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도

y: 상기 단분산의 폴리메타크릴산메틸을 겔 침투 크로마토그래피 측정했을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 220nm)로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 식 (3) 및 (4)를 충족시키는 복층 필름.

$$(A-C)/A < 0.80 \quad (3)$$

$$5.00 \times 10^{-3} < (c/y)/(a/x) < 7.00 \times 10^{-2} \quad (4)$$

상기 식에서,

A: 상기 식 (1)과 같다

a, x, y: 상기 식 (2)와 같다

C: 230℃에서 3시간 가열된 상기 복층 필름을 겔 침투 크로마토그래피 측정했을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 320nm)로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량

c: 피크탑 분자량(C)에서의 시그널 강도이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)가 폴리비닐 부티랄인, 복층 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 복층 필름으로 이루어지는 접합 유리용 중간막.

청구항 5

제4항에 기재된 접합 유리용 중간막을 사용하여 복수의 유리판을 접착하여 이루어지는 접합 유리.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 복층 필름의 회수물을 용융 혼련하고 나서 제막하는 단층 필름의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 회수물, 아세탈화도가 55 내지 85몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1 내지 15몰%이고 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(III), 및 가소제를 용융 혼련하고 나서 제막하는 단층 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 차음성을 갖는 복층 필름에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 당해 복층 필름으로 이루어지는 접합 유리용 중간막, 및 당해 중간막을 사용한 접합 유리에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 복층 필름의 회수물을 사용한 단층 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리비닐 아세탈은 폴리비닐 알코올(이하 「PVA」 라고 약기하는 경우가 있음)과 알데히드 화합물을 사용하여, 산성 조건 하, 수중에서 아세탈화 반응함으로써 수득된다. 폴리비닐 아세탈로 이루어진 필름은 강인하고, 친수성의 하이드록시기와 소수성의 아세탈기를 겸비한 유니크한 구조이므로, 여러 가지 용도로 사용되고 있고, 여러 가지 폴리비닐 아세탈이 제안되고 있다. 그중에서도, PVA와 포름알데히드로부터 제조되는 폴리비닐 포르말, PVA와 아세트알데히드로부터 제조되는 혐의의 폴리비닐 아세탈, 및 PVA와 부틸알데히드로부터 제조되는 폴리비닐 부티랄은 상업적으로 중요한 위치를 차지하고 있다.

[0003] 특히, 폴리비닐 부티랄은 자동차나 건축물의 접합 유리용의 중간막 등으로서 널리 사용되고 있어, 상업적으로 특히 중요한 위치를 차지하고 있다.

[0004] 한편으로, 폴리비닐 아세탈은 가열에 의해 착색되기 쉽거나; 폴리비닐 아세탈의 필름 중에 이물(미용해분)이 생기기 쉬운 등의 문제를 가지고 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 여러 가지 제안이 이루어지고 있다.

[0005] 특허문헌 1 및 2에는, 고온 고압하에서 특정한 수산화물 이온 농도로 아세탈화 함으로써, 폴리비닐 아세탈의 착색을 억제하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 아세탈화 반응하여 중화한 후에 환원제를 첨가함으로써, 수득되는 폴리비닐 아세탈의 착색을 억제하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 1 내지 3에 기재된 방법에 의해 수득된 폴리비닐 아세탈을 사용하여 제작된 필름 중에 이물이 생기기 쉬웠다. 특허문헌 4에는, 아세탈화 반응 후의 중화 반응에 있어서, 수득된 수지 입자의 슬러리의 농도를 조정함으로써, 조립자의 발생을 억제하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 5에는, 아세탈화 반응에 사용하는, 산 촉매와 계면활성제의 관계를 규정함으로써 조립자의 발생을 억제하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 4 및 5에 기재된 방법에 의해 수득한 폴리비닐 아세탈을 사용하여 제작된 필름 중에는 이물이 생기기 쉬웠다. 또한, 당해 필름은 가열에 의해 착색되기 쉬웠다. 이러한 이유 때문에, 상술한 문제가 전부 해결된 폴리비닐 아세탈이 강하게 요구되고 있다.

[0006] 또한, 최근 접합 유리용 중간막 용도에 있어서, 다양한 고기능화 제품의 개발이 이루어지고 있다. 예를 들면, 접합 유리용 중간막에 높은 차음성능을 부여할 목적으로, 폴리비닐 아세탈 및 가소제의 함유량비 등이 다른 복수의 폴리비닐 아세탈층이 적층된 접합 유리용 중간막이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 6 및 7 참조). 당해 복층 접합 유리용 중간막에 있어서는, 일반적으로 각 층에 포함되는 가소제량이 다르게 되도록 하기 위하여, 각 층에 평균 잔존 수산기량이 다른 폴리비닐 아세탈이 사용된다.

[0007] 그런데, 접합 유리용 중간막은 생산 비용의 관점에서, 일반적으로 압출기를 사용하여 제조된다. 상기 복층 접

합 유리용 중간막에 있어서는, 공압출법에 의해 생산된다. 이들 방법으로 접합 유리용 중간막을 생산하는 경우, 막 단부의 단재(트림(trim))가 일정량 발생하는 것 외에, 조성이나 두께가 불균일하여 제품으로서 사용하기가 어려운 오프 스펙품도 수득된다.

[0008] 단층 접합 유리용 중간막의 트림이나 오프 스펙품을 재활용할 경우, 가열에 의해 수득되는 필름이 착색되는 문제나, 수득된 필름 중에 이물(미용해분)이 발생하는 문제가 있었다. 한편, 각 층에서 조성이 다른 복층 접합 유리용 중간막의 트림이나 오프 스펙품을 재활용할 때에는 이러한 문제에 더해서, 각 성분이 상용하기 어려우므로, 투명성이 저하하는 문제도 있었다. 특히 진술한 차음성이 부여된 복층 접합 유리용 중간막을 재활용할 경우, 각 층을 구성하는 평균 잔존 수산기량이 다른 폴리비닐 아세탈을 상용시키는 것이 곤란하였다. 따라서, 수득되는 접합 유리용 중간막은 투명성이 떨어지는 문제가 있었다.

[0009] 작금의 에너지 절약화, 자원의 유효 활용 등의 관점에서, 필름 제조 공정 전체의 수율 향상이 대단히 중요한 과제로 되고 있다. 따라서, 지금까지 곤란했던 각 층에서 조성이 다른 복층 접합 유리용 중간막 등의 재활용도 요구되고 있고, 상술한 과제의 해결이 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본공개특허공보 특개2011-219670호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본공개특허공보 특개2011-219671호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본공개특허공보 특개평5-140211호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본공개특허공보 특개평5-155915호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본공개특허공보 특개2002-069126호
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본공개특허공보 특개2011-225449호
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본공개특허공보 특개2011-084468호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로, 충분한 차음성을 갖고, 가열에 의한 착색이 적고, 이물(미용해분)이 적은데다, 재활용성도 우수한 복층 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 당해 복층 필름을 중간막으로서 사용한 접합 유리를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 복층 필름의 회수물을 사용한 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제는 아세탈화도가 55 내지 80몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1 내지 1.5몰%이고 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(I)을 함유하는 층(X)과, 아세탈화도가 70 내지 85몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 5 내지 15몰%이고, 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(II)를 함유하는 층(Y)을 갖고, 또한 하기 식 (1) 및 (2)를 충족시키는 복층 필름을 제공함으로써 해결된다.

[0013] $(A-B)/A < 0.80$ (1)

[0014] $1.00 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 2.00 \times 10^{-1}$ (2)

[0015] 상기 식에서,

[0016] A: 230℃에서 3시간 가열된 상기 복층 필름을 겔 침투 크로마토그래피(이하, GPC로 약기하는 경우가 있음) 측정했을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량

- [0017] a: 피크탑 분자량(A)에서의 시그널 강도
- [0018] B: 230℃에서 3시간 가열된 상기 복층 필름을 GPC 측정하였을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량
- [0019] b: 피크탑 분자량(B)에서의 시그널 강도
- [0020] x: 단분산의 폴리메타크릴산메틸(이하, 폴리메타크릴산메틸을 PMMA로 약기하는 경우가 있음)을 GPC 측정했을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도
- [0021] y: 상기 단분산의 PMMA를 GPC 측정했을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 220nm)로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도이다.
- [0022] 단, 필름 및 PMMA의 GPC 측정에 있어서,
- [0023] 이동상: 20mmol/l 트리플루오로아세트산나트륨 함유 헥사플루오로이소프로판올(이하, 헥사플루오로이소프로판올을 HFIP로 약기하는 경우가 있음.)
- [0024] 시료 농도: 1.00mg/ml
- [0025] 시료 주입량: 100 μl
- [0026] 칼럼 온도: 40℃
- [0027] 유속: 1.0ml/분
- [0028] 이다.
- [0029] 상기 복층 필름이 하기 식 (3) 및 (4)를 충족시키는 것이 적합하다.
- [0030] $(A-C)/A < 0.80$ (3)
- [0031] $5.00 \times 10^{-3} < (c/y) / (a/x) < 7.00 \times 10^{-2}$ (4)
- [0032] 상기 식에서,
- [0033] A: 상기 식(1)과 동일
- [0034] a, x, y: 상기 식(2)와 동일
- [0035] C: 230℃에서 3시간 가열된 상기 필름을 GPC 측정했을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 320nm)로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량
- [0036] c: 피크탑 분자량(C)에서의 시그널 강도
- [0037] 이다.
- [0038] 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)가 폴리비닐 부티랄(이하, PVB로 약기하는 경우가 있음)인 것이 적합하다.
- [0039] 상기 복층 필름으로 이루어지는 접합 유리용 중간막이 본 발명의 적합한 실시형태이다. 당해 접합 유리용 중간막을 사용하고 복수의 유리판을 접착하여 이루어진 접합 유리도 본 발명의 적합한 실시형태이다.
- [0040] 상기 복층 필름의 회수물을 용융 혼련하고 나서 제막하는 단층 필름의 제조 방법도 본 발명의 적합한 실시형태이다. 이때, 상기 회수물, 아세탈화도가 55 내지 85몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1 내지 15몰%이고 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(III), 및 가소제를 용융 혼련하고 나서 제막하는 것이 보다 적합하다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명의 복층 필름은, 충분한 흡음성을 갖고, 가열에 의한 착색이 적고, 이물(미용해분)이 적은데다, 재활용성도 우수하다. 따라서, 당해 복층 필름은 접합 유리용 중간막으로서 유용하다. 또한, 당해 복층 필름의 회수물을 사용한 단층 필름은 착색이 적고 또한 이물(미용해분)이 적기 때문에 우수한 투명성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 복층 필름에 있어서, 분자량과 시차 굴절률 검출기(RI)로 측정된 값과의 관계, 및 분자량과 흡광 광도 검출기(UV)(측정 파장 280nm)로 측정된 흡광도와와의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명의 복층 필름은, 아세탈화도가 55 내지 80몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1 내지 1.5 몰%이고 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(I)을 함유하는 층(X)와 아세탈화도가 70 내지 85몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 5 내지 15몰%이고, 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(II)를 함유하는 층(Y)를 갖고, 또한 하기 식 (1) 및 (2)를 충족시키는 것이다.

[0044] $(A-B)/A < 0.80$ (1)

[0045] $1.00 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 2.00 \times 10^{-1}$ (2)

[0046] 상기 식에서,

[0047] A: 230℃에서 3시간 가열된 상기 복층 필름을 GPC 측정했을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량

[0048] a: 피크탑 분자량(A)에서의 시그널 강도

[0049] B: 230℃에서 3시간 가열된 상기 복층 필름을 GPC 측정했을 때의 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량

[0050] b: 피크탑 분자량(B)에서의 시그널 강도

[0051] x: 단분산의 폴리메타크릴산메틸을 GPC 측정했을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도

[0052] y: 상기 단분산의 폴리메타크릴산메틸을 GPC 측정했을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 220nm)로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도

[0053] 이다.

[0054] 단, 복층 필름 및 PMMA의 GPC 측정에 있어서,

[0055] 이동상: 20mmol/l 트리플루오로아세트산나트륨 함유 HFIP

[0056] 시료 농도: 1.00mg/ml(용매: 20mmol/l 트리플루오로아세트산나트륨 함유 HFIP)

[0057] 시료 주입량: 100 μl

[0058] 칼럼 온도: 40℃

[0059] 유속: 1.0ml/분

[0060] 이다.

[0061] 본 발명에서의 GPC 측정에서는 시차 굴절률 검출기 및 흡광 광도 검출기를 갖고, 이들 검출기에 의한 측정을 동시에 수행할 수 있는 GPC 장치를 사용한다. 흡광 광도 검출기의 검출부의 셀은 셀 길이(광로 길이)가 10nm의 것이 바람직하다. 흡광 광도 검출기는 특정 파장의 자외광의 흡수를 측정하는 것이라도 좋고, 특정 범위의 파장의 자외광의 흡수를 분광 측정하는 것이라도 좋다. 측정에 제공된 복층 필름은 GPC 칼럼에 의해 각 분자량 성분으로 분리된다. 시차 굴절률 검출기에 의한 시그널 강도는 대강 필름 성분의 농도(g/l)에 비례한다. 한편, 흡광 광도 검출기에 의해 검출된 성분은 소정의 파장을 흡수하는 구조를 갖는 것만이다. 상기 GPC 측정에 의해 필름의 각 분자량 성분마다의 농도 및 소정의 파장에서의 흡광도를 측정할 수 있다.

[0062] 상기 GPC 측정에서 측정되는 복층 필름 및 PMMA의 용해에 사용하는 용매 및 이동상으로서 20mmol/l의 농도의 트리플루오로아세트산나트륨 함유 HFIP를 사용한다. HFIP는 본 발명의 복층 필름 및 PMMA를 용해시킬 수 있다. 또한, 트리플루오로아세트산나트륨을 첨가함으로써 칼럼 충전제로의 필름 성분이나 PMMA의 흡착이 방지된다. 상기 GPC 측정에서의 유속이나 칼럼 온도는 사용하는 칼럼의 종류 등에 의해 적절히 조정한다. 상기 GPC 측정

에서의 유속은 통상 1.0ml/분이고, 칼럼 온도는 통상 40℃이다.

- [0063] 상기 GPC 측정에서 사용되는 GPC 칼럼은, 본 발명의 복층 필름 중의 성분을 분자량마다 분리할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 쇼와 덴코 가부시기가이샤 제조 「GPC HFIP-806M」 등이 적합하게 사용된다.
- [0064] 본 발명에서, 표준 PMMA이란, 단분산의 PMMA이다. 표준 PMMA로서 통상, GPC 측정에 의한 분자량 측정의 검량선 작성용의 표준품으로서 사용되는 단분산의 PMMA를 사용할 수 있다. 분자량의 다른 몇 종류의 표준 PMMA를 측정하고, GPC 용출 용량과 표준 PMMA의 분자량으로부터 검량선을 작성한다. 본 발명에서는, 시차 굴절률 검출기에 의한 측정에는 당해 검출기를 사용하여 작성한 검량선을 사용하고, 흡광 광도 검출기에 의한 측정에는 당해 검출기(측정 파장 220nm)를 사용하여 작성한 검량선을 사용한다. 이들 검량선을 사용하여 GPC 용출 용량으로부터 분자량으로 환산하여, 피크탑 분자량(A) 및 피크탑 분자량(B)를 구한다.
- [0065] 상기 GPC 측정 전에, 복층 필름을 230℃에서 3시간 가열한다. 본 발명에서는 이하의 방법으로 복층 필름을 가열한다. 복층 필름을 압력 2MPa, 230℃에서 3시간 열 프레스 함으로써 가열을 수행한다. 이로써, 가열 처리 후의 시료의 색상의 차이를 흡광도(즉, 흡광 광도 검출기로 검출되는 시그널 강도)의 차이에 명확하게 반영시킨다. 가열에 제공하는 필름의 두께는 600 내지 800 μm이고, 통상의 접합 유리 중간막의 두께인 대강 760 μm인 것이 바람직하다.
- [0066] 가열된 복층 필름을 전술한 용매(트리플루오로아세트산나트륨 함유 HFIP)에 용해시켜서 측정 시료를 수득한다. 측정 시료의 농도는 1.00mg/ml로 하고, 주입량은 100 μl로 한다. 단, 복층 필름 중의 폴리비닐 아세탈(I) 또는 폴리비닐 아세탈(II)의 점도 평균 중합도가 2400을 초과할 경우, 배제 체적이 증대하기 때문에, 측정 시료의 농도가 1.00mg/ml에서는 재현성 좋게 측정할 수 없는 경우가 있다. 그 경우에는, 적절히 희석한 시료(주입량 100 μl)를 사용한다. 흡광 광도 검출기 및 시차 굴절률 검출기에서 검출되는 시그널 강도는 시료의 농도에 비례한다. 따라서, 희석한 시료의 농도와 실측된 각 시그널 강도를 사용하여, 측정 시료의 농도가 1.00mg/ml의 경우의 각 시그널 강도로 환산한다.
- [0067] 도 1은, 본 발명의 복층 필름을 GPC 측정하여 수득된, 분자량과 시차 굴절률 검출기로 측정된 시그널 강도와와의 관계, 및 분자량과 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)로 측정된 시그널 강도(흡광도)와의 관계를 나타낸 그래프의 일례이다. 도 1을 사용하여 본 발명에서의 GPC 측정에 대하여 추가로 설명한다. 도 1에서, 「RI」로 나타나는 크로마토그램은 용출 용량으로부터 환산된 필름 성분의 분자량(가로축)에 대하여, 시차 굴절률 검출기로 측정된 시그널 강도를 플롯(plot)한 것이다. 당해 크로마토그램 중의 분자량 10만 부근에 보이는 피크가 중합체 성분의 피크이다. 본 발명에서, 이러한 중합체 성분의 피크의 위치에서의 분자량을 중합체 성분의 피크탑 분자량(A)로 하고, 피크탑 분자량(A)에서의 시그널 강도를 시그널 강도(a)라고 한다. 본 발명의 필름은, 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈을 함유하기 때문에, 통상 중합체 성분의 피크탑 분자량(A)는 3500을 초과한다. 또한, 도 1에서 분자량 1500 부근에 보이는 피크는 필름에 함유되는 가소제의 피크이다. 크로마토그램 중에 피크탑 분자량이 3500을 초과하는 피크가 복수 존재하는 경우에는, 피크 높이가 가장 높은 피크의 위치에서의 분자량을 피크탑 분자량(A)라고 한다.
- [0068] 도 1에서, 「UV」로 나타내는 크로마토그램은 용출 용량으로부터 환산한 필름 성분의 분자량(가로축)에 대하여, 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)로 측정된 시그널 강도(흡광도)를 플롯한 것이다. 당해 크로마토그램 중의 분자량 5만 부근에 보이는 피크가 중합체 성분의 피크이다. 본 발명에서, 이러한 중합체 성분의 피크의 위치에서의 분자량을 중합체 성분의 피크탑 분자량(B)로 하고, 피크탑 분자량(B)에서의 시그널 강도(흡광도)를 시그널 강도(b)라고 한다. 본 발명의 복층 필름은 점도 평균 중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)를 함유하기 때문에, 통상 중합체 성분의 피크탑 분자량(B)는 3500을 초과한다. 크로마토그램 중에 피크탑 분자량이 3500을 초과하는 피크가 복수 존재하는 경우에는, 피크 높이가 가장 높은 피크의 위치에서의 분자량을 피크탑 분자량(B)로 한다.
- [0069] 본 발명의 복층 필름은, 상술한 방법에 의해 GPC 측정되었을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량(A)와, 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)로 측정되는 중합체 성분의 피크탑 분자량(B)가 하기 식 (1)을 충족시킨다.
- [0070]
$$(A-B)/A < 0.80 \quad (1)$$
- [0071] 피크탑 분자량(A)는 복층 필름 중의 중합체 성분의 분자량의 지표가 되는 값이다. 한편, 피크탑 분자량(B)를 중합체 성분 중에 존재하는, 280nm에 흡수를 갖는 성분에 유래한다. 통상, 피크탑 분자량(B)보다도 피크탑 분

자량(A)쪽이 크기 때문에, (A-B)/A는 양의 값이 된다. 피크탑 분자량(B)가 커지면, (A-B)/A는 작아지고, 피크탑 분자량(B)가 작아지면, (A-B)/A는 커진다. 즉, (A-B)/A가 큰 경우에는, 중합체 성분 중의 저분자량 성분에 파장 280nm의 자외선을 흡수하는 성분이 많은 것을 의미한다.

[0072] (A-B)/A가 0.80 이상인 경우, 상술한대로, 저분자량 성분에 파장 280nm의 자외선을 흡수하는 성분이 많아진다. 이 경우에는, 수득되는 복층 필름 중의 이물(미용해분)이 증가한다. 따라서, 당해 복층 필름의 회수물(트립, 오프 스펙품 등)을 사용하여 제조되는 필름 중의 이물(미용해분)도 증가하고, 당해 필름의 투명성이 저하한다. (A-B)/A는, 바람직하게는 0.75 미만이고, 보다 바람직하게는 0.70 미만이다.

[0073] 본 발명의 복층 필름은 하기 식 (2)를 충족시킨다.

[0074]
$$1.00 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 2.00 \times 10^{-1} \quad (2)$$

[0075] 식 (2) 중, a는, 상기 GPC 측정에서의, 피크탑 분자량(A)에서의 시차 굴절률 검출기로 측정되는 시그널 강도이다. b는, 피크탑 분자량(B)에서의 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)로 측정되는 시그널 강도(흡광도)이다.

[0076] 식 (2) 중, x는, 단분산의 PMMA를 GPC 측정했을 때의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도이다. y는, 상기 단분산의 PMMA를 GPC 측정했을 때의, 흡광 광도 검출기(측정 파장 220nm)로 측정되는 피크탑 분자량에서의 시그널 강도(흡광도)이다. 단분산의 PMMA의 GPC 측정은, 가열된 복층 필름 대신에 단분산의 PMMA를 사용하는 것 및 흡광 광도 검출기의 측정 파장을 220nm로 변경한 것 이외에는, 전술한 복층 필름의 GPC 측정과 동일하게 하여 수행한다. 시그널 강도(x)는 시그널 강도(a)와 동일하게 하여 구할 수 있다. 시그널 강도(y)는 시그널 강도(b)와 동일하게 하여 구할 수 있다. x 및 y를 구할 때에 사용하는 단분산의 PMMA로서, 중량 평균 분자량 약 85000인 PMMA가 바람직하다.

[0077] (b/y)/(a/x)는 복층 필름의 중합체 성분 중의, 파장 280nm의 자외광을 흡수하는 구조를 갖는 성분의 함유량의 지표가 된다. 이 값이 큰 경우에는, 당해 함유량이 많은 것을 의미한다. 상술한대로, 시차 굴절률 검출기에 의한 시그널 강도는 대체로 필름 성분의 농도(g/l)에 비례한다. 한편, 흡광 광도 검출기에 의해 검출되는 것은 측정 파장인 280nm에 흡수를 갖는 성분만이고, 흡광 광도 검출기에 의한 시그널 강도(흡광도)는 280nm에 흡수를 갖는 성분의 농도에 비례한다. 통상, 시차 굴절률 검출기의 시그널 강도는 「밀리볼트」, 흡광 광도 검출기의 시그널 강도(흡광도)는 흡광 단위(absorbance unit(A.U))로 표시된다.

[0078] 단, 시차 굴절률 검출기에 의해 측정되는 시그널 강도(a) 및 흡광 광도 검출기에 의해 수득되는 시그널 강도(b)는 GPC 장치의 기종이나 측정 조건에 의해 다르기 때문에 양자의 비를 단순히 비교하는 것은 어렵다. 그것에 대하여, 본 발명에서는 이하에 설명하는 바와 같이, 시차 굴절률 검출기에 의해 수득되는 시그널 강도와 흡광 광도 검출기에 의해 수득되는 시그널 강도의 비를 GPC 장치의 기종이나 측정 조건에 의한 차가 없이 구할 수 있다.

[0079] 본 발명에서는, 시차 굴절률 검출기에 의한 단분산의 PMMA의 시그널 강도(x)에 대한 시차 굴절률 검출기에 의한 복층 필름의 시그널 강도(a)의 비(a/x)와, 흡광 광도 검출기에 의한 단분산의 PMMA의 시그널 강도(y)에 대한 흡광 광도 검출기에 의한 복층 필름의 시그널 강도(b)의 비(b/y)를 각각 구한다. 그리고, 양자의 비(b/y)/(a/x)를 구하고, 이것을 파장 280nm의 자외광을 흡수하는 구조를 갖는 성분의 함유량의 지표로 한다. 이와 같이, 단분산의 PMMA의 시그널 강도를 기준으로 사용함으로써, 장치의 기종이나 측정 조건에 관계없이, 동일한 지표에 의해 평가할 수 있다.

[0080] 본 발명의 복층 필름은, 하기 식(2')을 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (2'')를 충족시키는 것이 보다 바람직하다.

[0081]
$$1.50 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 1.50 \times 10^{-1} \quad (2')$$

[0082]
$$2.00 \times 10^{-2} < (b/y)/(a/x) < 1.00 \times 10^{-1} \quad (2'')$$

[0083] (b/y)/(a/x)가 1.00×10^{-2} 이하인 경우, 상술한대로, 복층 필름의 중합체 성분 중에 파장 280nm의 자외광을 흡수하는 성분이 적다. 따라서, 복층 필름 중의 이물(미용해분)이 증가한다. 그 때문에, 당해 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름 중의 이물(미용해분)도 증가하고, 당해 필름의 투명성이 저하된다. 반대로, (b/y)/(a/x)가 2.00×10^{-1} 이상인 경우, 필름의 중합체 성분 중에 파장 280nm의 자외광을 흡수하는 성분이 많다. 따라서, 수득된 복층 필름이 가열에 의해 착색된다. 또한, 당해 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름

이 착색된다.

[0084] 본 발명의 복층 필름에서의, 착색의 억제 및 이물(미용해분)의 저감의 밸런스가 우수한 관점에서는, 상기 GPC 측정에서의, 시차 굴절률 검출기로 측정되는 피크탑 분자량(A)와, 흡광 광도 검출기(측정 파장 320nm)로 측정되는 피크탑 분자량(C)가 하기 식 (3)

[0085] $(A-C)/A < 0.80$ (3)

[0086] 을 충족시키는 것이 바람직하다.

[0087] 피크탑 분자량(C)는 흡광 광도 검출기에서의 측정 파장이 320nm인 것 이외에는 피크탑 분자량(B)와 동일하게 하여 측정된다. 피크탑 분자량(C)는 복층 필름 중의 중합체 성분 중에 존재하는, 320nm에 흡수를 갖는 성분에 유래한다. 통상, 피크탑 분자량(C)보다도 피크탑 분자량(A)의 쪽이 크기 때문에, (A-C)/A는 양의 값이 된다. 피크탑 분자량(C)가 커지면, (A-C)/A는 작아지고, 피크탑 분자량(C)가 작아지면, (A-C)/A는 커진다. 즉, (A-C)/A가 큰 경우에는, 중합체 성분 중의 저분자량 성분에 320nm 파장의 자외선을 흡수하는 성분이 많은 것을 의미한다.

[0088] (A-C)/A가 0.80 이상인 경우, 상술한대로 저분자량 성분에 파장 320nm의 자외선을 흡수하는 성분이 많아진다. 이 경우에는, 수득된 복층 필름 중의 이물(미용해분)이 증가할 우려가 있다. 당해 이물(미용해분)이 증가한 경우, 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름 중의 이물(미용해분)도 증가하고, 당해 필름의 투명성이 저하할 우려가 있다. (A-C)/A는, 보다 바람직하게는 0.75 미만이고, 더욱 바람직하게는 0.70 미만이다.

[0089] 본 발명의 복층 필름은, 하기 식 (4)를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0090] $5.00 \times 10^{-3} < (c/y)/(a/x) < 7.00 \times 10^{-2}$ (4)

[0091] 식 (4) 중, a, x 및 y는 상기 식 (2)와 같다. c는, 피크탑 분자량(C)에서의 흡광 광도 검출기(측정 파장 320nm)로 측정되는 시그널 강도(흡광도)이다.

[0092] 여기에서, (c/y)/(a/x)은 복층 필름의 중합체 성분 중의, 파장 320nm의 자외광을 흡수하는 구조를 갖는 성분의 함유량의 지표가 된다. 이 값이 큰 경우에는, 당해 함유량이 많은 것을 의미한다. 그리고, 흡광 광도 검출기에서의 측정 파장이 320nm인 것 이외에는, 상술한 (b/y)/(a/x)와 동일하게 하여 구할 수 있다.

[0093] 본 발명의 필름은 하기 식 (4')을 충족시키는 것이 보다 바람직하고, 하기 식 (4'')을 충족시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0094] $7.00 \times 10^{-3} < (c/y)/(a/x) < 6.00 \times 10^{-2}$ (4')

[0095] $1.00 \times 10^{-2} < (c/y)/(a/x) < 5.00 \times 10^{-2}$ (4'')

[0096] (c/y)/(a/x)가 5.00×10^{-3} 이하인 경우, 상술한대로 복층 필름의 중합체 성분 중에 파장 320nm의 자외광을 흡수하는 성분이 적다. 따라서, 복층 필름 중의 이물(미용해분)이 증가할 우려가 있다. 당해 이물(미용해분)이 증가한 경우, 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름 중의 이물(미용해분)도 증가하고, 당해 필름의 투명성이 저하할 우려가 있다. 반대로, (c/y)/(a/x)가 7.00×10^{-2} 이상인 경우, 필름의 중합체 성분 중에 파장 320nm의 자외광을 흡수하는 성분이 많다. 따라서, 수득되는 복층 필름이 가열에 의해 착색되기 쉬운 우려가 있다. 또한, 당해 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름이 착색되기 쉬운 우려가 있다.

[0097] 본 발명에서, 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)의 점도 평균 중합도는, JIS-K 6726에 준하여 측정되는 원료의 PVA의 점도 평균 중합도로 나타낸다. 즉, PVA를 비누화도 99.5mol% 이상으로 재비누화하고, 정제한 후, 30℃의 수중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ 로부터 다음 식에 의해 구할 수 있다. PVA의 점도 평균 중합도와, 그것을 아세탈화하여 수득되는 폴리비닐 아세탈의 점도 평균 중합도는 실질적으로 같다.

[0098] $P = ([\eta] \times 10000 / 8.29)^{(1/0.62)}$

[0099] 상기 폴리비닐 아세탈의 점도 평균 중합도는 1400 내지 5000이고, 1500 내지 3500이 바람직하다. 점도 평균 중합도가 1400 미만인 경우에는, 복층 필름의 강도가 부족하다. 반대로, 중합도가 5000을 초과하는 경우에는 용융 점도가 지나치게 높아지게 되어 제막이 곤란해진다.

- [0100] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(I)의 아세탈화도는 55 내지 80몰%이다. 아세탈화도가 55몰% 미만인 경우, 가스제 등의 상용성이 저하된다. 또한, 복층 필름 중의 이물(미용해분)이 증가한다. 또한, 당해 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름 중의 이물(미용해분)도 증가하고, 당해 필름의 투명성이 저하한다. 폴리비닐 아세탈(I)의 아세탈화도는, 바람직하게는 60몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 65몰% 이상이다. 한편, 아세탈화도가 80몰%를 초과하는 경우에는, 착색되기 쉬워지는 경우가 있다. 폴리비닐 아세탈(I)의 아세탈화도는 바람직하게는 75몰% 이하이다.
- [0101] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(II)의 아세탈화도는 70 내지 85몰%이다. 아세탈화도가 85몰%를 초과하는 경우에는 아세탈화 반응의 효율이 현저하게 저하한다. 또한, 복층 필름이 가열에 의해 착색된다. 또한, 당해 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름도 착색된다. 폴리비닐 아세탈(II)의 아세탈화도는 바람직하게는 80몰% 이하이다. 한편, 아세탈화도가 70몰% 미만인 경우, 필름 중의 이물(미용해분)이 증가하는 경우가 있다.
- [0102] 수득되는 복층 필름의 내착색성과 이물(미용해분)량의 밸런스가 우수한 점에서는, 폴리비닐 아세탈(I)의 아세탈화도와 폴리비닐 아세탈(II)의 아세탈화도의 차이(II-I)가 2몰% 이상인 것이 바람직하고, 4몰% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0103] 또한, 본 발명에서 아세탈화도는 폴리비닐 아세탈을 구성하는 전체 단량체 단위에 대한, 아세탈화된 비닐 알코올 단량체 단위의 비율을 나타낸다. 원료의 PVA 중의 비닐 알코올 단량체 단위 중, 아세탈화되지 않았던 것은, 수득되는 폴리비닐 아세탈 중에서 비닐 알코올 단량체 단위로서 잔존한다.
- [0104] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(I)의 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은 0.1 내지 1.5몰%이다. 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1몰%미만인 경우, 폴리비닐 아세탈을 안정하게 제조할 수 없고, 제막할 수 없다. 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 0.3몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.7몰% 이상이다. 한편, 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 1.2몰% 이하이다.
- [0105] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(II)의 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은 5 내지 15몰%이다. 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 15몰%를 초과하는 경우에는, 수득되는 복층 필름이 가열에 의해 착색된다. 또한, 당해 복층 필름의 회수물을 사용하여 제조되는 필름도 착색된다. 폴리비닐 아세탈(II)의 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 13몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이다. 한편, 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은 바람직하게는 6몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 7몰% 이상이다. 폴리비닐 아세탈(II)의 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 상기 범위에 있음으로써, 층(Y)가 연질층이 되고, 본 발명의 복층 필름은 실용적인 역학적 강도를 유지한 채, 우수한 차음 성능을 갖는다.
- [0106] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(I)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량이 18.5 내지 44.9몰%인 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(II)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량이 5 내지 25몰%인 것이 바람직하다.
- [0107] 또한, 본 발명에서 폴리비닐 아세탈(I)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량(몰%)이 폴리비닐 아세탈(II)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량(몰%)보다도 많은 것이 바람직하다. 층(X) 및 층(Y)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량에 차이를 줌으로써, 층(Y)에 대한 계면활성제의 친화성이 층(X)에 대한 친화성보다도 높아지게 되는 결과, 계면활성제의 블리드 아웃(bleed out)을 효과적으로 억제할 수 있다. 폴리비닐 아세탈(I)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량과 폴리비닐 아세탈(II)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량과의 차이(I-II)가 5몰% 이상인 것이 바람직하고, 10몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 차이(I-II)가 30몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0108] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II) 중의, 아세탈화된 단량체 단위, 비닐 에스테르 단량체 단위 및 비닐 알코올 단량체 단위 이외의 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 5몰% 이하이다.
- [0109] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)는, 통상, PVA를 아세탈화함으로써 제조한다.
- [0110] 폴리비닐 아세탈의 제조에 사용되는 원료 PVA의 비누화도는 80 내지 99.9몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 82 내지 99.7몰%이고, 더욱 바람직하게는 85 내지 99.5몰%이고, 특히 바람직하게는 87 내지 99.3몰%이다.

원료 PVA의 비누화도가 80몰% 미만인 경우, 수득되는 복층 필름 중의 이물(미용해분)이 증가할 우려나, 수득되는 복층 필름이 가열에 의해 착색되기 쉬울 우려가 있다. 한편, 비누화도가 99.9몰%를 초과하는 경우, PVA를 안정하게 제조할 수 없는 경우가 있다. PVA의 비누화도는 JIS-K 6726에 준하여 측정된다.

[0111] 원료 PVA는 카복실산의 알칼리 금속염을 함유해도 좋고, 그 함유량은 알칼리금속의 질량 환산으로 0.50질량% 이하가 바람직하고, 0.37질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.28질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0.23질량% 이하가 특히 바람직하다. 원료 PVA 중의 카복실산의 알칼리 금속염의 함유량이 0.50질량%를 초과하는 경우, 수득되는 복층 필름이 착색되기 쉬울 우려가 있다. 카복실산의 알칼리 금속염의 함유량(알칼리 금속의 질량 환산)은, PVA를 백금 도가니에서 탄화한 뒤, 수득된 회분을 ICP 발광 분석에 의해 측정하여 수득한 알칼리 금속 이온량으로부터 구할 수 있다.

[0112] 원료 PVA의 제조에 사용되는 비닐 에스테르 단량체로서는, 예를 들면 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 발레르산 비닐, 카프린산 비닐, 라우르산비닐, 스테아르산 비닐, 벤조산 비닐, 피발산 비닐 및 버사틱산 비닐 등을 들 수 있고, 특히 아세트산 비닐이 바람직하다.

[0113] 또한, 원료 PVA는 비닐 에스테르 단량체를 2-머캅도에탄올, n-도데실머캅단, 머캅도아세트산, 3-머캅도프로피온산 등의 티올 화합물의 존재하에서 중합시켜, 수득된 폴리비닐 에스테르를 비누화함으로써도 제조할 수도 있다. 이 방법에 의해, 티올 화합물에 유래하는 관능기가 말단에 도입된 PVA가 수득된다.

[0114] 비닐 에스테르 단량체를 중합하는 방법으로서, 괴상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등의 공지 방법을 들 수 있다. 그 방법 중에서도, 무용매에서 수행하는 괴상 중합법 또는 알코올 등의 용매를 사용하여 수행하는 용액 중합법이 통상 채용된다. 본 발명의 효과를 높이는 점에서는, 저급 알코올과 함께 중합하는 용액 중합법이 바람직하다. 저급 알코올로서는 특별히 한정은 되지 않지만, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등 탄소수 3 이하의 알코올이 바람직하고, 통상 메탄올이 사용된다. 괴상 중합법이나 용액 중합법에서 중합 반응을 수행함에 있어서, 반응의 방식은 회분식 및 연속식의 어느 쪽의 방식으로든 실시 가능하다. 중합 반응에 사용되는 개시제로서는, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조계 개시제; 과산화벤조일, n-프로필퍼옥시카보네이트, 퍼옥시디카보네이트 등의 유기 과산화물계 개시제 등 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 공지 개시제를 들 수 있다. 그 중에서도, 60℃에서의 반감기가 10 내지 110분의 유기화 산화물계 개시제가 바람직하고, 특히 퍼옥시디카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 중합 반응을 수행할 때의 중합 온도에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 5℃내지 200℃의 범위가 적당하다.

[0115] 비닐 에스테르 단량체를 라디칼 중합시킬 때에는, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위이면, 필요에 따라 공중합 가능한 단량체를 공중합시킬 수 있다. 이러한 단량체로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센 등의 α-올레핀; 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 무수말레산, 무수이타콘산 등의 카복실산 또는 그 유도체; 아크릴산 또는 그 염; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필 등의 아크릴산 에스테르류; 메타크릴산 또는 그 염; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필 등의 메타크릴산 에스테르류; 아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드 등의 아크릴 아미드 유도체; 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드 등의 메타크릴아미드 유도체; 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, n-프로필 비닐 에테르, 이소프로필 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르 등의 비닐 에테르류; 에틸렌글리콜 비닐 에테르, 1,3-프로판디올 비닐 에테르, 1,4-부탄디올 비닐 에테르 등의 하이드록시기 함유 비닐 에테르류; 알릴 아세테이트, 프로필 알릴에테르, 부틸 알릴에테르, 헥실 알릴 에테르 등의 알릴 에테르류; 옥시알킬렌기를 갖는 단량체; 아세트산이소프로페닐, 3-부텐-1-올, 4-펜텐-1-올, 5-헥센-1-올, 7-옥텐-1-올, 9-데센-1-올, 3-메틸-3-부텐-1-올 등의 하이드록시기 함유 α-올레핀류; 에틸렌술폰산, 알릴술폰산, 메트알릴술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 등의 술폰산기를 갖는 단량체; 비닐옥시에틸트리메틸암모늄클로라이드, 비닐옥시부틸트리메틸암모늄클로라이드, 비닐옥시에틸디메틸아민, 비닐옥시메틸디에틸아민, N-아크릴아미드메틸트리메틸암모늄클로라이드, N-아크릴아미드에틸트리메틸암모늄클로라이드, N-아크릴아미디디메틸아민, 알릴트리메틸암모늄클로라이드, 메트알릴트리메틸암모늄클로라이드, 디메틸알릴아민, 알릴에틸아민 등의 양이온기를 갖는 단량체; 비닐트리메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, 3-(메타)아크릴아미드-프로필트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴아미드-프로필트리에톡시실란 등의 실릴기를 갖는 단량체 등을 들 수 있다. 이들 비닐 에스테르 단량체와 공중합 가능한 단량체의 사용량은 그 사용되는 목적 및 용도 등에 의해서도 다르지만, 통상 공중합에 사용되는 모든 단량체를 기준으로 한 비율로 20몰% 이하, 바람직하게는 10몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 5몰% 이하이다.

- [0116] 상술의 방법에 의해 수득된 폴리비닐 에스테르를 알코올 용매중에서 비누화함으로써 PVA가 수득된다.
- [0117] 폴리비닐 에스테르의 비누화 반응의 촉매로서는 통상 알칼리성 물질이 사용되고, 그 예로서, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속의 수산화물, 및 나트륨메톡사이드 등의 알칼리 금속 알콕사이드를 들 수 있다. 알칼리성 물질의 사용량은 폴리비닐 에스테르의 비닐 에스테르 단량체 단위를 기준으로 한 몰비로 0.002 내지 0.2의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.004 내지 0.1의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 비누화 촉매는, 비누화 반응의 초기에 일괄하여 첨가해도 좋고, 비누화 반응의 초기에 일부를 첨가하고, 나머지를 비누화 반응의 도중에 첨가해도 좋다.
- [0118] 비누화 반응에 사용할 수 있는 용매로서는, 메탄올, 아세트산메틸, 디메틸설폭사이드, 디에틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 이들의 용매 중에서도 메탄올이 바람직하게 사용된다. 그 사용에 있어서, 메탄올의 함유율이 바람직하게는 0.001 내지 1중량%, 보다 바람직하게는 0.003 내지 0.9중량%, 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.8중량%로 조정된다.
- [0119] 비누화 반응은, 바람직하게는 5 내지 80℃, 보다 바람직하게는 20 내지 70℃의 온도에서 수행된다. 비누화 반응에 필요한 시간은 바람직하게는 5분간 내지 10시간, 보다 바람직하게는 10분간 내지 5시간이다. 비누화 반응은 배치법 및 연속법의 어느 쪽의 방식에 의해서도 실시 가능하다. 비누화 반응의 종료 후에, 필요에 따라 잔존하는 비누화 촉매를 중화해도 좋다. 사용 가능한 중화제로서, 아세트산, 락트산 등의 유기산 및 아세트산메틸 등의 에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0120] 비누화 반응시에 첨가한 알칼리 금속을 함유하는 알칼리성 물질은 통상, 비누화 반응의 진행에 의해 생기는 아세트산메틸 등의 에스테르에 의해 중화되거나, 아세트산 등의 카복실산 첨가 등에 의해 중화된다. 이때, 아세트산나트륨 등의 카복실산의 알칼리 금속염이 생긴다. 상술한대로, 원료의 PVA는 카복실산의 알칼리 금속염을 소정량 함유하는 것이 바람직하다.
- [0121] 이러한 PVA를 수득하기 위해서, 비누화 후에 PVA를 메탄올 등의 저급 알코올을 포함하는 세정액으로 세정해도 좋다. 상기 세정액은 저급 알코올 100질량부에 대하여 20질량부 이하의 물을 포함하고 있어도 좋다. 또한, 상기 세정액은 비누화 공정에서 생성하는 아세트산메틸 등의 에스테르를 포함하고 있어도 좋다. 이때의, 에스테르의 함유량으로서는 특별히 제한은 없지만, 저급 알코올 100질량부에 대하여, 1000질량부 이하가 바람직하다. 세정에 사용하는 세정액의 첨가량으로서는, 비누화에 의해 수득되는, 알코올에 의해 PVA가 팽윤한 겔 100질량부에 대하여, 100질량부 내지 10000질량부가 바람직하고, 150질량부 내지 5000질량부가 보다 바람직하고, 200질량부 내지 1000질량부가 더욱 바람직하다. 세정액의 첨가량이 100질량부 미만인 경우에는, 카복실산의 알칼리 금속염 양이 상기 범위를 초과할 우려가 있다. 한편, 세정액의 첨가량이 10000질량부를 초과하는 경우에는, 첨가량을 늘림에 의한 세정 효과의 개선을 기대할 수 없다. 세정의 방법으로서, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 조(槽) 내에 PVA(팽윤한 겔)와 세정액을 첨가하고, 5 내지 100℃에서 5분 내지 180분 정도 교반 또는 정치하고 탈액하는 공정을, 카복실산의 알칼리 금속염의 함유량이 상기 범위가 될 때까지 반복하는 배치 방식을 들 수 있다. 또한, 대략 배치 방식과 같은 온도, 같은 시간에서 탭 정상부터 PVA를 연속적으로 첨가하는 동시에, 탭 저부부터 세정액을 연속적으로 첨가하고, 양자를 접촉 교류시키는 연속 방식도 들 수 있다.
- [0122] 원료 PVA에 함유되는 카복실산의 알칼리 금속염으로서는, 상술한 비누화 공정에서 사용하는 알칼리 촉매, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메틸레이트 등을 카복실산으로 중화하여 수득되는 것, 또한 중합 공정에서 사용하는 아세트산 비닐 등의 원료 비닐 에스테르 단량체의 가알코올 분해를 억제하는 목적으로 첨가되는 카복실산이, 비누화 공정에서 중화되어서 수득되는 것, 라디칼 중합을 정지시키기 위해서 첨가하는 금지체로서 공액 이중 결합을 갖는 카복실산을 사용한 경우에, 당해 카복실산이 비누화 공정에서 중화되어서 수득되는 것, 또는 의도적으로 첨가된 것 등이 포함된다. 구체적인 예로서는, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 프로피온산나트륨, 프로피온산칼륨, 글리세린산나트륨, 글리세린산칼륨, 말산나트륨, 말산칼륨, 시트르산나트륨, 시트르산칼륨, 락트산나트륨, 락트산칼륨, 타르타르산나트륨, 타르타르산칼륨, 살리실산나트륨, 살리실산칼륨, 말론산나트륨, 말론산칼륨, 숙신산나트륨, 숙신산칼륨, 말레산나트륨, 말레산칼륨, 프탈산나트륨, 프탈산칼륨, 옥살산나트륨, 옥살산칼륨, 글루타르산나트륨, 글루타르산칼륨, 아비에틴산나트륨, 아비에틴산칼륨, 소르빈산나트륨, 소르빈산칼륨, 2,4,6-옥타트리엔-1-카복실산나트륨, 2,4,6-옥타트리엔-1-카복실산칼륨, 엘레오스테아르산나트륨, 엘레오스테아르산칼륨, 2,4,6,8-데카테트라엔-1-카복실산나트륨, 2,4,6,8-데카테트라엔-1-카복실산칼륨, 레티노산나트륨, 레티노산칼륨 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 이렇게 수득된 PVA를 아세탈화하여 필름의 제조에 사용되는 폴리비닐 아세탈을 제조한다. 아세탈화의 방법은

특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 방법을 들 수 있다. 80 내지 100℃로 가열하여 PVA를 물에 용해시킨 후, 10 내지 60분 걸려서 서서히 냉각함으로써, PVA의 3 내지 40질량% 수용액을 수득한다. 온도가 -10 내지 30℃까지 저하되었을 때, 상기 수용액에 알데히드 및 산 촉매를 첨가하고, 온도를 일정하게 유지하면서, 30 내지 300분간 아세탈화 반응을 수행한다. 그 때, 일정한 아세탈화도에 도달한 폴리비닐 아세탈이 석출된다. 그 후 반응액을 30 내지 300분 걸려서 25 내지 80℃까지 승온하고, 그 온도를 10분 내지 25시간 유지한다(이 온도를 마지막 단계시 반응 온도라고 한다). 이어서 반응 용액에, 필요에 따라 알칼리 등의 중화제를 첨가하여 산촉매를 중화하고, 수세, 건조함으로써, 폴리비닐 아세탈을 수득한다.

[0124] 일반적으로, 이러한 반응이나 처리의 공정에 있어서 폴리비닐 아세탈로 이루어지는 응집 입자가 생기고, 조립자를 형성하기 쉽다. 이러한 조립자가 생긴 경우에는, 배치간 편차의 원인이 될 우려가 있다. 그것에 대하여, 후술하는 소정의 방법을 사용하여 제조한 PVA를 원료로 한 경우, 종래품보다 조립자의 생성이 억제되고, 그 결과 수득되는 폴리비닐 아세탈을 용융 제막했을 때에, 이물(미용해분)이 저감된 필름을 수득할 수 있다.

[0125] 아세탈화 반응에 사용하는 산 촉매로서는 특별히 한정되지 않고, 유기산 및 무기산의 어느 것이이라도 사용 가능하고, 예를 들면 아세트산, 파라톨루엔설폰산, 질산, 황산, 염산 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도 염산, 황산, 질산이 바람직하게 사용된다. 또한 일반적으로는, 질산을 사용한 경우에는, 아세탈화 반응의 반응속도가 빨라져서, 생산성의 향상이 기대되는 한편, 수득되는 폴리비닐 아세탈의 입자가 조대해지기 쉽고, 배치간의 편차가 커지는 경향이 있지만, 본 발명의 PVA를 원료로 한 경우, 조립자의 생성이 억제되고, 결과적으로, 수득된 폴리비닐 아세탈을 용융 제막했을 때에, 이물(미용해분)이 저감된 필름을 수득할 수 있다.

[0126] 폴리비닐 아세탈의 아세탈화 반응에 사용되는 알데히드는 특별히 한정되지 않지만, 종래 공지의 탄소수 1 내지 8의 알데히드가 바람직하고, 탄소수 4 내지 6의 알데히드가 보다 바람직하고, n-부틸알데히드가 특히 바람직하다. 본 발명에서는, 알데히드를 2종류 이상 병용해서 수득되는 폴리비닐 아세탈을 사용할 수도 있다.

[0127] 본 발명에서, 복층 필름의 GPC 측정에 의해 구해지는 각 값이 각각 상술한 범위에 들어가도록 조정하는 방법으로서, 1) 폴리비닐 아세탈에 산화 방지제를 첨가하여 제막하는 방법, 2) 소정의 방법을 사용하여 제조한 PVA를 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)의 원료로서 사용하는 방법을 들 수 있다. 이들 방법을 적절히 조합해도 좋다.

[0128] 상기 1)의 방법에서 사용되는 산화 방지제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제, 유허계 산화 방지제 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도 페놀계 산화 방지제가 바람직하고, 알킬 치환 페놀계 산화 방지제가 특히 바람직하다.

[0129] 페놀계 산화 방지제의 예로서는, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸 벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2,4-디t-아밀-6-(1-(3,5-디t-아밀-2-하이드록시페닐)에틸)페닐아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물; 2,6-디t-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디t-부틸-4-에틸페놀, 옥타데실-3-(3,5-디t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(6-t-부틸-m-크레졸), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 비스(3-사이클로헥실-2-하이드록시-5-메틸페닐)메탄, 3,9-비스(2-(3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 테트라키스(메틸렌-3-(3',5'-디t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트)메탄, 트리에틸렌글리콜비스(3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트) 등의 알킬 치환 페놀계 화합물; 6-(4-하이드록시-3,5-디t-부틸아닐리노)-2,4-비스-옥틸티오-1,3,5-트리아진, 6-(4-하이드록시-3,5-디메틸아닐리노)-2,4-비스-옥틸티오-1,3,5-트리아진, 6-(4-하이드록시-3-메틸-5-t-부틸아닐리노)-2,4-비스-옥틸티오-1,3,5-트리아진, 2-옥틸티오-4,6-비스-(3,5-디t-부틸-4-옥시아닐리노)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진계 함유 페놀계 화합물 등이 있다.

[0130] 인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐이소데실 포스파이트, 페닐다이소데실 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리스(디노닐페닐) 포스파이트, 트리스(2-t-부틸-4-메틸페닐) 포스파이트, 트리스(사이클로헥실페닐) 포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디t-부틸페닐)옥틸 포스파이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(3,5-디t-부틸-4-하이드록시벤질)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-데실옥시-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌 등의 모노포스파이트계 화합물; 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디트리데실포스파이트), 4,4'-이소프로필리덴-비스(페닐-디알킬(C12 내지 C15) 포스파이트), 4,4'-이소프로필리덴-비스(디페닐모노알킬(C12 내지 C15) 포스파이트), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-디트리데실포스파이트-5-t-부틸페닐)부탄, 테트라키스(2,4-디t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌

포스파이트 등의 디포스파이트계 화합물 등이 있다. 그 중에서도 모노 포스파이트계 화합물이 바람직하다.

- [0131] 유허계 산화 방지제로서는, 예를 들면 디라우릴3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴3,3'-티오디프로피오네이트, 라우릴스테아릴3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리스리톨-테트라키스-(β-라우릴-티오프로피오네이트), 3,9-비스(2-도데실티오에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 등이 있다.
- [0132] 이들 산화 방지제는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 산화 방지제의 배합량은 특별히 제한은 없지만, 폴리비닐 아세탈 100질량부에 대하여 0.001 내지 5질량부, 바람직하게는 0.01 내지 1질량부의 범위이다. 산화 방지제의 양이 0.001질량부 미만인 경우에는 충분한 효과가 발현하지 않는 경우가 있고, 또한 5질량부를 초과하는 경우, 배합량을 늘림에 의한 효과의 향상을 기대할 수 없다.
- [0133] 상기 2)의 방법에 사용되는 PVA의 제조 방법으로서, 하기 A) 내지 H)를 들 수 있다.
- [0134] A) 원료 비닐 에스테르 단량체에 포함되는 라디칼 중합 금지제를 미리 제거한 비닐 에스테르 단량체를 중합에 사용한다.
- [0135] B) 원료 비닐 에스테르 단량체 중에 포함되는 불순물의 합계 함유량이, 바람직하게는 1 내지 1200ppm, 보다 바람직하게는 3 내지 1100ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 1000ppm인 비닐 에스테르 단량체를 라디칼 중합에 사용한다. 불순물로서는, 아세트알데히드, 크로톤알데히드, 아크롤레인 등의 알데히드; 동(同) 알데히드가 용매의 알코올에 의해 아세탈화한 아세트알데히드디메틸아세탈, 크로톤알데히드디메틸아세탈, 아크롤레인디메틸아세탈 등의 아세탈; 아세톤 등의 케톤; 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0136] C) 알코올 용매 중에서 원료 비닐 에스테르 단량체를 라디칼 중합하고, 미반응 단량체를 회수 재이용하는 일련의 공정에서, 알코올이나 미량의 수분에 의한 단량체의 가알코올 분해나 가수분해를 억제하기 위해서, 유기산, 구체적으로는 글리콜산, 글리세린산, 말산, 시트르산, 락트산, 타르타르산, 살리실산 등의 하이드록시카복실산; 말론산, 석신산, 말레산, 프탈산, 옥살산, 글루타르산 등의 다가(多價)카복실산 등을 첨가하고, 분해에 의해 생기는 아세트알데히드 등의 알데히드의 생성을 최대한 억제한다. 유기산의 첨가량으로서는, 원료 비닐 에스테르 단량체에 대하여, 바람직하게는 1 내지 500ppm, 보다 바람직하게는 3 내지 300ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 100ppm이다.
- [0137] D) 중합에 사용하는 용매로서, 불순물의 합계 함유량이, 바람직하게는 1 내지 1200ppm, 보다 바람직하게는 3 내지 1100ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 1000ppm인 것을 사용한다. 용매 중에 포함되는 불순물로서는, 원료 비닐 에스테르 단량체 중에 포함되는 불순물로서 상술한 것을 들 수 있다.
- [0138] E) 비닐 에스테르 단량체를 라디칼 중합할 때에, 비닐 에스테르 단량체에 대한 용매의 비를 높인다.
- [0139] F) 비닐 에스테르 단량체를 라디칼 중합할 때에 사용하는 라디칼 중합 개시제로서, 유기 과산화물을 사용한다. 유기 과산화물로서는, 아세틸퍼옥사이드, 이소부틸퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시카보네이트, 디알릴퍼옥시디카보네이트, 디n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디미리스틸퍼옥시디카보네이트, 디(2-에톡시에틸)퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, 디(메톡시이소프로필)퍼옥시디카보네이트, 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있고, 특히, 60℃에서의 반감기가 10 내지 110분의 퍼옥시디카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0140] G) 비닐 에스테르 단량체의 라디칼 중합 후에, 중합을 억제하기 위해서 금지제를 첨가하는 경우, 잔존하는 미분해의 라디칼 중합 개시제에 대하여 5몰당량 이하의 금지제를 첨가한다. 금지제의 종류로서는, 분자량이 1000 이하의 공액 이중결합을 갖는 화합물로서, 라디칼을 안정화시켜서 중합반응을 저해하는 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-t-부틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-펜타디엔, 2,4-디메틸-1,3-펜타디엔, 3,4-디메틸-1,3-펜타디엔, 3-에틸-1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,4-헥사디엔, 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,3-사이클로펜타디엔, 1,3-사이클로헥사디엔, 1-메톡시-1,3-부타디엔, 2-메톡시-1,3-부타디엔, 1-에톡시-1,3-부타디엔, 2-에톡시-1,3-부타디엔, 2-니트로-1,3-부타디엔, 클로로프렌, 1-클로로-1,3-부타디엔, 1-브로모-1,3-부타디엔, 2-브로모-1,3-부타디엔, 폴벤, 트로폰, 오시넨, 펠란드렌, 미르센, 파르네센, 셴브렌, 소르빈산, 소르빈산 에스테르, 소르빈산염, 아비에트산 등의 탄소-탄소 이중 결합 2개의 공액 구조로 이루어진 공액 디엔; 1,3,5-헥사트리엔, 2,4,6-옥타트리엔-1-카복실산, 엘레오스테아르산, 동유, 콜레칼시페롤 등의 탄소-탄소 이중 결합 3개의 공액구조로 이루어진 공액 트리엔; 사이클로옥타테트라엔, 2,4,6,8-데카테트라엔-1-카복실산, 레티놀, 레티노산 등의 탄소-탄소 이중 결합 4개 이상의 공액구조로 이루어진 공액 폴리엔 등의 폴리엔을 들 수 있다. 또한, 1,3-펜타디엔, 미르센, 파르네센처럼 복수의 입체 이성체를 갖는 것에 대

해서는, 그 어느 것인가를 사용해도 좋다. 또한, p-벤조퀴논, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 2-페닐-1-프로펜, 2-페닐-1-부텐, 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐, 3,5-디페닐-5-메틸-2-헵텐, 2,4,6-트리페닐-4,6-디메틸-1-헵텐, 3,5,7-트리페닐-5-에틸-7-메틸-2-노넨, 1,3-디페닐-1-부텐, 2,4-디페닐-4-메틸-2-펜텐, 3,5-디페닐-5-메틸-3-헵텐, 1,3,5-트리페닐-1-헥센, 2,4,6-트리페닐-4,6-디메틸-2-헵텐, 3,5,7-트리페닐-5-에틸-7-메틸-3-노넨, 1-페닐-1,3-부타디엔, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔 등의 방향족계 화합물을 들 수 있다.

[0141] H) 잔존하는 비닐 에스테르 단량체가 최대한 제거된 폴리비닐 에스테르의 알코올 용액을 비누화 반응에 사용한다. 바람직하게는 잔존 단량체의 제거율 99% 이상, 보다 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.8% 이상의 것을 사용한다.

[0142] A) 내지 H)를 적절히 조합함으로써 원하는 PVA가 수득된다. 이렇게 수득된 PVA를 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)의 원료로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0143] 층(X) 및 층(Y)가 각각 가소제를 함유하는 것이 바람직하다. 층(X) 및 층(Y)에 함유되는 가소제는 본 발명의 효과를 손상하지 않고, 폴리비닐 아세탈과의 상용성에 문제가 없으면 특별히 제한은 없다. 상기 가소제는 단독으로, 또는 2종이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 가소제로서, 양 말단에 수산기를 갖는 올리고알킬렌글리콜과 지방족 카복실산과의 디에스테르, 알킬렌디카복실산과 지방족 1가 알코올의 디에스테르가 바람직하다. 양 말단에 수산기를 갖는 올리고알킬렌글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜의 2량체 및 3량체, 1,3-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜의 2량체 및 3량체, 1,2-부틸렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜의 2량체 및 3량체, 1,4-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜의 2량체 및 3량체, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,2-데칸디올, 1,4-사이클로헥산디올 등을 들 수 있다. 지방족 카복실산으로서, 아세트산, 프로판산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 2-에틸헥산산, 노난산, 데칸산 등을 들 수 있다. 여기에서, 올리고알킬렌글리콜과 지방족 카복실산과의 조합은 임의이고, 복수의 올리고알킬렌글리콜과 복수의 카복실산과의 조합이라도 좋다. 이것들 중에서도, 트리에틸렌글리콜과 2-에틸헥산산의 디에스테르가 취급성(성형시의 휘발성) 등의 관점에서 바람직하다. 특히 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트가 바람직하다. 또한, 알킬렌디카복실산으로서, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 세바스산 등을 들 수 있다. 지방족 1가 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 노난올, 데칸올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올 등을 들 수 있다. 여기에서, 알킬렌디카복실산과 지방족 1가 알코올과의 조합은 임의이고, 복수의 알킬렌디카복실산과 복수의 지방족 1가 알코올과의 조합이라도 좋다.

[0144] 상기 가소제로서, 수산기를 갖는 지방족 에스테르 화합물, 수산기를 갖는 지방족 에테르 화합물 등의 수산기를 갖는 지방족 화합물을 사용할 수도 있다. 이들 화합물 중의 수산기의 수는, 바람직하게는 2개 이상이고, 보다 바람직하게는 2 내지 3개이다. 수산기를 갖는 지방족 에스테르 화합물이란 에스테르 결합을 적어도 1개 포함하고, 또한 수산기를 갖는 화합물이고, 또한 수산기를 갖는 지방족 에테르 화합물과는 에테르 결합을 적어도 1개 포함하고, 또한 수산기를 갖는 화합물이다.

[0145] 수산기를 갖는 지방족 에스테르 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 리시놀산 메틸, 리시놀산부틸, 리시놀산 2-에틸헥실, 리시놀산(2-하이드록시에틸), 글리세린모노리시놀산 에스테르, 글리세린디리시놀산 에스테르, 글리세린트리리시놀산 에스테르, 글리세린디리시놀산 에스테르 모노올레인산 에스테르, 올레인산(2-하이드록시에틸), 2-에틸헥산산(2-하이드록시에틸), 리시놀산{2-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]에틸}2-에틸헥산산{2-[2-(2-하이드록시에톡시)에톡시]에틸}, 리시놀산메틸, 리시놀산에틸, 리시놀산부틸, 리시놀산옥틸, 6-하이드록시헥산산옥틸, 12-하이드록시스테아르산메틸, 피마자유 등 외, 수산기를 갖는 폴리에스테르 화합물을 들 수 있다. 또한, 피마자유란 피마의 종자로부터 수득되는 글리세린트리카복실산 에스테르로서, 카복실산 에스테르 부분의 대부분, 통상 80 내지 95질량%가 리시놀산 에스테르이고, 나머지가 팔미트산 에스테르, 스테아르산 에스테르, 올레인산 에스테르, 리놀산 에스테르, 리놀렌산 에스테르 등으로 구성된다.

[0146] 수산기를 갖는 폴리에스테르 화합물로서는, 예를 들면 다가 카복실산과 다가 알코올의 축합 공중합체로서 수산기를 갖는 지방족 폴리에스테르, 하이드록시카복실산의 중합체로서 수산기를 갖는 지방족 폴리에스테르, 수산기를 갖는 지방족 폴리카보네이트폴리올 등을 들 수 있다.

[0147] 다가 카복실산과 다가 알코올의 축합 공중합체로서 수산기를 갖는 지방족 폴리에스테르는, 지방족 다가 카복실산과 지방족 다가 알코올을 다가 알코올 과잉하에서 축합 중합시킴으로써 수득된다.

- [0148] 지방족 다가 카복실산으로서는 석신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 세바스산, 도데칸2산, 1,2-사이클로헥산디카복실산 등의 지방족 2가 카복실산, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,3,5-펜타트리카복실산 등의 지방족 3가 카복실산 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 그 중에서도 지방족 2가 카복실산, 특히 탄소수 6 내지 10의 지방족 2가 카복실산이 적합하다. 또한, 지방족 다가 알코올로서는, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,2-옥탄디올, 1,2-노난디올, 1,8-노난디올, 1,9-노난디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 지방족 2가 알코올; 글리세린 등의 지방족 3가 알코올; 에리트리톨, 펜타에리트리톨 등의 지방족 4가 알코올 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 그 중에서도 지방족 2가 알코올이 수득되는 폴리에스테르의 내후성도 우수한 관점에서 적합하다.
- [0149] 하이드록시카복실산의 중합체로서 수산기를 갖는 지방족 폴리에스테르는 하이드록시카복실산을 축합 중합시킴으로써 수득된다. 하이드록시카복실산으로서는 글리콜산, 락트산, 2-하이드록시부탄산, 3-하이드록시부탄산, 4-하이드록시부탄산, 6-하이드록시헥산산, 리시놀산 등을 들 수 있다. 또한 이들 하이드록시카복실산이 분자내 축합한 락톤 화합물도 원료로서 사용할 수 있다. 락톤 화합물로서는, β-부티로락톤, δ-발레로락톤, ε-카프로락톤, 4-메틸-δ-발레로락톤 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 락톤 화합물을 사용하는 경우에는 개환 중합에 의해 폴리에스테르를 수득할 수 있다. 그 중에서도, 폴리에스테르의 내열성도 우수한 관점에서, 6-하이드록시카복실산 또는 ε-카프로락톤이 바람직하다.
- [0150] 수산기를 갖는 지방족 에테르 화합물로서는, 에틸렌글리콜모노헥실에테르나, 수산기를 갖는 지방족 폴리에테르 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수산기를 갖는 지방족 폴리에테르 화합물이 바람직하다. 수산기를 갖는 지방족 폴리에테르 화합물은, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 등의 지방족 다가 알코올의 중합체이고 또한 수산기를 갖는 화합물이고, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등이 바람직하다.
- [0151] 수산기를 갖는 지방족 화합물의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 200 내지 2000, 보다 바람직하게는 220 내지 1000, 더욱 바람직하게는 250 내지 700이다. 또 상기 화합물의 수산기수에 기초하는 수평균 분자량은 특별히 한정 되지 않지만, 200 내지 2000인 것이 바람직하고, 220 내지 1700인 것이 보다 바람직하고, 240 내지 1500인 것이 더욱 바람직하다. 수산기수에 기초하는 수평균 분자량이 200보다 작으면, 당해 화합물의 비점이 충분히 높지 않은 경우가 있고, 휘발성이 높은 것이 문제가 되는 경우가 있다. 수산기수에 기초하는 수평균 분자량이 2000보다 크면, 당해 화합물과 폴리비닐 아세탈과의 상용성이 불충분하게 되는 경우가 있다. 또한 수산기수에 기초하는 수평균 분자량은, (수산기를 갖는 화합물 1분자당의 수산기의 수)/(수산기를 갖는 화합물 1g당의 수산기의 물질량 [mol/g])=1000×(수산기를 갖는 화합물 1분자당의 수산기의 수)/((수산기를 갖는 화합물의 수산기수)/56)로 수득되는 값이다. 여기에서, 수산기를 갖는 지방족 화합물을 2종류 이상 혼합하여 사용하는 경우의 수산기를 갖는 화합물 1분자당의 수산기의 수는, 그 혼합물에 포함되는 수산기를 갖는 화합물 1분자당의 평균값을 가리킨다.
- [0152] 수산기를 갖는 지방족 화합물의 수산기수는 특별히 한정되지 않지만, 50 내지 600mgKOH/g인 것이 바람직하고, 70 내지 500mgKOH/g인 것이 보다 바람직하고, 100 내지 400mgKOH/g인 것이 더욱 바람직하다. 수산기수가 50mgKOH/g보다 작으면 수득되는 복층 필름의 투명성이 저하될 우려가 있다. 한편, 수산기수가 600mgKOH/g을 초과하면, 폴리비닐 아세탈과의 상용성이 저하되어 투명성이 저하되거나, 또한 복층 필름으로부터 블리드(bleed)가 일어날 우려가 있다. 여기에서, 본 발명에서의 수산기수는, JIS K1557-1(2007)에 기재된 방법으로 측정을 하여 수득되는 값이다. 또한, 수산기를 갖는 화합물을 2종류 이상 혼합해서 사용할 경우의 수산기수는, 그 혼합물(본 발명의 복층 필름의 각 층에서의 가소제의 혼합 비율과 같은 혼합 비율의 수산기를 갖는 화합물의 혼합물)의 수산기수를 가리킨다.
- [0153] 층(X) 및 층(Y)에 함유되는 가소제로서, 폴리알킬렌글리콜과 방향족 알코올과의 에테르 화합물, 폴리알킬렌글리콜과 방향족 카복실산과의 에테르 화합물 등의 방향환을 갖는 화합물을 사용할 수도 있다. 당해 화합물의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 200 내지 2000, 보다 바람직하게는 220 내지 1500, 더욱 바람직하게는 250 내지 1000이다.
- [0154] 폴리알킬렌글리콜과 방향족 알코올과의 에테르 화합물의 구체적인 예로서는, 폴리옥시에틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌메틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌에틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌n-프로필페닐에테르, 폴리옥시에틸렌i-프로필페닐에테르, 폴리옥시에틸렌n-부틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌i-부틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌t-부틸페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르를 들 수 있다. 당해 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르가 모노에테르인 것이 바람직하다. 당해 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르의 방향환상의

알킬기의 탄소수가 4 이하인 것도 바람직하다.

- [0155] 또한 폴리알킬렌글리콜과 방향족 알코올과의 에테르 화합물로서, 폴리옥시에틸렌모노벤질페닐에테르, 폴리옥시에틸렌디벤질페닐에테르, 폴리옥시에틸렌트리벤질페닐에테르 등의 복수의 방향환을 갖는 방향족 알코올과 폴리알킬렌글리콜의 에테르 화합물도 들 수 있다. 또한, 폴리옥시에틸렌나프틸에테르 등의 축합 방향환을 갖는 방향족 알코올과 폴리알킬렌글리콜과의 에테르 화합물도 들 수 있다. 이들 에테르 화합물이 모노에테르인 것이 바람직하다. 또한, 2,2-비스(4-폴리옥시에틸렌옥시페닐)프로판 등의 복수의 폴리에틸렌글리콜에서 에테르화된 화합물도 들 수 있다.
- [0156] 폴리알킬렌글리콜과 방향족 카복실산의 에스테르 화합물의 구체적인 예로서는, 벤조산이나 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산 등의 방향족 카복실산과 폴리에틸렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜과의 에스테르 화합물을 들 수 있다.
- [0157] 상술한 방향환을 갖는 화합물 중에서도, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 복수의 방향환을 갖는 방향족 알코올과 폴리옥시에틸렌과의 에테르 화합물 및 축합 방향환을 갖는 방향족 알코올과 폴리알킬렌글리콜과의 에테르 화합물이 바람직하고, 이것들이 모노에테르인 것이 더욱 바람직하다.
- [0158] 본 발명에서 사용되는, 가소제의 물에 대한 용해성은 특별히 한정되지 않지만, 20℃에서의 물 100g에 대한 용해량이 100g 이하인 것이 바람직하다. 가소제의 용해량이 이러한 범위인 경우, 수득되는 복층 필름이 물에 접했을 경우에, 당해 가소제가 물에 의해 용출하기 어려워지므로 바람직하다. 20℃에서의 물 100g에 대한 상기 가소제의 용해량이 50g 이하인 것이 보다 바람직하고, 10g 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2g 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0159] 본 발명의 복층 필름에서의 가소제의 함유량은, 각층마다 폴리비닐 아세탈(I) 또는 폴리비닐 아세탈(II) 100질량부에 대하여, 20 내지 100질량부인 것이 바람직하다. 20질량부 미만에서는, 복층 필름이나 당해 복층 필름을 중간막으로서 사용한 접합 유리의 내충격성이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로 100질량부를 초과하면, 가소제가 블리드 아웃하고, 수득되는 복층 필름의 투명성이 저하되거나, 유리에 대한 접착성이 손상되는 경우가 있다.
- [0160] 또한, 층(Y)에서의 폴리비닐 아세탈(II) 100질량부에 대한 가소제의 함유량과, 층(X)에서의 폴리비닐 아세탈(I) 100질량부에 대한 가소제의 함유량의 차가 5질량부 이상인 것이 차음 성능의 관점에서 바람직하다. 상기 함유량의 차는 7.5질량부 이상이 보다 바람직하고, 10질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유량의 차는 50질량부 이하가 바람직하다.
- [0161] 층(X) 및 층(Y)는 본 발명의 주지에 반하지 않는 한, 접착성 개량제, 안료, 염료, 안정제, 윤활제, 난연제, 가공조제, 대전 방지제, 착색제, 내충격조제, 충전제, 내습제, 그 외 종래 공지의 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.
- [0162] 층(X)를 구성하는 폴리비닐 아세탈(I)을 포함하는 수지 조성물의 유리 전이온도는 특별히 한정되지 않고, 목적에 따라 적절히 선택 가능하지만, 0 내지 50℃의 범위인 것이 바람직하고, 5 내지 45℃인 것이 보다 바람직하고, 10 내지 40℃인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 복층 필름을 접합 유리 중간막으로서 사용하는 경우에 유리 전이 온도가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0163] 층(Y)를 구성하는 폴리비닐 아세탈(II)를 포함하는 수지 조성물의 유리 전이 온도는 특별히 한정되지 않고, 목적에 따라 적절히 선택 가능하지만, 0 내지 45℃의 범위인 것이 바람직하고, 0 내지 35℃인 것이 보다 바람직하고, 0 내지 30℃인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 복층 필름을 접합 유리 중간막으로서 사용하는 경우에 유리 전이 온도가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0164] 본 발명의 복층 필름을 구성하는 층(X)를 수득하는 방법은 특별히 한정되지 않지만; 폴리비닐 아세탈(I)과 첨가제를 유기 용매에 용해 또는 분산시킨 것을 제막한 후, 상기 유기 용매를 증류제거(溜去)하는 방법; 폴리비닐 아세탈(I)을 포함하는 수지 조성물을 용융 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 생산성 등의 관점에서 후자가 바람직하다.
- [0165] 상기 용융 성형 방법에 의해 층(X)를 수득하는 경우, 원료를 혼합하는 방법으로서 특별히 제한은 없지만, 생산성 등의 관점에서 용융 혼련에 의해 혼합하는 것이 바람직하다. 용융 혼련의 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 1축 압출기, 2축 압출기, 브라벤더, 오픈롤, 니더 등의 공지의 혼련기를 사용할 수 있다. 용융 혼련 시의 수지 온도는 150 내지 250℃가 바람직하고, 170 내지 230℃가 보다 바람직하다. 수지 온도가 지나치게 높아

지면 폴리비닐 아세탈(I)이 분해를 일으키고, 제막 후의 필름 중의 휘발성 물질의 함유량이 많아진다. 반대로 온도가 지나치게 낮으면, 혼련기에서의 휘발분 제거가 불충분하게 되고, 제막 후의 필름 중의 휘발성 물질의 함유량은 많아진다. 휘발성 물질을 효율적으로 제거하기 위해서는, 혼련기 내를 감압함으로써 벤트구로부터 휘발성 물질을 제거하는 것이 바람직하다.

- [0166] 혼합된 용융물은 필름상으로 용융 형성된다. 성형 방법으로는 공지의 방법을 채용할 수 있다. 상기 용융 혼련 장치에 직접 T다이를 장착하여 필름을 제조할 수도 있고, 일단 수지 조성물 펠렛을 제조하고 나서, 별도 필름을 성형해도 상관없다.
- [0167] 본 발명의 복층 필름을 구성하는 층(Y)를 수득하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 층(X)의 제조 방법으로서 상술한 방법이 채용된다.
- [0168] 복층 필름을 제조하는 방법으로는, 일반적인 성형 방법을 적용할 수 있다. 즉, 각 층의 수지 조성물을 다이 또는 피드 블록(feed block)에 공급출하는 수법, 각층을 각각 필름 성형하고, 그 후 접착하는 수법 등을 들 수 있다.
- [0169] 본 발명의 복층 필름을 구성하는 층(X)의 두께에 특별히 한정은 없다. 층(X)의 두께는 0.05 내지 1.2mm가 바람직하고, 0.07 내지 1mm가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.7mm가 더욱 바람직하다. 두께가 0.05mm 미만인 경우, 복층 필름의 역학 강도가 저하될 우려가 있고, 1.2mm를 초과하면 복층 필름의 유연성이 불충분해질 우려가 있다. 이러한 이유로, 층(X)의 두께가 0.05 내지 1.2mm에서 벗어났을 경우에는, 본 발명의 복층 필름을 접합 유리의 중간막으로서 사용한 경우에, 수득되는 접합 유리의 안전성이 저하되는 경우가 있다.
- [0170] 본 발명의 복층 필름을 구성하는 층(Y)의 두께에 특별히 한정은 없다. 층(Y)의 두께는 0.01 내지 1mm가 바람직하고, 0.02 내지 0.8mm가 보다 바람직하고, 0.05 내지 0.5mm가 더욱 바람직하다. 두께가 0.01mm 미만인 경우, 본 발명의 복층 필름을 접합 유리의 중간막으로서 사용한 접합 유리의 차음 성능이 저하되는 경우가 있다. 두께가 1mm를 초과했을 경우, 두껍게 하는 것에 의한 복층 필름의 역학 강도를 기대할 수 없다.
- [0171] 또한, 층(X)의 두께에 대한 층(Y)의 두께의 비(Y/X)는 특별히 한정되지 않지만, 역학 강도나 차음성 발현의 관점에서 0.05 내지 4가 바람직하고, 0.07 내지 2가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.8이 더욱 바람직하다.
- [0172] 본 발명의 복층 필름에 있어서, 최외층의 적어도 1층이 층(X)인 것이 바람직하다. 이러한 복층 필름의 층 구성 예로서는, 층(X)/층(Y)/층(X), 층(X)/층(Y)/층(X)/층(Y)/층(X) 등의 최외층이 함께 층(X)인 적층체, 층(X)/층(Y), 층(X)/층(Y)/층(X)/층(Y) 등의 최외층의 1층이 층(X)인 적층체를 들 수 있다. 특히, 본 발명의 적층체를 접합 유리용 중간막으로서 사용하는 경우에는, 최외층이 함께 층(X)이면, 적층체와 유리의 접착성을 적절하게 조절할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0173] 본 발명의 복층 필름의 두께에 특별히 한정은 없지만, 0.2 내지 3mm가 바람직하고, 0.25 내지 2.5mm가 보다 바람직하고, 0.3 내지 2mm가 더욱 바람직하다. 두께가 0.2mm 미만인 경우, 역학 강도가 불충분해질 우려가 있다. 두께가 3mm를 초과할 경우, 유연성이 불충분해질 우려가 있다.
- [0174] 본 발명의 복층 필름으로 이루어지는 접합 유리용 중간막이 본 발명의 적합한 실시형태이다. 본 발명의 접합 유리용 중간막을, 유리와의 접착성을 적절하게 조절할 필요가 있는 용도에 사용하는 경우, 최외층에 접착성 조정제가 함유되어 있어도 좋다. 접착성 조정제로서는 종래 공지의 것이 사용 가능하지만, 예를 들면 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 헥산산, 2-에틸부탄산, 2-에틸헥산산 등의 유기산의 나트륨염, 칼륨염, 마그네슘염 등이 사용된다. 이것들은 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 접착성 조정제의 최적의 함유량은 사용하는 접착성 조정제에 따라 다르지만, 수득되는 필름의 유리에 대한 접착력이 퍼멀 시험(Pumel test; 국제공개공보 제W02003/033583호 등에 기재)에 있어서 일반적으로는 3 내지 10이 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 특히 높은 내관통성을 필요로 하는 경우에는 3 내지 6이 되도록 함유량을 조정하는 것이 바람직하고, 높은 유리 비산 방지성을 필요로 하는 경우에는 7 내지 10이 되도록 함유량을 조정하는 것이 바람직하다. 높은 유리 비산 방지성이 요구되는 경우는, 접착성 조정제를 첨가하지 않는 것도 유용한 방법이다. 통상, 최외층에서의 접착성 조정제의 함유량으로서는, 0.0001 내지 1질량%인 것이 바람직하고, 0.0005 내지 0.1질량%가 보다 바람직하고, 0.001 내지 0.03질량%가 더욱 바람직하다.
- [0175] 또한, 상기 접착성을 조정하기 위한 다른 조정제로서는 실란 커플링제를 들 수 있다. 층(X)에서의 실란 커플링제의 함유량은, 0.01 내지 5질량%가 바람직하다.
- [0176] 상기 접합 유리용 중간막의 표면의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 유리와 라미네이트 할 때의 취급성(거품 제

거성)을 고려하면, 유리와 접촉하는 면에 용융 균열, 엠보스 등, 종래 공지의 방법으로 요철 구조가 형성되어 있는 것이 바람직하다. 엠보스 높이에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 5 μ m 내지 500 μ m인 것이 바람직하고, 7 μ m 내지 300 μ m인 것이 보다 바람직하고, 10 μ m 내지 200 μ m인 것이 더욱 바람직하다. 엠보스 높이가 5 μ m 미만인 경우에는, 유리에 라미네이트할 때에 유리와 중간막 사이에 생기는 기포를 효율적으로 제거할 수 없는 경우가 있고, 500 μ m를 초과하는 경우에는 엠보스의 형성이 어렵다. 또한 엠보스를 중간막의 한 면에 형성해도 좋고, 양면에도 좋지만, 통상 양면에 형성하는 것이 바람직하다.

- [0177] 엠보스의 요철 모양은 상술한 특정 조건을 충족시키는 것이면 특별히 한정되지 않고, 규칙적으로 분포하고 있어도 좋고, 랜덤하게 분포하고 있어도 좋다.
- [0178] 이러한 엠보스를 형성하기 위해서는, 종래와 마찬가지로 엠보스 롤법, 이형 압출법, 용융균열을 이용한 압출 립 엠보스법 등이 채용된다. 특히 균일하고 미세한 요철이 형성된 엠보스 필름을 안정적으로 수득하기 위해서는 엠보스 롤법이 적합하다.
- [0179] 엠보스 롤법에서 사용되는 엠보스 롤은, 예를 들면 원하는 요철 모양을 갖는 조각 밀(마더 밀)을 사용하고, 이 요철 모양을 금속 롤 표면에 전사함으로써 제작할 수 있다. 또한, 레이저 에칭을 사용해도 제작할 수 있다. 또한 상기와 같이 하여 롤 표면에 미세한 요철 모양을 형성한 후, 그 표면에 산화알루미늄이나 산화 규소나 글라스 비즈 등의 연삭재를 사용하여 블라스트 처리를 수행하여 더욱 미세한 요철모양을 형성할 수도 있다.
- [0180] 또한 엠보스 롤법에서 사용되는 엠보스 롤은 이형 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이형 처리가 없는 롤을 사용한 경우, 조건에 따라서는 롤로부터 박리할 수 없는 트러블이 발생하기 쉽다. 이형 처리는 실리콘 처리, 테프론(등록 상표) 처리, 플라즈마 처리 등의 공지의 기술을 이용할 수 있다.
- [0181] 상기 접합 유리용 중간막을 사용하여 복수의 유리판을 접착하여 이루어지는 접합 유리가 본 발명의 적합한 실시 형태이다. 당해 접합 유리는 상기 중간막을 적어도 2장의 유리판으로 끼우고, 중간막을 가열하여 접착시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 접합 유리에 사용하는 유리는 특별히 한정되지 않고, 플로트판 유리, 강화판 유리, 연마판 유리, 형판 유리, 망입판 유리, 열선흡수 판유리 등의 무기 유리 외에, 폴리메타크릴산메틸, 폴리카보네이트 등의 종래 공지의 유기 유리 등을 사용할 수 있다. 이것들은 무색, 유색, 또는 투명, 비투명한 어느 것이라도 좋다. 또한, 이것들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 유리의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 100mm 이하인 것이 바람직하다. 상기 유리의 형상에 대해서는 특별히 제한은 없고, 단순한 평면상의 판유리라도, 자동차 앞유리 등의 곡률을 갖는 유리라도 좋다.
- [0182] 상기 접합 유리는 종래 공지의 방법으로 제조가 가능하고, 예를 들면 진공 라미네이터 장치를 사용하는 방법, 진공 백을 사용하는 방법, 진공 링을 사용하는 방법, 닙(nip) 롤을 사용하는 방법 등을 들 수 있다. 또한 이들 방법을 사용하여 가압착시킨 후에, 수득된 적층체를 오토클레이브에 투입하는 방법도 들 수 있다.
- [0183] 진공 라미네이터 장치를 사용하는 경우, 그 제작 조건의 일례를 나타내면, 1×10^{-6} 내지 3×10^{-2} MPa의 감압하, 100 내지 200 $^{\circ}$ C, 특히 130 내지 160 $^{\circ}$ C의 온도에서 유리와 중간막이 라미네이트된다. 진공 백 또는 진공 링을 사용하는 방법은, 예를 들면 유럽특허 제1235683호 명세서에 기재되어 있고, 예를 들면 약 2×10^{-2} MPa의 압력하, 130 내지 145 $^{\circ}$ C에서 라미네이트된다.
- [0184] 닙 롤을 사용한 제조 방법으로서, 최외층을 구성하는 수지 조성물의 유동 개시 온도 이하의 온도에서 롤에 의해 탈기한 후, 추가로 유동 개시 온도에 가까운 온도에서 압착을 수행하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 적외선 히터 등으로 30 내지 70 $^{\circ}$ C로 가열한 후, 롤로 탈기하고, 추가로 50 내지 120 $^{\circ}$ C로 가열한 후 롤로 압착시키는 방법을 들 수 있다.
- [0185] 상술한 방법을 사용하여 압착시킨 후에 오토클레이브에 투입하고 더욱 압착을 수행할 경우, 오토클레이브 공정의 운전 조건은, 접합 유리의 두께나 구성에 의해 적절히 선택되지만, 예를 들면 1.0 내지 1.5MPa의 압력하, 130 내지 145 $^{\circ}$ C의 온도에서 0.5 내지 3시간 처리하는 것이 바람직하다.
- [0186] 본 발명의 복층 필름은, 가열에 의한 착색이 적고, 이물(미용해분)도 적다. 따라서, 본 발명의 복층 필름은 재활용성이 우수하다. 이하, 당해 복층 필름의 회수물을 사용한 단층 필름의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0187] 본 발명의 복층 필름의 회수물(이하, 「본 발명의 복층 필름의 회수물」을 「회수물」이라고 약기하는 경우가 있다)을 용융 혼련하고 나서 제막하는 단층 필름의 제조 방법도 본 발명의 적합한 실시 형태이다. 이 때, 상기 회수물, 아세탈화도가 55 내지 85몰%이고 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1 내지 15몰%이고 점도 평균

중합도가 1400 내지 5000인 폴리비닐 아세탈(III), 및 가소제를 용융 혼련하고 나서 제막하는 것이 보다 적합하다.

- [0188] 폴리비닐 아세탈(III)의 점도 평균 중합도는 1400 내지 5000이고, 1500 내지 3500이 바람직하다. 점도 평균 중합도가 1400 미만인 경우에는, 수득되는 단층 필름의 강도가 부족하다. 반대로, 중합도가 5000을 초과하는 경우에는 용융 점도가 지나치게 높아지게 되어 제막이 곤란해진다.
- [0189] 폴리비닐 아세탈(III)의 아세탈화도는 55 내지 85몰%이다. 아세탈화도가 55몰% 미만인 경우, 가소제 등의 상용성이 저하된다. 또한, 수득되는 복층 필름 중의 이물(미용해분)이 증가할 우려가 있다. 아세탈화도는 바람직하게는 60몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 65몰% 이상이다. 한편, 아세탈화도가 85몰%을 초과하는 경우에는, 아세탈화 반응의 효율이 현저하게 저하한다. 또한, 수득되는 단층 필름이 착색되기 쉬운 우려가 있다. 아세탈화도는 바람직하게는 80몰% 이하이다.
- [0190] 폴리비닐 아세탈(III)의 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은 0.1 내지 15몰%이다. 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 0.1몰% 미만인 경우, 폴리비닐 아세탈을 안정하게 제조할 수 없고, 제막할 수 없다. 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은 바람직하게는 0.7몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 6몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 7몰% 이상이다. 한편, 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량이 15몰%를 초과하는 경우에는, 수득되는 복층 필름이 착색된다. 비닐 에스테르 단량체 단위의 함유량은 바람직하게는 13몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이다.
- [0191] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(III)의 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량이 5 내지 44.9몰%인 것이 바람직하다.
- [0192] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(III) 중의 아세탈화된 단량체 단위, 비닐 에스테르 단량체 단위 및 비닐 알코올 단량체 단위 이외의 단량체 단위의 함유량은 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 5몰% 이하이다.
- [0193] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(III)은 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)의 제조 방법으로서 상술한 방법과 동일하게 하여 제조하는 것이 바람직하다.
- [0194] 폴리비닐 아세탈(III)으로서 상술한 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)를 사용하는 것이 바람직하다. 필름의 강도를 보다 향상시키는 관점에서는, 폴리비닐 아세탈(III)으로서 폴리비닐 아세탈(I)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0195] 통상, 폴리비닐 아세탈의 제막은, 예를 들면 압출기에 기어 펌프 등의 계량기 및 T다이 등의 다이를 설치한 제막 장치에서 실시된다. 일반적으로, 제막시에는 필름의 양 단부(트림)는 잘린다. 이러한 트림을 회수하여, 재이용하는 것은 에너지 절약화, 자원의 유효 활용이나 수율 향상의 관점에서 대단히 중요하다. 또한, 표면에 요철을 갖는 필름의 제조시에 생긴 제품으로서 사용하는 것이 어려운 오프 스펙품이나, 조성이나 두께가 불균일하여 제품으로서 사용하는 것이 어려운 오프 스펙품도 트림과 마찬가지로 재이용할 수 있으므로 유용하다. 본 발명의 복층 필름에서 사용되는 폴리비닐 아세탈(I) 및 폴리비닐 아세탈(II)는 아세탈화 반응 시에 조립자의 생성이 억제되고, 그 결과, 수득되는 폴리비닐 아세탈을 용융 제막했을 때에, 이물(미용해분)이 저감된 필름을 수득할 수 있다. 또한, 본 발명의 복층 필름은 열처리했을 때의 착색이 적기 때문에, 상기 트림이나 오프 스펙품 등의 회수물을 유효하게 재이용할 수 있다.
- [0196] 상기 회수물에 대하여 새롭게 첨가되는 가소제로서, 층(X)의 제조에 사용되는 것으로서 상술한 것이 사용된다. 새롭게 첨가되는 가소제로서는, 수득되는 단층 필름의 투명성이 우수한 것이면, 전술의 가소제의 어느 것이나 사용할 수 있다. 새롭게 첨가되는 폴리비닐 아세탈(I) 100질량부에 대하여, 상기 회수물의 양이 50 질량부를 초과하는 경우에는, 첨가하는 가소제 중 10질량부 이상이, 수산기를 갖는 지방족 에스테르 화합물, 수산기를 갖는 지방족 에테르 화합물, 수산기를 갖는 지방족 폴리에스테르 화합물, 폴리알킬렌글리콜과 방향족 알코올의 모노에테르 화합물 또는 폴리알킬렌글리콜과 방향족 카복실산과의 모노에스테르 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0197] 상기 회수물과 새롭게 첨가되는 폴리비닐 아세탈(III)의 양의 비율에 대해서는 특별히 한정되지 않고 임의로 변경할 수 있다. 통상, 폴리비닐 아세탈(III) 100질량부에 대하여 상기 회수물은 1 내지 10000질량부이다.
- [0198] 상기 회수물에 대하여 첨가되는 가소제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 새롭게 첨가되는 폴리비닐 아세탈(III) 100질량부에 대하여, 20 내지 100질량부인 것이 바람직하다. 20질량부 미만에서는, 수득되는 필름이나

당해 필름을 사용하여 제조되는 접합 유리의 내충격성이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로 100질량부를 초과하면, 가스제가 블리드 아웃하여, 수득되는 필름의 투명성이 저하되거나, 유리에 대한 접착성이 손상되거나 하는 경우가 있다.

[0199] 상기 회수물을 사용한 단층 필름의 제조 방법에서 채용되는 용융 혼련 방법이나 제막 방법으로서, 층(X)를 제조할 때에 사용하는 방법으로서 상술한 방법이 사용된다. 회수물을 다시 압출기에 투입하는 방법으로서, 트림이나 오프 스펙품의 필름을 롤에 권취한 것을, 그대로 권출하여 압출기에 재투입하는 방법; 트림이나 오프 스펙품을 롤에 권취한 것을 일정한 크기로 자른 후, 압출기에 재투입하는 방법 등을 들 수 있다.

[0200] 상기 트림 또는 오프 스펙품 등의 회수물을 재이용함에 있어, 폴리비닐 아세탈(III), 가스제, 그 밖의 성분의 양의 조정에 대해서는, 새롭게 수득되는 필름의 성분을 분석하면서, 압출기로의 각각의 첨가량을 조정하면서, 원하는 필름을 수득할 수 있다.

[0201] 상기 회수물을 사용한 제조 방법에 의해 수득되는 단층 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.05 내지 5.0mm인 것이 바람직하고, 0.1 내지 2.0mm인 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 1.2mm인 것이 더욱 바람직하다.

[0202] 상기 회수물을 사용한 제조 방법에 의해 수득되는 단층 필름으로 이루어지는 접합 유리용 중간막도 본 발명의 적합한 실시형태이다. 당해 단층 필름은 착색이 적다. 또한, 당해 단층 필름은 이물(미용해분)이 적기 때문에, 당해 단층 필름은 투명성이 우수하다. 따라서, 상기 단층 필름은 접합 유리용 중간막으로서 유용하다. 당해 접합 유리용 중간막을 사용하여 복수의 유리판을 접착하여 이루어지는 접합 유리도 또한 본 발명의 적합한 실시형태이다. 상기 접합 유리는, 본 발명의 복층 필름을 중간막으로서 사용한 접합 유리의 제조 방법으로서 상술한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0203] 이렇게 해서 수득되는 접합 유리의 헤이즈가 1.0 이하인 것이 적합하다. 본 발명에서, 접합 유리의 헤이즈는 JIS K7105에 준하여 측정한다.

[0204] **실시예**

[0205] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 「부」 및 「%」는, 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다. 「중합도」는 「점도 평균 중합도」를 의미한다.

[0206] [폴리아세트산 비닐의 합성]

[0207] PVA c-1

[0208] 교반기, 온도계, 질소 도입 튜브, 환류관을 설치한 6L 세퍼러블 플라스크에, 미리 탈산소하고, 아세트알데히드(AA)를 500ppm, 아세트알데히드디메틸아세탈(DMA)을 50ppm 함유하는 아세트산 비닐 단량체(VAM) 2555g; 아세트알데히드디메틸아세탈을 50ppm 함유하고, 아세트알데히드의 함유량이 1ppm 미만인 메탄올(MeOH) 945g; 아세트산 비닐 단량체 중의 타르타르산의 함유량이 20ppm이 되는 양의 타르타르산 1% 메탄올 용액을 주입하였다. 상기 플라스크 내에 질소를 불어 넣으면서, 플라스크 내의 온도를 60℃로 조정하였다. 또한, 환류관에는 -10℃의 에틸렌글리콜/수용액을 순환시켰다. 디n-프로필퍼옥시디카보네이트의 0.55질량% 메탄올 용액을 조제하고, 18.6 mL를 상기 플라스크 내에 첨가하여 중합을 개시하였다. 이 때의 디n-프로필퍼옥시디카보네이트의 첨가량은 0.081g이었다. 디n-프로필퍼옥시디카보네이트의 메탄올 용액을 20.9mL/시간의 속도로 중합 종료까지 순차로 첨가하였다. 중합 중, 플라스크 내의 온도를 60℃로 유지하였다. 중합 개시로부터 4시간 후, 중합액의 고형분 농도가 25.1%가 된 시점에서, 소르빈산을 0.0141g(중합액 중에 미분해로 잔존하는 디n-프로필퍼옥시디카보네이트의 3몰 등량에 상당한다) 함유하는 메탄올을 1200g 첨가한 후, 중합액을 냉각하고 중합을 정지하였다. 중합 정지시의 아세트산 비닐 단량체의 중합율은 35.0%이었다. 중합액을 실온까지 냉각한 후, 수류 아스피레이터를 사용하여 플라스크 내를 감압함으로써, 아세트산 비닐 단량체 및 메탄올을 증류 제거하고, 폴리아세트산 비닐을 석출시켰다. 석출한 폴리아세트산 비닐에 메탄올을 3000g 첨가하고, 30℃로 가온하면서 폴리아세트산 비닐을 용해시킨 후, 다시 수류 아스피레이터를 사용하여 플라스크 내를 감압함으로써, 아세트산 비닐 단량체 및 메탄올을 증류제거하고 폴리아세트산 비닐을 석출시켰다. 폴리아세트산 비닐을 메탄올에 용해시킨 후, 석출시키는 조작을 추가로 2회 반복하였다. 석출한 폴리아세트산 비닐에 메탄올을 첨가하고, 아세트산 비닐 단량체의 제거율 99.8%의 폴리아세트산 비닐(PVAc-1)의 40질량%의 메탄올 용액을 수득하였다.

[0209] 수득된 PVA c-1의 메탄올 용액의 일부를 사용하고 중합도를 측정하였다. PVAc-1의 메탄올 용액에, 폴리아세트산 비닐 중의 아세트산 비닐 단위에 대한 수산화나트륨의 몰비가, 0.1이 되도록 수산화나트륨의 10% 메탄올 용

액을 첨가하였다. 겔화물이 생성한 시점에서 겔을 분쇄하고, 메탄올에서 속슬렛 추출을 3일간 수행하였다. 수득된 폴리비닐 알코올을 건조하고, 점도 평균 중합도 측정에 제공하였다. 중합도는 1700이었다.

[0210] PVA c-2 내지 PVAc-12

[0211] 표 1에 기재한 조건으로 변경한 것 이외에는, PVAc-1과 동일한 방법으로, 폴리아세트산 비닐(PVAc-2 내지 PVAc-12)을 수득하였다. 또한, 표 1 중의 「ND」는 1ppm 미만을 의미한다. 수득된 각 폴리아세트산 비닐의 중합도를 PVAc-1과 동일하게 하여 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

합성예	VAM (g)	MeOH (g)	VAM 중의 불순물		MeOH 중의 불순물		개시제 ¹⁾			증합 시간 (hr)	고형분 농도 (%)	중합률 (%)	중합도
			AA (ppm)	DMA (ppm)	AA (ppm)	DMA (ppm)	농도 (g/L)	초기 (mL)	순차 (mL/hr)				
PVAc-1	2555	945	500	50	ND	50	0.55	18.6	20.9	4.0	25.1	35.0	1700
PVAc-2	2800	700	150	15	ND	50	0.30	10.2	11.5	4.0	15.8	20.0	2400
PVAc-3	3164	336	100	10	ND	50	0.30	9.5	10.7	2.0	9.0	10.0	3600
PVAc-4	2555	945	10	2	ND	5	0.20	51.1	57.4	4.0	24.3	35.0	1700
PVAc-5	2590	910	950	50	ND	100	0.80	13.0	14.6	4.0	25.6	35.0	1700
PVAc-6	2520	980	ND	ND	ND	ND	0.50	20.2	22.7	4.0	24.7	35.0	1700
PVAc-7	2660	840	1500	100	150	20	0.80	13.3	14.9	4.0	26.3	35.0	1700
PVAc-8	2800	700	ND	ND	ND	ND	0.10	20.5	23.0	4.0	15.7	20.0	2400
PVAc-9	2958	542	1500	100	100	15	0.20	14.8	16.6	4.0	16.7	20.0	2400
PVAc-10	3150	350	ND	ND	ND	ND	0.30	9.5	10.6	2.0	9.0	10.0	3600
PVAc-11	3325	175	1300	120	100	15	0.30	8.0	9.0	2.0	8.5	9.0	3600
PVAc-12	2293	1207	10	2	ND	5	0.10	11.0	12.4	2.0	3.3	5.0	1700

1) 개시제: 디-n-프로필과옥시디카보메이트의 MeOH 용액

2) 중합 온도: 50°C

[0212]

[0213] [폴리비닐 알코올의 합성]

[0214] PVA-1

[0215] PVAc-1의 폴리아세트산 비닐의 40질량%의 메탄올 용액에 대하여, 총 고형분 농도(비누화 농도)가 30질량%가 되도록, 메탄올 및 폴리아세트산 비닐 중의 아세트산 비닐 단량체 단위에 대한 수산화나트륨의 몰비가 0.020이 되도록 수산화나트륨의 8% 메탄올 용액을 교반하에 첨가하고, 40°C에서 비누화 반응을 개시하였다. 비누화 반응의 진행에 따라 겔화물이 생성한 시점에서 겔을 분쇄하고, 분쇄 후의 겔을 40°C의 용기에 옮기고, 비누화 반응의 개시로부터 60분 경과한 시점에서, 메탄올/아세트산메틸/물(25/70/5질량비)의 용액에 침지하고, 중화 처리하였다. 수득된 팽윤겔을 원심 분리하고, 팽윤겔의 질량에 대하여 2배의 질량의 메탄올을 첨가, 침지하여 30분간 방치한 후, 원심 분리하는 조작을 4회 반복하고, 60°C 1시간, 100°C에서 2시간 건조하여 PVA-1을

수득하였다.

[0216] PVA-1의 중합도 및 비누화도를, JIS-K6726에 기재된 방법으로 구하였다. 중합도는 1700, 비누화도는 99.1몰% 이었다. 이것들의 물성 데이터를 표 2에도 나타낸다.

[0217] PVA-1를 탄화한 후에, 자렐 애쉬사(Jarrell Ash Corporation) 제조 ICP 발광분석 장치 「IRIS AP」를 사용하여, 수득된 회분 중의 나트륨량을 측정함으로써, PVA-1의 아세트산나트륨 함유량을 구하였다. 아세트산나트륨 함유량 0.7% (나트륨 환산으로 0.20%)이었다. 이것들의 물성 데이터를 표 2에도 나타낸다.

[0218] PVA-2 내지 5, 비교 PVA-1 내지 3

[0219] 표 2에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는 PVA-1과 동일하게 하여 각 PVA를 합성하였다. 수득된 PVA의 중합도, 비누화도 및 아세트산나트륨의 함유량(나트륨의 질량 환산)을 PVA-1과 동일하게 하여 측정하였다. 그것들의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

합성예	PVAc ¹⁾	비누화		세정 ²⁾		중합도	비누화도 (몰%)	Na (%)
		비누화 농도(%)	NaOH (몰비)	MeOH 양	횟수			
PVA-1	PVAc-1	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.20
PVA-2	PVAc-4	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.11
PVA-3	PVAc-5	30	0.020	1.5	3	1700	99.1	0.31
PVA-4	PVAc-12	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.20
PVA-5	PVAc-1	30	0.020	1.4	3	1700	99.1	0.39
비교 PVA-1	PVAc-6	30	0.020	2	4	1700	99.2	0.20
비교 PVA-2	PVAc-7	30	0.020	2	4	1700	99.1	0.17
비교 PVA-3	PVAc-1	30	0.020	1	2	1700	99.2	0.56

1) 괄호안의 수치는, PVAc의 혼합 질량비이다

2) 중화 후의 팽윤겔의 세정에 사용한 MeOH의 양(팽윤겔에 대한 MeOH의 질량비)과 세정 횟수

[0220]

[0221] PVA-6, 비교 PVA-4 및 5

[0222] 표 3에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는 PVA-1과 동일하게 하여 각 PVA를 합성하였다. 수득된 PVA의 중합도, 비누화도 및 아세트산나트륨의 함유량(나트륨의 질량 환산)을 PVA-1과 동일하게 하여 측정하였다. 그것들의 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

합성예	PVAc ¹⁾	비누화		세정 ²⁾		중합도	비누화도 (몰%)	Na (%)
		비누화 농도(%)	NaOH (몰비)	MeOH 양	횟수			
PVA-6	PVAc-2	25	0.018	2	4	2400	98.7	0.14
비교 PVA-4	PVAc-8	25	0.018	2	4	2400	98.3	0.11
비교 PVA-5	PVAc-9	25	0.018	2	4	2400	98.3	0.22

1) 괄호안의 수치는, PVAc의 혼합 질량비이다

2) 중화 후의 팽윤겔의 세정에 사용한 MeOH의 양(팽윤겔에 대한 MeOH의 질량비)과 세정 횟수

[0223]

[0224] PVA-7, 비교 PVA-6 및 7

[0225] 표 4에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는 PVA-1과 동일하게 하여 각 PVA를 합성하였다. 수득된 PVA의 중합도, 비누화도 및 아세트산나트륨의 함유량(나트륨의 질량 환산)을 PVA-1과 동일하게 하여 측정하였다. 그것들의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

합성예	PVAc ¹⁾	비누화		세정 ²⁾		중합도	비누화도 (몰%)	Na (%)
		비누화 농도(%)	NaOH (몰비)	MeOH 양	헛수			
PVA-7	PVAc-3	15	0.015	2	4	3600	98.5	0.17
비교 PVA-6	PVAc-10	15	0.015	2	4	3600	98.3	0.11
비교 PVA-7	PVAc-11	15	0.015	2	4	3600	98.3	0.22

1) 팔호안의 수치는, PVAc의 혼합 질량비이다

2) 중화 후의 팽윤겔의 세정에 사용한 MeOH의 양(팽윤겔에 대한 MeOH의 질량비)과 세정 헛수

[0226]

[0227]

PVA-8 내지 11, 비교 PVA-8 및 9

[0228]

표 5에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는 PVA-1과 동일하게 하여 각 PVA를 합성하였다. 수득된 PVA의 중합도, 비누화도 및 아세트산나트륨의 함유량(나트륨의 질량 환산)을 PVA-1과 동일하게 하여 측정하였다. 그것들의 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

합성예	PVAc ¹⁾	비누화		세정 ²⁾		중합도	비누화도 (몰%)	Na (%)
		비누화 농도(%)	NaOH (몰비)	MeOH 양	헛수			
PVA-8	PVAc-1	30	0.008	2	3	1700	88.2	0.20
PVA-9	PVAc-4	30	0.008	2	3	1700	88.1	0.11
PVA-10	PVAc-5	30	0.008	2	3	1700	88.3	0.14
PVA-11	PVAc-12	30	0.008	2	3	1700	87.8	0.20
비교 PVA-8	PVAc-6	30	0.008	2	3	1700	88.2	0.14
비교 PVA-9	PVAc-7	30	0.008	2	3	1700	88.1	0.14

1) 팔호안의 수치는, PVAc의 혼합 질량비이다

2) 중화 후의 팽윤겔의 세정에 사용한 MeOH의 양(팽윤겔에 대한 MeOH의 질량비)과 세정 헛수

[0229]

[0230]

PVA-12, 비교 PVA-10 및 11

[0231]

표 6에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는 PVA-1과 동일하게 하여 각 PVA를 합성하였다. 수득된 PVA의 중합도, 비누화도 및 아세트산나트륨의 함유량(나트륨의 질량 환산)을 PVA-1과 동일하게 하여 측정하였다. 그것들의 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

합성예	PVAc ¹⁾	비누화		세정 ²⁾		중합도	비누화도 (몰%)	Na (%)
		비누화 농도(%)	NaOH (몰비)	MeOH 양	헛수			
PVA-12	PVAc-2	25	0.007	2	3	2400	88.3	0.25
비교 PVA-10	PVAc-8	25	0.007	2	3	2400	88.2	0.17
비교 PVA-11	PVAc-9	25	0.007	2	3	2400	88.3	0.17

1) 팔호안의 수치는, PVAc의 혼합 질량비이다

2) 중화 후의 팽윤겔의 세정에 사용한 MeOH의 양(팽윤겔에 대한 MeOH의 질량비)과 세정 헛수

[0232]

[0233]

PVA-13, 비교 PVA-12 및 13

[0234]

표 7에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외에는 PVA-1과 동일하게 하여 각 PVA를 합성하였다. 수득된 PVA의 중합도, 비누화도 및 아세트산나트륨의 함유량(나트륨의 질량 환산)을 PVA-1과 동일하게 하여 측정하였다. 그것들의 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

합성예	PVAc ¹⁾	비누화		세정 ²⁾		중합도	비누화도 (몰%)	Na (%)
		비누화 농도(%)	NaOH (몰비)	MeOH 양	횟수			
PVA-13	PVAc-3	15	0.006	2	3	3600	87.8	0.11
비교PVA-12	PVAc-10	15	0.006	2	3	3600	87.9	0.11
비교PVA-13	PVAc-11	15	0.006	2	3	3600	88.0	0.22

1) 괄호안의 수치는, PVAc의 혼합 질량비이다

2) 중화 후의 팽윤겔의 세정에 사용한 MeOH의 양(팽윤겔에 대한 MeOH의 질량비)과 세정 횟수

[0235]

[0236] [PVB의 합성]

[0237] PVB-1

[0238] 환류 냉각기, 온도계, 앵커형 교반날개를 구비한 10리터의 유리제 용기에, 이온 교환수를 8100g과 PVA-1을 660g 주입하고(PVA 농도 7.5%), 내용물을 95℃로 승온하여 PVA를 완전히 용해시켰다. 다음에 내용물을 120rpm으로 교반하면서, 10℃까지 약 30분 걸려서 서서히 냉각한 후, 상기 용기에 n-부틸알데히드 384g과 20%의 염산 540mL를 첨가하고, 부티랄화 반응을 150분간 수행하였다. 그 후 60분 걸려서 60℃까지 승온하고, 60℃에서 120분간 유지한 후, 실온까지 냉각하였다. 석출한 수지를 이온 교환수로 세정한 후, 과잉량의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 중화하였다. 이어서, 이온 교환수로 수지를 재세정한 후, 건조하여 PVB-1을 수득하였다.

[0239] [PVB의 조성]

[0240] PVB-1의 부티랄화도(아세탈화도), 아세트산 비닐 단량체 단위의 함유량, 및 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량은 JIS K6728에 따라서 측정하였다. 부티랄화도(아세탈화도)는 68.2몰%, 아세트산 비닐 단량체 단위의 함유량은 0.9몰%이고, 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량은 30.9몰%이었다. 결과를 표 8에도 나타낸다.

[0241] PVB-2 내지 5

[0242] 원료 PVA를 표 8에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 PVB-1과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0243] PVB-6

[0244] n-부틸알데히드의 첨가량을 320g으로 변경한 것 이외에는 PVB-1과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0245] PVB-7

[0246] n-부틸알데히드의 첨가량을 362g으로 변경한 것 이외에는 PVB-1과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0247] PVB-8

[0248] n-부틸알데히드의 첨가량을 449g으로 변경한 것 이외에는 PVB-1과 동일하게 하여 폴리비닐 부티랄의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0249] 비교 PVB-1 내지 3

[0250] 원료 PVA를 표 8에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 PVB-1과 동일하게 하여 폴리비닐 부티랄의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0251] 비교 PVB-4

[0252] 원료 PVA를 비교 PVA-1로 변경한 것 이외에는, PVB-6과 동일하게 하여 폴리비닐 부티랄의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0253] 비교 PVB-5

[0254] 원료 PVA를 비교 PVA-1로 변경한 것 이외에는, PVB-8과 동일하게 하여 폴리비닐 부티랄의 합성 및 평가를 실시

하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0255] 비교 PVB-6

[0256] 원료 PVA를 비교 PVA-2로 변경한 것 이외에는, PVB-6과 동일하게 하여 폴리비닐 부티랄의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

[0257] 비교 PVB-7

[0258] 원료 PVA를 비교 PVA-2로 변경한 것 이외에는, PVB-8과 동일하게 하여 폴리비닐 부티랄의 합성 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

PVB 번호	사용 PVA	중합도	아세탈화도 (mol%)	아세트산 비닐 단위 (mol%)	비닐 알코올 단위 (mol%)
PVB-1	PVA-1	1700	68.2	0.9	30.9
PVB-2	PVA-2	1700	68.2	0.9	30.9
PVB-3	PVA-3	1700	68.4	0.9	30.7
PVB-4	PVA-4	1700	68.6	0.9	30.5
PVB-5	PVA-5	1700	68.5	0.9	30.6
PVB-6	PVA-1	1700	56.8	0.9	42.3
PVB-7	PVA-1	1700	64.3	0.9	34.8
PVB-8	PVA-1	1700	79.8	0.9	19.3
비교PVB-1	비교PVA-1	1700	68.2	0.8	31.0
비교PVB-2	비교PVA-2	1700	68.4	0.9	30.7
비교PVB-3	비교PVA-3	1700	68.3	0.8	30.9
비교PVB-4	비교PVA-1	1700	56.8	0.8	42.4
비교PVB-5	비교PVA-1	1700	79.8	0.8	19.4
비교PVB-6	비교PVA-2	1700	56.6	0.8	42.6
비교PVB-7	비교PVA-2	1700	79.6	0.8	19.6

[0259]

[0260] PVB-9

[0261] 환류 냉각기, 온도계, 앵커형 교반날개를 구비한 10리터의 유리제 용기에, 이온 교환수를 8234g, PVA-6을 526g 주입하고(PVA 농도 6.0%), 내용물을 95℃에 승온하여 완전히 용해시켰다. 다음에 내용물을 120rpm으로 교반하면서, 15℃까지 약 30분 걸려서 서서히 냉각한 후, 상기 용기에 n-부틸알데히드 307g과 20%의 염산 540mL을 첨가하여, 부티랄화 반응을 120분간 수행하였다. 그 후 60분 걸려서 60℃까지 승온하고, 60℃에서 120분간 유지한 후, 실온까지 냉각하였다. 석출한 수지를 이온 교환수로 세정한 후, 과잉량의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 중화하였다. 이어서, 이온 교환수로 재세정, 건조하여 폴리비닐 부티랄을 수득하였다.

[0262] 수득된 폴리비닐 부티랄의 조성을 PVB-1과 동일하게 하여 측정하였다. 부티랄화도(아세탈화도)는 68.2몰%, 아세트산 비닐 단량체 단위의 함유량은 1.3몰%이고, 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량은 30.5몰%이었다. 다음에, 수득된 PVB-9의 GPC 측정을 PVB-1과 동일하게 수행하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0263] 비교 PVB-8 및 9

[0264] 원료 PVA를 표 9에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, PVB-9과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표9에 나타낸다.

표 9

PVB 번호	사용PVA	중합도	아세탈화도 (mol%)	아세트산 비닐 단위 (mol%)	비닐 알코올 단위 (mol%)
PVB-9	PVA-6	2400	68.2	1.3	30.5
비교PVB-8	비교PVA-4	2400	68.2	1.7	30.1
비교PVB-9	비교PVA-5	2400	68.3	1.7	30.0

[0265]

[0266] PVB-10

[0267] 환류 냉각기, 온도계, 앵커형 교반날개를 구비한 10리터의 유리제 용기에, 이온 교환수를 8322g, PVA-7을 438g 주입하고(PVA 농도 5.0%), 내용물을 95℃로 승온하여 PVA를 완전히 용해시켰다. 다음에 내용물을 120rpm으로 교반하면서, 20℃까지 약 30분 걸려서 서서히 냉각한 후, 상기 용기에 n-부틸알데히드 256g과 20%의 염산 540mL을 첨가하여, 부티랄화 반응을 120분간 수행하였다. 그 후 60분 걸려서 60℃까지 승온하고, 60℃에서 120분간 유지한 후, 실온까지 냉각하였다. 석출한 수지를 이온 교환수로 세정한 후, 과잉량의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 중화하였다. 이어서, 이온 교환수로 재세정, 건조하여 PVB를 수득하였다.

[0268] 수득된 PVB의 조성을 PVB-1과 동일하게 하여 측정하였다. 부티랄화도(아세탈화도)는 68.1몰%, 아세트산 비닐 단량체 단위의 함유량은 1.5몰%이고, 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량은 30.4몰%이었다. 다음에, 수득된 PVB-10의 GPC 측정을 PVB-1과 동일하게 하여 수행하였다. 평가 결과를 표 10에 나타낸다.

[0269] 비교 PVB-10 및 11

[0270] 원료 PVA를 표 10에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, PVB-10과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 10에 나타낸다.

표 10

PVB 번호	사용PVA	중합도	아세탈화도 (mol%)	아세트산 비닐 단위 (mol%)	비닐 알코올 단위 (mol%)
PVB-10	PVA-7	3600	68.1	1.5	30.4
비교PVB-10	비교PVA-6	3600	68.3	1.7	30.0
비교PVB-11	비교PVA-7	3600	68.4	1.7	29.9

[0271]

[0272] PVB-11

[0273] 환류 냉각기, 온도계, 앵커형 교반날개를 구비한 10리터의 유리제 용기에, 이온 교환수를 8100g, PVA-8을 660g 주입하고(PVA 농도 7.5%), 내용물을 95℃로 승온하여 완전히 용해시켰다. 다음에 내용물을 120rpm으로 교반하면서, 15℃까지 약 30분 걸려서 서서히 냉각한 후, 상기 용기에 n-부틸알데히드 432g과 20%의 염산 540mL을 첨가하여, 부티랄화 반응을 90분간 수행하였다. 그 후 30분 걸려서 45℃까지 승온하고, 45℃에서 180분간 유지한 후, 실온까지 냉각하였다. 석출한 수지를 이온 교환수로 세정한 후, 과잉량의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 중화하였다. 이어서, 이온 교환수로 재세정, 건조하여 PVB를 수득하였다.

[0274] 수득된 PVB의 조성을 PVB-1과 동일하게 하여 측정하였다. 부티랄화도(아세탈화도)는 74.1몰%, 아세트산 비닐 단량체 단위의 함유량은 8.1몰%이고, 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량은 17.8몰%이었다. 수득된 PVB-11의 GPC 측정을 PVB-1과 동일하게 하여 수행하였다. 평가 결과를 표 11에 나타낸다.

[0275] PVB-12 내지 14

[0276] 원료 PVA를 표 11에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, PVB-11과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 11에 나타낸다.

[0277] PVB-15

[0278] n-부틸알데히드의 첨가량을 458g으로 변경한 것 이외에는 PVB-11과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 11에 나타낸다.

[0279] 비교 PVB-12 및 13

[0280] 원료 PVA를 표 11에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, PVB-11과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 11에 나타낸다.

[0281] 비교 PVB-14 및 15

[0282] 원료 PVA를 표 11에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, PVB-15와 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 11에 나타낸다.

표 11

PVB 번호	사용 PVA	중합도	아세탈화도 (mol%)	아세트산 비닐 단위 (mol%)	비닐 알코올 단위 (mol%)
PVB-11	PVA-8	1700	74.1	8.1	17.8
PVB-12	PVA-9	1700	74.3	8.0	17.7
PVB-13	PVA-10	1700	74.2	7.9	17.9
PVB-14	PVA-11	1700	74.2	8.0	17.8
PVB-15	PVA-8	1700	78.5	7.5	14.0
비교 PVB-12	비교 PVA-8	1700	74.1	8.2	17.7
비교 PVB-13	비교 PVA-9	1700	74.3	8.0	17.7
비교 PVB-14	비교 PVA-8	1700	78.6	7.4	14.0
비교 PVB-15	비교 PVA-9	1700	78.6	7.4	14.0

[0283]

[0284] PVB-16

[0285] 환류 냉각기, 온도계, 앵커형 교반날개를 구비한 10리터의 유리제 용기에, 이온 교환수를 8234g, PVA-12를 526g 주입하고(PVA 농도 6.0%), 내용물을 95℃로 승온하여 PVA를 완전히 용해시켰다. 다음에 내용물을 120rpm으로 교반하면서, 15℃까지 약 60분 걸려서 서서히 냉각한 후, 상기 용기에 n-부틸알데히드 344g과 20%의 염산 540mL을 첨가하여, 부티랄화 반응을 90분간 수행하였다. 그 후 30분 걸려서 45℃까지 승온시키고, 45℃에서 180분간 유지한 후, 실온까지 냉각하였다. 석출한 수지를 이온 교환수로 세정한 후, 과잉량의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 중화하였다. 이어서, 이온 교환수로 재세정, 건조하여 PVB를 수득하였다.

[0286] 수득된 PVB의 조성을 PVB-1과 동일하게 하여 측정하였다. 부티랄화도(아세탈화도)는 74.6몰%, 아세트산 비닐 단량체 단위의 함유량은 8.3몰%이고, 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량은 17.1몰%이었다. 수득된 PVB-16의 GPC 측정을 PVB-1과 동일하게 하여 수행하였다. 평가 결과를 표 12에 나타낸다.

[0287] 비교 PVB-16 및 17

[0288] 원료 PVA를 표 12에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, PVB-16과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 12에 나타낸다.

표 12

PVB 번호	사용 PVA	중합도	아세탈화도 (mol%)	아세트산 비닐 단위 (mol%)	비닐 알코올 단위 (mol%)
PVB-16	PVA-12	2400	74.6	8.3	17.1
비교 PVB-16	비교 PVA-10	2400	74.6	8.2	17.2
비교 PVB-17	비교 PVA-11	2400	74.5	8.1	17.4

[0289]

[0290] PVB-17

[0291] 환류 냉각기, 온도계, 앵커형 교반날개를 구비한 10리터의 유리제 용기에, 이온 교환수를 8234g, PVA-13을 438g 주입하고(PVA 농도 5.0%), 내용물을 95℃로 승온하여 PVA를 완전히 용해시켰다. 다음에 내용물을 120rpm으로 교반하면서, 15℃까지 약 60분 걸려서 서서히 냉각한 후, 상기 용기에 n-부틸알데히드 265g과 20%의 염산 540mL를 첨가하여, 부티랄화 반응을 90분간 수행하였다. 그 후 30분 걸려서 45℃까지 승온하고, 45℃에서 180분간 유지한 후, 실온까지 냉각하였다. 석출한 수지를 이온 교환수로 세정한 후, 과잉량의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 중화하였다. 이어서, 이온 교환수로 재세정, 건조하여 PVB를 수득하였다.

[0292] 수득된 PVB의 조성을 PVB-1과 동일하게 하여 측정하였다. PVB의 부티랄화도(평균 아세탈화도)는 73.2몰%, 아세트산 비닐 단량체 단위의 함유량은 8.1몰%이고, 비닐 알코올 단량체 단위의 함유량은 18.7몰%이었다. 수득된 PVB-17의 GPC 측정을 PVB-1과 동일하게 하여 수행하였다. 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

[0293] 비교 PVB-18 및 19

[0294] 원료 PVA를 표 13에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, PVB-17과 동일하게 하여 PVB의 합성 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 13에 나타낸다.

표 13

PVB 번호	사용 PVA	중합도	아세트알 화도 (mol%)	아세 트산 비닐 단위 (mol%)	비닐 알코올 단위 (mol%)
PVB-17	PVA-13	3600	73.2	8.1	18.7
비교PVB-18	비교PVA-12	3600	73.8	7.9	18.3
비교PVB-19	비교PVA-13	3600	73.6	8.2	18.2

[0295]

[0296] 실시예 1

[0297] [층(X)의 제작]

[0298] 합성한 PVB-1의 분체 50질량부, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 19질량부를, 가부시키가이샤 토요세이키 세사쿠쇼 제조 라보플라스토틀 「C모델」을 사용하고, 170℃, 50rpm으로 5분간 용융 혼련하였다. 용융 혼련중, 용기 내에 질소(100mL/분)를 계속해서 불어넣었다. 또한, 용융 혼련중, 원료 혼합물로부터의 발연은 없었다. 수득된 혼련물을 150℃, 5MPa, 30분간 열 프레스하여, 두께 320 μm의 필름을 제작하였다.

[0299] [층(Y)의 제작]

[0300] 합성한 PVB-11의 분체 43질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 26질량부를 상기 라보플라스토틀을 사용하고, 170℃, 50rpm으로 5분간 용융 혼련하였다. 용융 혼련 중, 용기 내에 질소(100mL/분)를 계속해서 불어넣었다. 수득된 혼련물을 150℃, 5MPa, 30분간 열 프레스하여, 두께 120 μm의 필름을 제작하였다.

[0301] [적층 필름의 제작]

[0302] 층(X) 및 층(Y)를 층(X)/층(Y)/층(X)의 순서로 겹치고, 두께 760 μm의 거푸집으로 135℃, 10kg/cm²의 조건으로 프레스하고, 층(X)(320 μm)/층(Y)(120 μm)/층(X)(320 μm)로 이루어지는 적층 필름을 수득하였다.

[0303] [GPC 측정]

[0304] (측정 장치)

[0305] VISCOTECH 제조 「GPCmax」를 사용하여 GPC 측정을 수행하였다. 시차 굴절률 검출기로서 VISCOTECH 제조 「TDA305」를 사용하였다. 자외 가시 흡광 광도 검출기로서 VISCOTECH 제조 「UV Detector2600」을 사용하였다. 당해 흡광 광도 검출기의 검출용 셀의 광로길이는 10mm이다. GPC 칼럼에는 쇼와덴코 가부시키가이샤 제조 「GPC HFIP-806M」을 사용하였다. 또한, 해석 소프트웨어는 장치 부속의 OmniSEC(Version 4.7.0.406)을 사용하였다.

[0306] (측정 조건)

[0307] 이동상에는, 20mmol/l 트리플루오로 아세트산나트륨 함유 HFIP를 사용하였다. 이동상의 유속은 1.0ml/분으로 하였다. 시료 주입량은 100 μl로 하고, GPC 칼럼 온도 40℃에서 측정하였다.

[0308] 또한, 시료 중의 PVA 점도 평균 중합도가 2400을 초과하는 시료는, 적절히 희석한 시료(100 μl)를 사용하여 GPC 측정을 수행하였다. 실측값으로부터 하기 식에 의해, 시료 농도가 1.00mg/ml의 경우에서의 흡광도를 산출하였다. a(mg/ml)는 희석된 시료의 농도이다.

[0309] 시료 농도 1.00mg/ml에서의 흡광도=(1.00/a)×흡광도의 측정값

[0310] (검량선의 작성)

[0311] 표품으로서, Agilent Technologies 제조의 단분산의 PMMA(피크탑 분자량: 1944000, 790000, 467400, 271400, 144000, 79250, 35300, 13300, 7100, 1960, 1020, 690)를 측정하고, 시차 굴절률 검출기 및 흡광 광도 검출기의 각각에 대해서, 용출 용량을 PMMA 분자량으로 환산하기 위한 검량선을 작성하였다. 각 검량선의 작성에는, 상기 해석 소프트웨어를 사용하였다. 또한, 본 측정에서는 PMMA의 측정에 있어서, 1944000과 271400의 양 분자량의

표준 시료끼리의 피크를 분리할 수 있는 상태의 칼럼을 사용하였다.

- [0312] 또한, 본 장치에서는, 시차 굴절률 검출기로부터 얻어지는 시그널 강도는 밀리볼트로, 흡광 광도 검출기로부터 얻어진 시그널 강도는 흡광도(abs unit:흡광 단위(absorbance unit))로 나타낸다.
- [0313] (시료의 조정)
- [0314] 수득된 복층 필름을 압력 2MPa, 230℃에서, 3시간 열 프레스 함으로써 가열후, 냉각하여 가열 처리된 필름을 수득하였다. 그 중앙 부근에서 필름의 면에 대하여 수직으로 절단하여 수득된 필름편을 시료로 하였다.
- [0315] (측정)
- [0316] 수득된 시료를 20mmol/l 트리플루오로 아세트산나트륨 함유 HFIP에 용해하고, 시료가 용해한 용액(농도 1.00mg/ml)을 조제하였다. 당해 용액을 0.45 μm의 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터로 여과한 후, GPC 측정하였다. 이 때, 용출 용량으로부터 환산한 분자량(PMMA 환산 분자량)에 대하여, 시차 굴절률 검출기로 측정된 시그널 강도를 플롯한 크로마토그램을 작성하고, 피크탑 분자량(A) 및 피크탑 분자량(A)에서의 시그널 강도(a)를 구하였다. 또한, 분자량(PMMA 환산 분자량)에 대하여, 흡광 광도 검출기(측정 파장 280nm)에서 측정된 시그널 강도(흡광도)를 플롯한 크로마토그램을 작성하고, 피크탑 분자량(B) 및 피크탑 분자량(B)에서의 시그널 강도(흡광도, b)를 구하였다.
- [0317] 수득된 피크탑 분자량(A) 및 피크탑 분자량(B)을 하기 식
- [0318] $(A-B)/A$
- [0319] 에 대입하여 수득된 값은 0.51이었다. 결과를 표 14에도 나타낸다.
- [0320] 측정 파장을 320nm으로 변경한 것 이외에는, 피크탑 분자량(B) 및 시그널 강도(흡광도, b)를 구한 방법과 동일하게 하여, 피크탑 분자량(C) 및 피크탑 분자량(C)에서의 시그널 강도(흡광도, c)를 각각 구하였다. 피크탑 분자량(A)와 피크탑 분자량(C)를 하기 식
- [0321] $(A-C)/A$
- [0322] 에 대입하여 수득된 값은 0.52이었다. 결과를 표 14에도 나타낸다.
- [0323] 단분산의 PMMA로서, American Polymer Standard Corp.사 제조 「PMMA85K」(중량 평균 분자량 85450, 수평균 분자량 74300, 고유 점도 0.309)를 사용하였다. 시료를 당해 PMMA으로 변경한 것 이외에는 상기 방법과 동일하게 하여 PMMA의 GPC 측정을 수행하였다. 피크탑 분자량(A)을 구한 방법과 동일하게 하여 구한, 시차 굴절률 검출기로 측정된 피크탑 분자량에서의 시그널 강도(x)는 390.82mV이었다. 또한, 피크탑 분자량(B)를 구한 방법과 동일하게 하여 구한, 흡광 광도 검출기(220nm)로 측정된 피크탑 분자량에서의 시그널 강도(흡광도, y)는 269.28mV (0.26928 흡광 단위)이었다.
- [0324] 시그널 강도(a), 피크탑 분자량(b), 시그널 강도(x) 및 시그널 강도(y)를 하기 식
- [0325] $(b/y)/(a/x)$
- [0326] 에 대입하여 수득된 값은 2.56×10^{-2} 이었다. 결과를 표 14에도 나타낸다.
- [0327] 시그널 강도(a), 피크탑 분자량(c), 시그널 강도(x) 및 시그널 강도(y)를 하기 식
- [0328] $(c/y)/(a/x)$
- [0329] 에 대입하여 수득된 값은 1.45×10^{-2} 이었다. 결과를 표 14에도 나타낸다.
- [0330] [필름 중의 미용해분]
- [0331] 수득된 적층 필름을 2매의 투명한 유리판(20cm×20cm)의 사이에 끼우고, 유리판과 필름 사이의 공기를 압출하면서 110℃로 프레스물을 통과시킴으로써 예비 접착을 수행하였다. 예비 접착 후의 적층체를 오토클레이브로 135℃, 1.2MPa로 30분간 정치함으로써 접합 유리를 제작(합계 20매)하였다. 확대경을 사용하여 수득된 접합 유리 중의 이물의 수를 육안 관찰에 의해 카운트하였다. 접합 유리 20매 중의 합계 이물수를 구하여, 이하의 판정 기준으로 평가하였다. 결과를 표 14에 나타낸다.
- [0332] A: 0(개/20매)

- [0333] B: 1(개/20매)
- [0334] C: 2 내지 3(개/20매)
- [0335] D: 4 내지 8(개/20매)
- [0336] E: 9 이상(개/20매)
- [0337] [필름의 착색성]
- [0338] 상기(적층 필름의 제작)에서 수득된 적층 필름을, 230℃, 압력 2MPa, 3시간 열처리하였다. 열처리 전의 적층 필름과 당해 열처리 후의 적층 필름의 황색도를 각각 측정하고, 양자의 황색도의 차(ΔYI)로부터 이하의 판정 기준으로 착색성을 평가하였다. 측정은, 스가 시켄키 가부시킴이샤 제조 SM컬러 컴퓨터 「SM-T-H」를 사용하고, JIS K7105에 따라 수행하였다. 결과를 표 14에 나타낸다.
- [0339] A: 0.5 미만
- [0340] B: 0.5 이상 1.0 미만
- [0341] C: 1.0 이상 2.0 미만
- [0342] D: 2.0 이상 3.0 미만
- [0343] E: 3.0 이상
- [0344] [회수물을 사용한 단층 필름의 제작]
- [0345] 상기(적층 필름의 제작)에서 수득된 적층 필름을 1cm×1cm의 크기로 잘랐다. 자른 적층 필름 100질량부에 대하여, 미사용의 PVB-1의 분체 70질량부, 및 가스제로서, 피마자유(글리세린트리카복실산 에스테르로서, 카복실산 에스테르 부분의 86질량%가 리시놀산 에스테르이고, 13질량%가 팔미트산 에스테르, 스테아르산 에스테르, 올레인산 에스테르, 리놀산에스테르, 리놀렌산 에스테르 중 어느 하나이고, 1질량%가 그 밖의 카복실산 에스테르로 구성; 1분자당의 수산기의 수 2.6개, 수산기가 160mgKOH/g, 수산기가 기초하는 수평균 분자량 910) 30질량부의 비율로, 가부시킴이샤 토요세이키세사쿠쇼 제조 라보플라스토밀 「C모델」을 사용하고, 180℃, 50rpm로 5분간 용융 혼련하였다. 혼련 후의 샘플을 열 프레스(170℃, 30분)하고, 20cm×20cm, 두께 760 μm의 단층 필름을 수득하였다.
- [0346] [회수물을 사용한 단층 필름의 착색성]
- [0347] 상기(회수물을 사용한 단층 필름의 제작)에서 수득된 단층 필름을, 230℃, 압력 2MPa, 3시간 열처리하였다. 열처리 전의 단층 필름과 당해 열처리 후의 단층 필름의 황색도를 각각 측정하고, 양자의 황색도의 차(ΔYI)로부터 이하의 판정 기준으로 착색성을 평가하였다. 측정은, 스가 시켄키 가부시킴이샤 제조 SM 컬러 컴퓨터 「SM-T-H」를 사용하고, JIS K 7105에 따라 수행하였다. 결과를 표 15에 나타낸다.
- [0348] A: 0.5 미만
- [0349] B: 0.5 이상 1.0 미만
- [0350] C: 1.0 이상 2.0 미만
- [0351] D: 2.0 이상 3.0 미만
- [0352] E: 3.0 이상
- [0353] [회수물을 사용한 단층 필름의 헤이즈]
- [0354] 상기(회수 재이용 단층 PVB 필름의 제작)에서 수득된 단층 필름을, 상기(필름 중의 미용해분)와 동일한 방법으로 접합 유리 1매를 제작하였다. 수득된 접합 유리를 스가 시켄키 가부시킴이샤 제조, 헤이즈 미터(HZ-1)를 사용하여, 접합 유리-1의 헤이즈를 측정하고, 이하의 평가 기준으로 평가하였다. 결과를 표 15에 나타낸다.
- [0355] A: 0.5 미만
- [0356] B: 0.5 이상 1.0 미만
- [0357] C: 1.0 이상 2.0 미만

- [0358] D: 2.0 이상 3.0 미만
- [0359] E: 3.0 이상
- [0360] 실시예 2 내지 5
- [0361] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 14 및 15에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 14 및 15에 나타낸다.
- [0362] 실시예 6 및 7
- [0363] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 14 및 15에 나타내는 것으로 변경하고, 층(X) 및 층(Y)의 제작에 사용하는 가소제를 디부톡시에틸아디페이트로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 14 및 15에 나타낸다.
- [0364] 실시예 8
- [0365] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 14 및 15에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 14 및 15에 나타낸다.
- [0366] 실시예 9 내지 11
- [0367] 회수물에 첨가하는 가소제를 각각 표 14 및 15에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 14 및 15에 나타낸다.
- [0368] 비교예 1 내지 3, 5, 7 내지 9
- [0369] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 14 및 15에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 14 및 15에 나타낸다.
- [0370] 비교예 4 및 6
- [0371] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 14 및 15에 나타내는 것으로 변경하고, 층(X) 및 층(Y)의 제작에 사용하는 가소제를 디부톡시에틸아디페이트로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 14 및 15에 나타낸다.

표 14

실시예 및 비교예	GPC 측정결과				복층PVB필름의 평가		
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	층구성 및 각 층의 두께(μm)	미용 해분	내 좌 성
실시예 1	0.51	0.52	2.56*10 ⁻²	1.45*10 ⁻²	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	A
실시예 2	0.60	0.55	1.45*10 ⁻²	7.54*10 ⁻³	PVB-2 / PVB-12 / PVB-2 320 / 120 / 320	B	A
실시예 3	0.31	0.37	1.76*10 ⁻¹	5.64*10 ⁻²	PVB-3 / PVB-13 / PVB-3 320 / 120 / 320	A	B
실시예 4	0.24	0.39	1.10*10 ⁻²	5.43*10 ⁻³	PVB-4 / PVB-14 / PVB-4 320 / 120 / 320	C	A
실시예 5	0.37	0.47	1.02*10 ⁻¹	5.06*10 ⁻²	PVB-5 / PVB-11 / PVB-5 320 / 120 / 320	A	B
실시예 6	0.55	0.55	3.56*10 ⁻²	1.83*10 ⁻²	PVB-6 / PVB-11 / PVB-6 320 / 120 / 320	B	A
실시예 7	0.54	0.53	3.12*10 ⁻²	1.55*10 ⁻²	PVB-7 / PVB-11 / PVB-7 320 / 120 / 320	B	A
실시예 8	0.49	0.49	2.21*10 ⁻²	1.39*10 ⁻²	PVB-8 / PVB-15 / PVB-8 320 / 120 / 320	A	B
실시예 9	0.51	0.52	2.56*10 ⁻²	1.45*10 ⁻²	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	A
실시예 10	0.51	0.52	2.56*10 ⁻²	1.45*10 ⁻²	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	A
실시예 11	0.51	0.52	2.56*10 ⁻²	1.45*10 ⁻²	PVB-1 / PVB-11 / PVB-1 320 / 120 / 320	A	A
비교예 1	0.59	0.58	3.20*10 ⁻³	2.41*10 ⁻³	비교PVB-1/비교PVB-12/비교PVB-1 320 / 120 / 320	E	A
비교예 2	0.20	0.22	3.06*10 ⁻¹	1.25*10 ⁻¹	비교PVB-2/비교PVB-13/비교PVB-2 320 / 120 / 320	A	E
비교예 3	0.25	0.26	2.56*10 ⁻¹	8.41*10 ⁻²	비교PVB-3/비교PVB-13/비교PVB-3 320 / 120 / 320	A	D
비교예 4	0.57	0.56	4.79*10 ⁻³	3.10*10 ⁻³	비교PVB-4/비교PVB-12/비교PVB-4 320 / 120 / 320	E	A
비교예 5	0.59	0.47	4.39*10 ⁻³	2.31*10 ⁻³	비교PVB-5/비교PVB-14/비교PVB-5 320 / 120 / 320	E	A
비교예 6	0.18	0.21	3.09*10 ⁻¹	1.27*10 ⁻¹	비교PVB-6/비교PVB-13/비교PVB-6 320 / 120 / 320	B	E
비교예 7	0.21	0.24	3.03*10 ⁻¹	1.23*10 ⁻¹	비교PVB-7/비교PVB-15/비교PVB-7 320 / 120 / 320	A	E
비교예 8	0.58	0.59	9.86*10 ⁻³	4.91*10 ⁻³	비교PVB-1/PVB-11/비교PVB-1 320 / 120 / 320	D	A
비교예 9	0.25	0.28	2.41*10 ⁻¹	1.03*10 ⁻¹	비교PVB-2/PVB-11/비교PVB-2 320 / 120 / 320	A	E

[0372]

표 15

실시에 및 비교예	회수물을 사용한 단층필름의 평가				
	PVB 번호 /첨가량 ¹⁾ (질량부)	가스제/첨가량 ²⁾ (질량부)	용융혼련중의 발연의 유무	내착 색성	헤이즈
실시예 1	PVB-1 / 70	피마자유 / 30	무	A	A
실시예 2	PVB-2 / 70	피마자유 / 30	무	A	B
실시예 3	PVB-3 / 70	피마자유 / 30	무	B	A
실시예 4	PVB-4 / 70	피마자유 / 30	무	A	C
실시예 5	PVB-5 / 70	피마자유 / 30	무	B	A
실시예 6	PVB-6 / 70	피마자유 / 30	무	A	B
실시예 7	PVB-7 / 70	피마자유 / 30	무	A	B
실시예 8	PVB-8 / 70	피마자유 / 30	무	B	A
실시예 9	PVB-1 / 70	트리에틸렌글리콜 모노-2-에틸헥사노에이트 / 30	유	A	C
실시예 10	PVB-1 / 70	트리에틸렌글리콜 디-2-에틸헥사노에이트 / 30	무	A	D
실시예 11	PVB-1 / 70	폴리옥시에틸렌모노 4-에틸페닐에테르 ³⁾ / 30	무	A	A
비교예 1	비교PVB-1 / 70	피마자유 / 30	무	A	E
비교예 2	비교PVB-2 / 70	피마자유 / 30	무	E	A
비교예 3	비교PVB-3 / 70	피마자유 / 30	무	D	A
비교예 4	비교PVB-4 / 70	피마자유 / 30	무	A	E
비교예 5	비교PVB-5 / 70	피마자유 / 30	무	A	E
비교예 6	비교PVB-6 / 70	피마자유 / 30	무	E	B
비교예 7	비교PVB-7 / 70	피마자유 / 30	무	E	A
비교예 8	비교PVB-1 / 70	피마자유 / 30	무	A	D
비교예 9	비교PVB-2 / 70	피마자유 / 30	무	E	A

1) 회수물 100 질량부에 대한 PVB의 첨가량
 2) 회수물 100 질량부에 대한 가스제의 첨가량
 3) 폴리옥시에틸렌 부분의 평균 반복 단위수는 5

[0373]

[0374] 실시예 12

[0375] [층(X)의 제작]

[0376] 필름의 두께를 310 μm로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0377] [층(Y)의 제작]

[0378] 합성한 PVB-16의 분체 36.6질량부와, 가스제로서 트리에틸렌글리콜-디-2-에틸헥사노에이트 27.4질량부를 용융 혼련에 사용한 것과, 필름의 두께를 140 μm로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0379] [적층 필름의 제작]

[0380] 층(X) 및 층(Y)를 층(X)/층(Y)/층(X)의 순으로 겹치고, 두께 760 μm의 거푸집에서 135℃, 10kg/cm²의 조건으로 프레스하고, 층(X)(310 μm)/층(Y)(140 μm)/층(X)(310 μm)로 이루어지는 적층 필름을 수득하였다.

[0381] 수득된 적층 필름의 평가를 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다. 또한, 수득된 적층 필름을 회수물로서 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하고, 회수물을 사용한 단층 필름을 제작하여, 각각 평가하였다. 결과를 표 16 및 17에 나타낸다.

[0382] 비교예 10 내지 13

[0383] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 16 및 17에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 12과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 16 및 17에 나타낸다.

표 16

실시예 및 비교예	GPC 측정 결과				복층 PVB 필름의 평가		
	(A-B)/A	(A-C)/A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	중구성 및 각종의 두께 (μm)	미용해분	내착색성
실시예 12	0.51	0.53	2.58×10^{-2}	1.49×10^{-2}	PVB-1 / PVB-16 / PVB-1 310 / 140 / 310	A	A
비교예 10	0.64	0.63	4.54×10^{-3}	2.46×10^{-3}	비교 PVB-1 / 비교 PVB-16 / 비교 PVB-1 310 / 140 / 310	E	A
비교예 11	0.21	0.25	2.96×10^{-1}	1.20×10^{-1}	비교 PVB-2 / 비교 PVB-17 / 비교 PVB-2 310 / 140 / 310	A	E
비교예 12	0.56	0.60	9.97×10^{-3}	4.98×10^{-3}	비교 PVB-1 / PVB-16 / 비교 PVB-1 310 / 140 / 310	D	A
비교예 13	0.26	0.31	2.35×10^{-1}	1.01×10^{-1}	비교 PVB-2 / PVB-16 / 비교 PVB-2 310 / 140 / 310	A	D

[0384]

표 17

실시예 및 비교예	회수물을 사용한 단층 필름의 평가				
	PVB 번호 / 첨가량 ¹⁾ (질량부)	가소제 / 첨가량 ²⁾ (질량부)	용융 혼련 중의 발연의 유무	내착색성	헤이즈
실시예 12	PVB-1 / 70	피마자유 / 30	무	A	A
비교예 10	비교 PVB-1 / 70	피마자유 / 30	무	A	E
비교예 11	비교 PVB-2 / 70	피마자유 / 30	무	E	A
비교예 12	비교 PVB-1 / 70	피마자유 / 30	무	A	D
비교예 13	비교 PVB-2 / 70	피마자유 / 30	무	D	A

1) 회수물 100 질량부에 대한 PVB의 첨가량
2) 회수물 100 질량부에 대한 가소제의 첨가량

[0385]

[0386] 실시예 13

[0387] [층(X)의 제작]

[0388] 필름의 두께를 300 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0389] [층(Y)의 제작]

[0390] 합성한 PVB-17의 분체 32질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 32질량부를 용융 혼련에 사용한 것과, 필름의 두께를 160 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0391] [적층 필름의 제작]

[0392] 층(X) 및 층(Y)를 층(X)/층(Y)/층(X)의 순으로 겹치고, 두께 760 μm 의 거푸집에서 135 $^{\circ}\text{C}$, 10kg/cm²의 조건으로 프레스하고, 층(X)(300 μm)/층(Y)(160 μm)/층(X)(300 μm)로 이루어지는 적층 필름을 수득하였다.

[0393] 수득된 적층 필름의 평가를 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다. 또한, 수득된 적층 필름을 회수물로서 사용한 것과, 새롭게 첨가하는 PVB의 양과 가소제의 양을 표 18 및 19에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 회수물을 사용한 단층 필름을 제작하고, 각각 평가하였다. 결과를 표 18 및 19에 나타낸다.

[0394] 비교예 14 내지 17

[0395] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 18 및 19에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과

를 표 18 및 19에 나타낸다.

표 18

실시에 및 비교예	GPC측정 결과				복층 PVB 필름의 평가		
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	층구성 및 각층의 두께 (μm)	미용 해분	내착 색성
실시에13	0.57	0.56	2.49×10^{-2}	1.45×10^{-2}	PVB-1 / PVB-17 / PVB-1 300 / 160 / 300	A	A
비교예14	0.65	0.63	4.50×10^{-3}	2.45×10^{-3}	비교PVB-1 / 비교PVB-18 / 비교PVB-1 300 / 160 / 300	E	A
비교예15	0.26	0.31	2.97×10^{-1}	1.15×10^{-1}	비교PVB-2 / 비교PVB-19 / 비교PVB-2 300 / 160 / 300	A	E
비교예16	0.64	0.62	9.87×10^{-3}	4.92×10^{-3}	비교PVB-1 / PVB-17 / 비교PVB-1 300 / 160 / 300	D	A
비교예17	0.33	0.34	2.27×10^{-1}	9.79×10^{-2}	비교PVB-2 / PVB-17 / 비교PVB-2 300 / 160 / 300	A	E

[0396]

표 19

실시에 및 비교예	회수물을 사용한 단층 필름의 평가				
	PVB 번호 / 첨가량 ¹⁾ (질량부)	가소제 / 첨가량 ²⁾ (질량부)	용융 혼련중의 발연의 유무	내착 색성	헤이즈
실시에 13	PVB-1 / 68	피마자유 / 32	무	A	B
비교예 14	비교 PVB-1 / 68	피마자유 / 32	무	A	E
비교예 15	비교 PVB-2 / 68	피마자유 / 32	무	E	B
비교예 16	비교 PVB-1 / 68	피마자유 / 32	무	A	D
비교예 17	비교 PVB-2 / 68	피마자유 / 32	무	E	B

1) 회수물 100 질량부에 대한 PVB의 첨가량
2) 회수물 100 질량부에 대한 가소제의 첨가량

[0397]

[0398] 실시예 14

[0399] [층(X)의 제작]

[0400] 합성한 PVB-9의 분체 46질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 23질량부를 용융 혼련에 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0401] [층(Y)의 제작]

[0402] 합성한 PVB-16의 분체 36.6질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 27.4 질량부를 용융 혼련에 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0403] [적층 필름의 제작]

[0404] 층(X) 및 층(Y)를 층(X)/층(Y)/층(X)의 순으로 겹치고, 두께 760 μm 의 거푸집에서 135 $^{\circ}\text{C}$, 10 kg/cm^2 의 조건으로 프레스하고, 층(X)(320 μm)/층(Y)(120 μm)/층(X)(320 μm)로 이루어지는 적층 필름을 수득하였다.

[0405] 수득된 적층 필름의 평가를 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다. 또한, 수득된 적층 필름을 회수물로서 사용한 것, 및 새롭게 첨가하는 PVB의 종류와 양, 및 가소제의 양을 표 20 및 21에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 회수물을 사용한 단층 필름을 제작하고, 각각 평가하였다. 결과를 표 20 및 21에 나타낸다.

[0406] 비교예 18 내지 21

[0407] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 20 및 21에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 14와 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 20 및 21에 나타낸다.

표 20

실시예 및 비교예	GPC 측정 결과				복층 PVB 필름의 평가		
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	층 구성 및 각 층의 두께 (μm)	미용 해분	내착 색성
실시예 14	0.68	0.64	2.45×10^{-2}	1.43×10^{-2}	PVB-9 / PVB-16 / PVB-9 320 / 120 / 320	A	A
비교예 18	0.84	0.86	4.11×10^{-3}	2.32×10^{-3}	비교 PVB-8/비교 PVB-16/비교 PVB-8 320 / 120 / 320	E	A
비교예 19	0.30	0.33	2.54×10^{-1}	9.67×10^{-2}	비교 PVB-9/비교 PVB-17/비교 PVB-9 320 / 120 / 320	A	E
비교예 20	0.78	0.83	9.78×10^{-3}	4.85×10^{-3}	비교 PVB-8 / PVB-16 / 비교 PVB-8 320 / 120 / 320	D	A
비교예 21	0.33	0.38	2.02×10^{-1}	8.03×10^{-2}	비교 PVB-9 / PVB-16 / 비교 PVB-9 320 / 120 / 320	A	E

[0408]

표 21

실시예 및 비교예	회수물을 사용한 단층 필름의 평가				
	PVB 번호 / 첨가량 ¹⁾ (질량부)	가소제 / 첨가량 ²⁾ (질량부)	용융 혼련중의 발연의 유무	내착 색성	헤이즈
실시예 14	PVB-9 / 67	피마자유 / 33	무	A	A
비교예 18	비교 PVB-8 / 67	피마자유 / 33	무	A	E
비교예 19	비교 PVB-9 / 67	피마자유 / 33	무	E	A
비교예 20	비교 PVB-8 / 67	피마자유 / 33	무	A	D
비교예 21	비교 PVB-9 / 67	피마자유 / 33	무	E	A

1) 회수물 100 질량부에 대한 PVB의 첨가량
2) 회수물 100 질량부에 대한 가소제의 첨가량

[0409]

[0410] 실시예 15

[0411] [층(X)의 제작]

[0412] 합성한 PVB-9의 분체 46질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 23질량부를 용융 혼련에 사용한 것과, 필름의 두께를 310 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0413] [층(Y)의 제작]

[0414] 합성한 PVB-17의 분체 32질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 32질량부를 용융 혼련에 사용한 것과, 필름의 두께를 140 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0415] [적층 필름의 제작]

[0416] 층(X) 및 층(Y)를 층(X)/층(Y)/층(X)의 순으로 겹치고, 두께 760 μm 의 거푸집에서 135 $^{\circ}\text{C}$, 10kg/cm²의 조건으로 프레스하고, 층(X)(310 μm)/층(Y)(140 μm)/층(X)(310 μm)로 이루어지는 적층 필름을 수득하였다.

[0417] 수득된 적층 필름의 평가를 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다. 또한, 수득된 적층 필름을 회수물로서 사용한 것, 및 새롭게 첨가하는 PVB의 종류와 양, 및 가소제의 양을 표 22 및 23에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 회수물을 사용한 단층 및 복층 필름을 제작하고, 각각 평가하였다. 결과를 표 22 및 23에 나타낸다.

[0418] 비교예 22 내지 25

[0419] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 22 및 23에 나타내는 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 15와 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 22 및 23에 나타낸다.

표 22

실시예 및 비교예	GPC 측정 결과				복층 PVB 필름의 평가		
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	층 구성 및 각 층의 두께 (μm)	미용 해분	내착 색성
실시예 15	0.73	0.66	2.38×10^{-2}	1.40×10^{-2}	PVB-9 / PVB-17 / PVB-9 310 / 140 / 310	A	A
비교예 22	0.84	0.85	4.10×10^{-3}	2.32×10^{-3}	비교 PVB-8/비교 PVB-18/비교 PVB-8 310 / 140 / 310	E	A
비교예 23	0.34	0.38	2.56×10^{-1}	9.26×10^{-2}	비교 PVB-9/비교 PVB-19/비교 PVB-9 310 / 140 / 310	A	E
비교예 24	0.83	0.85	9.49×10^{-3}	4.82×10^{-3}	비교 PVB-8 / PVB-17 / 비교 PVB-8 310 / 140 / 310	D	A
비교예 25	0.39	0.40	2.05×10^{-1}	7.80×10^{-2}	비교 PVB-9 / PVB-17 / 비교 PVB-9 310 / 140 / 310	A	D

[0420]

표 23

실시예 및 비교예	회수물을 사용한 단층 필름의 평가				
	PVB 번호 / 첨가량 ¹⁾ (질량부)	가소제 / 첨가량 ²⁾ (질량부)	용융 혼련중의 발연의 유무	내착 색성	헤이즈
실시예 15	PVB-9 / 63	피마자유 / 37	무	A	B
비교예 22	비교 PVB-8 / 63	피마자유 / 37	무	A	E
비교예 23	비교 PVB-9 / 63	피마자유 / 37	무	E	B
비교예 24	비교 PVB-8 / 63	피마자유 / 37	무	A	D
비교예 25	비교 PVB-9 / 63	피마자유 / 37	무	D	B

1) 회수물 100 질량부에 대한 PVB의 첨가량
2) 회수물 100 질량부에 대한 가소제의 첨가량

[0421]

[0422] 실시예 16

[0423] [층(X)의 제작]

[0424] 합성한 PVB-10의 분체 40.6질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 28.4질량부를 용융 혼련에 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0425] [층(Y)의 제작]

[0426] 합성한 PVB-17의 분체 32질량부와, 가소제로서 트리에틸렌글리콜-디2-에틸헥사노에이트 32질량부를 용융 혼련에 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 필름을 제작하였다.

[0427] [적층 필름의 제작]

[0428] 층(X) 및 층(Y)를 층(X)/층(Y)/층(X)의 순으로 겹치고, 두께 760 μm 의 거푸집에서 135 $^{\circ}\text{C}$, 10 kg/cm^2 의 조건으로 프레스하고, 층(X)(320 μm)/층(Y)(120 μm)/층(X)(320 μm)로 이루어지는 적층 필름을 수득하였다.

[0429] 수득된 적층 필름의 평가를 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다. 또한, 수득된 적층 필름을 회수물로서 사용한 것, 및 새롭게 첨가하는 PVB의 종류와 양, 및 가소제의 양을 표 24 및 25에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 회수물을 사용한 단층 및 복층 필름을 제작하고, 각각 평가하였다. 결과를 표 24 및 25에 나타낸다.

[0430] 비교예 26 내지 29

[0431] 층(X)의 제작에 사용하는 PVB, 층(Y)의 제작에 사용하는 PVB, 회수물에 첨가하는 PVB를 각각 표 24 및 25에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 각 필름의 제작 및 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 24 및 25에 나타낸다.

표 24

실시예 및 비교예	GPC 측정 결과				복층 PVB 필름의 평가		
	(A-B) /A	(A-C) /A	(b/y)/(a/x)	(c/y)/(a/x)	층구성 및 각층의 두께 (μm)	미용 해분	내착 색성
실시예 16	0.75	0.77	2.03×10^{-2}	1.23×10^{-2}	PVB-10 / PVB-17 / PVB-10 320 / 120 / 320	A	B
비교예 26	0.87	0.88	3.84×10^{-3}	2.18×10^{-3}	비교PVB-10/ 비교PVB-18/ 비교PVB-10 320/ 120 / 320	D	A
비교예 27	0.39	0.36	2.47×10^{-1}	8.91×10^{-2}	비교PVB-11/ 비교PVB-19/ 비교PVB-11 320 / 120 / 320	A	E
비교예 28	0.86	0.87	8.47×10^{-3}	4.58×10^{-3}	비교PVB-10 / PVB-17 / 비교PVB-10 320 / 120 / 320	D	B
비교예 29	0.43	0.38	2.09×10^{-1}	7.66×10^{-2}	비교PVB-11 / PVB-17 / 비교PVB-11 320 / 120 / 320	A	E

[0432]

표 25

실시예 및 비교예	회수물을 사용한 단층 필름의 평가				
	PVB 번호 / 첨가량 ¹⁾ (질량부)	가소제 / 첨가량 ²⁾ (질량부)	용융 혼련중의 발연의 유무	내착 색성	헤이즈
실시예 16	PVB-10 / 59	피마자유 / 41	무	B	C
비교예 26	비교PVB- 10	피마자유 / 41	무	A	E
비교예 27	비교PVB- 11	피마자유 / 41	무	E	C
비교예 28	비교PVB- 10	피마자유 / 41	무	B	E
비교예 29	비교PVB- 11	피마자유 / 41	무	E	C

1) 회수물 100 질량부에 대한 PVB의 첨가량
2) 회수물 100 질량부에 대한 가소제의 첨가량

[0433]

[0434]

상기 실시예에서, 본 발명의 복층 필름은, 가열에 의한 착색이 적고, 이물(미용해분)이 적은 것이 나타나 있다. 그리고, 당해 복층 필름의 회수물을 사용한 필름도 또한, 착색이 적고, 이물(미용해분)이 적고, 우수한 투명성을 갖는 것이 나타나 있다.

도면

도면1

