



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0129186
(43) 공개일자 2023년09월06일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B29B 17/02</i> (2006.01) <i>B29B 17/04</i> (2006.01)
 <i>C08J 11/08</i> (2006.01) <i>B29K 105/00</i> (2006.01)
 <i>B29K 29/00</i> (2006.01) <i>B29L 31/30</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B29B 17/02</i> (2013.01)
 <i>B29B 17/0412</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7026959
 (22) 출원일자(국제) 2022년01월07일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2023년08월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2022/011518
 (87) 국제공개번호 WO 2022/150528
 국제공개일자 2022년07월14일</p> <p>(30) 우선권주장
 63/135,847 2021년01월11일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 솔루티아인코포레이티드
 미합중국 미주리주 세인트 루이스시 매리빌 센터
 드라이브 575</p> <p>(72) 발명자
 마 이농
 미국 매사추세츠주 01106 롱메도우 메이플 로드
 945
 톰슨 헬렌
 미국 코네티컷주 06071 소머스 그린 트리 레인
 544
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **다층 폴리(비닐 부티르알) 시트로부터 폴리(비닐 부티르알)을재활용하는 방법**

(57) 요약

경질 폴리(비닐 부티르알) 및 연질 폴리(비닐 부티르알)을 함유하는 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트로부터 경질 폴리(비닐 부티르알)을 회수하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 상기 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트를 분쇄하여 과립을 수득하는 단계; 추가적인 가소제를 상기 과립에 첨가하여 상기 연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부를 제거하는 단계; 및 생성되는 용액으로부터 상기 과립을 물리적으로 분리하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08J 11/08 (2021.05)
B29B 2017/0203 (2013.01)
B29B 2017/0224 (2013.01)
B29B 2017/0231 (2013.01)
B29B 2017/0237 (2013.01)
B29B 2017/0293 (2013.01)
B29B 2017/0484 (2013.01)
B29K 2029/00 (2019.01)
B29K 2105/0038 (2013.01)

(72) 발명자

캄포 베르트 요제프

벨기에 오스트-브란데렌 (오브이) 베-9090 멜레 콜
레게바안63

디에리코 존 조셉

미국 코네티컷주 06033 글래스턴베리 마운튼 뷰 로
드 66

장 푸

미국 코네티컷주 06078 서필드 레드스틴 로드 68

손 성균

미국 매사추세츠주 01106 롱메도우 딥우즈 드라이브
92

명세서

청구범위

청구항 1

경질(stiff) 폴리(비닐 부티르알) 및 연질(soft) 폴리(비닐 부티르알)을 함유하는 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트로부터 경질 폴리(비닐 부티르알)을 회수하는 방법으로서,

- a. 상기 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트를 분쇄하여 폴리(비닐 부티르알) 과립을 수득하는 단계;
- b. 상기 폴리(비닐 부티르알) 과립에 추가적인 가소제를 첨가하여 상기 연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부를 상기 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 제거하여 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된(enriched) 과립, 및 상기 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 상기 추가적인 가소제의 바니쉬(vernish)를 수득하는 단계; 및
- c. 상기 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립을 상기 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 상기 추가적인 가소제의 바니쉬로부터 물리적으로 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

과립을 물리적으로 분리하는 단계가 디켄팅, 여과 및 원심분리로부터 선택되는 하나 이상의 기법을 사용하여 수행되는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부를 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 제거하는 단계가 상기 연질 폴리(비닐 부티르알)을 상기 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 선택적으로 세척해 내는(washing away) 것을 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

d. 추가의 추가적인 가소제를 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립에 첨가하여 상기 과립으로부터 연질 폴리(비닐 부티르알)의 추가적인 부분을 제거하는 단계; 및

e. 상기 과립을 상기 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 상기 추가의 추가적인 가소제의 추가적인 부분으로부터 디켄팅, 여과 및 원심분리로부터 선택되는 하나 이상의 기법을 사용하여 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

추가적인 가소제가 다염기산(polybasic acid)의 에스터 및 다가(polyhydric) 알코올의 에스터 중 하나 이상으로부터 선택되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

추가적인 가소제가 약 25°C 내지 약 90°C의 온도에서 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

추가적인 가소제가 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 테트라에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸부티레이트), 트라이에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 다이헥실 아디페이트, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 비스(2-에톡시에틸)아디페이트, 다이옥틸 아디페이트, 헥실 사이클로헥실아디페이트, 다이이소논일 아디페이트, 헥틸논일 아디페이트, 다이부틸 세바케이트, 중합체성 아디페이트, 대두 오일 및 에폭시화된 대두 오일 중 하나 이상로부터 선택되는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
연질 폴리(비닐 부티르알)이 약 8% 내지 약 12%의 잔류 하이드록실 함량을 갖는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
경질 폴리(비닐 부티르알)이 약 15% 내지 약 25%의 잔류 하이드록실 함량을 갖는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
연질 폴리(비닐 부티르알)이 약 15% 미만의 잔류 아세테이트 함량을 갖는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
경질 폴리(비닐 부티르알)이 약 5% 미만의 잔류 아세테이트 함량을 갖는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,
가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트에 함유된 연질 폴리(비닐 부티르알)이 가소제로서 존재하는 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)를 포함하는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,
가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트에 함유된 연질 폴리(비닐 부티르알)이 가소제로서 존재하는 다이헥실 아디페이트를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,
트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)가 약 60 phr 내지 약 100 phr의 양으로 연질 폴리(비닐 부티르알)에 존재하는, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,
단계 b에서 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가되는 추가적인 가소제가 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)를 포함하는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
연질 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량과 경질 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량의 차이

가 적어도 4.0 중량%인, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트에 함유된 경질 폴리(비닐 부티르알)이 약 30 phr 내지 약 45 phr 가소제를 포함하는, 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬가 퇴적(sedimentation), 여과, 원심분리, 증발 및 침전 중 하나 이상에 적용하여 상기 연질 폴리(비닐 부티르알)을 단리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬를 폴리(비닐 부티르알) 조성물에 첨가하는 단계로 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

폴리(비닐 부티르알) 조성물을 시트로 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬를, 미백제(whitener)를 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 조성물에 첨가하여 반투명 중간층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬를 투명한 폴리(비닐 부티르알) 제형에 첨가하는 단계로 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제18항의 단리된 연질 폴리(비닐 부티르알)을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트.

청구항 24

제20항의 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리.

청구항 25

분리된, 제1항 내지 제24항 중 어느 한 항의 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트.

청구항 26

제23항 또는 제25항의 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 다중 폴리(비닐 부티르알) 성분을 갖는 적어도 하나의 중합체 중간층 시트를 갖는, 다층 유리 패널용 중합체 중간층의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 전면 유리(windshield) 및 건축 안전성 유리에 사용되는 라미네이팅된 안전성 유리는 전형적으로 라미네이팅된 유리의 2개의 시트와 함께 이들 사이에 있는 가소화된 중합체 중간층으로 구성된다. 폴리(비닐부티르알)("PVB")은 일반적으로 중합체 중간층의 주성분이다.

[0003] 폴리(비닐 부티르알) 수지는 전형적으로 시트에 용융 압출 되기 전에 가소제와 조합된다. 폴리(비닐 부티르알) 수지 및 가소제는 전형적으로 비-재생가능한 공급원료의 사용에 의해 시작되는 합성 방법을 통해 제조된다. 폴리(비닐 부티르알)은 폴리(비닐 알코올) 및 부티르알데히드의 반응에 의해 수득된다. 폴리(비닐 부티르알)의 특성(이는 매개변수, 예컨대 분자량 및 이의 분포, 잔류 하이드록실 함량, 및 잔류 아세테이트 함량을 특징으로 함)은 이의 분자 구조에 의해 결정된다.

[0004] 최근 몇년간, 라미네이팅된 유리용 다중 폴리(비닐 부티르알) 중간층의 성장세의 양이 시중에 판매되어 왔고, 라미네이팅된 안전성 유리에 적용되어 왔다. 다중 중간층은 시트의 중심 내의 더 연질(soft)의 층("코어(core) 층") 강화된 방음을 제공할 수 있다. 전형적으로, 가소제 함량은 스킨(skin) 층에 있는 것보다 코어 층에 더 많다. 층 사이의 조성물에서의 이러한 차이를 가능하게 하기 위해, 코어 층 내의 PVB 화합물은 하이드록실 함량에 있어서, 가능하게는 또한 잔류 폴리(비닐 아세테이트) 함량에 있어서, 스킨 층 내에 PVB 화합물과는 상이한 조성을 갖는다.

[0005] 통상적인 다중 중간층, 예컨대 3-층 음향적(acoustic) 중간층은 적은 잔류 하이드록실 함량 및 다량의 통상적인 가소제를 갖는 단일 폴리(비닐 부티르알)("PVB"), 및 현저하게 더 많은 잔류 하이드록실 함량을 갖는 2개의 경질(stiff) 스킨 층으로 이루어진 코어 층을 함유한다(예컨대 US 5,340,654, US 5,190,826, 및 US 7,510,771 참고). 1개의 경질 층이 2개 초과인 연질 층 사이에 개재된(sandwiched) 역 배열(reverse configuration)을 갖는 중간층은 유리 패널의 충격 성능을 향상시키고, 또한 방음에 대해 설계될 수 있음이 밝혀졌다.

[0006] 하기는, 다층 유리 패널이 일반적으로 상기 중간층과의 조합으로 제조되는 방식의 간단한 설명을 제공한다. 먼저, 1개 이상의 중합체 중간층 시트(단일층 또는 다층)가 2개의 기관 사이에 위치되고, 임의의 초과 중간층의 가장자리로부터 트리밍(trimming)되어 조립체(assembly)가 생성된다. 다중 중합체 중간층 시트, 또는 다층을 갖는 중합체 중간층 시트(또는 둘 다의 조합)이 2개의 기관 내에 위치되어 다중 중합체 중간층을 갖는 다층 유리 패널을 생성하는 것은 통상적인 것이 아니다. 이어서, 당업자에게 공지된 적용가능한 공정 또는 방법에 의해, 예컨대 닢 롤러(nip roller), 진공 백(bag) 또는 또다른 탈공기 메커니즘을 통해 공기가 상기 조립체로부터 제거된다. 추가적으로, 중간층은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 기관에 부분적으로 프레스-결합(press-bonding)된다. 마지막 단계에서, 최종의 통합 구조를 형성하기 위해, 이러한 예비 결합은 고온 및 고압 라미네이션 방법, 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 방법, 예컨대 비제한적으로 오토클레이빙(autoclaving)에 의해 더 영구적이 되도록 개질된다.

[0007] 트림 또는 등외의 균질 폴리(비닐 부티르알) 시트 제품이 시트 제조 방법에 재사용될 수 있다. 분쇄 후, 칩 또는 플레이크(flake)가 압출 방법에서의 공급을 위해 다시 첨가될 수 있다. 또한, PVB 원료 물질이, 실제 적용에서 이의 목적에 사용된 후, 라이네이팅된 유리로부터 재수득될 수 있다. US 2009/0209667을 참고한다. 그러나, 코어 층의 존재는 다층 시트에 이러한 실시를 적용할 때 재압출시 특정한 시각적 결함을 야기한다. 스킨 층 및 코어 층 내의 PVB 화합물 사이의 폴리(비닐 부티르알) 조성물의 차이에 기인하여, 상기 물질은 용융 상에서 잘 혼합되지 않는다. 이는, 다층 시트의 피스(piece)가 원료 물질 공급에서 사용되는 PVB 시트를 함유하는 라미네이팅된 유리에서, 특정 유형의 헤이즈(haze)를 가지게 하고, 이는 시중에서 판매하기에 부적절한 저조한 시각적 품질을 갖는 제품을 생성한다.

[0008] 재사용될 수 없는 등외의 완성된 시트 제품으로부터, 및 일차적 기능에 사용되고 폐기되는 라미네이팅 유리로부터의 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트의 재활용은 경제적 및 환경적 진전일 수 있다. 버진(virgin) 폴리(비닐 부티르알) 수지를 제조하는 것에 비해, 완성된 시트 제품을 재활용하는 데 비용이 적게 드는 한편, 폴리(비닐 부티르알) 수지 및 시트 제조의 환경적 악영향을 감소시킬 수 있다. 따라서, 스크랩(scrap) 재사용을 최소화시키는 것은 경쟁적 장점일 뿐만 아니라, 환경적으로도 건강한 실시이다.

[0009] US 2003/0191202에는 중합체를 함유하는 물질로부터 표적 중합체 및 이의 첨가제를 분리하는 방법이 개시되어 있고, 이의 결과로, 표적 중합체 및 첨가제 둘 다의 회수가 가능해진다. 선택적 침전의 원리를 기반으로, 표적

중합체는 침전된 후, 용액 및 용해된 외래 중합체에 존재하는 첨가제로부터 분리된다. 용액으로부터 첨가제의 분리는 추가 단계에서 수행된다.

[0010] US 2009/0209667에는 폴리(비닐 부티르알) 수지를 재활용하고, 폴리(비닐 부티르알) 수지를 라미네이팅된 유리 및 다른 물품에 혼입하는 방법이 개시되어 있다. 폴리(비닐 부티르알) 수지는 잘 정의된 방법(라미네이팅된 유리의 과립화, 가소제 및 불순물의 용매 추출, 폴리(비닐 부티르알)의 용해, 불용성 오염물질의 사전-여과, 흡착 또는 표백을 통한 색상 제거, 탄소 입자의 후-여과, 폴리(비닐 부티르알)의 침전, 및 폴리(비닐 부티르알) 수지의 세척, 안정화 및 건조를 통해 폐기된 라미네이팅된 유리로부터 회수된다. 한 양태에서, 상기 방법은 과립의 단일 뱃취로부터 2개의 폴리(비닐부티르알) 수지를 분리하는 것으로 개시된다. 이러한 양태의 경우, 용매는 적합한 온도에서 제1 폴리(비닐부티르알) 수지를 선택적으로 용해시키고 제2 폴리(비닐 부티르알) 수지는 용해시키지 않는 용해 단계를 위해 선택된다.

[0011] PVB 스크랩 물질을 재활용하는 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0012] 한 양상에서, 본 발명은 경질 폴리(비닐 부티르알) 및 연질 폴리(비닐 부티르알)를 함유하는 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트로부터 경질 폴리(비닐 부티르알)를 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 한 양상에 따라, 상기 방법은 상기 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트를 분쇄하여 폴리(비닐 부티르알) 과립을 수득하는 단계를 포함할 것이다. 상기 과립에 추가적인 가소제가 첨가되어 상기 연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부를 상기 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 제거하여, 상기 과립을 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화(enriching)되게 할 수 있다. 추가 양상에 따라, 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립은, 예컨대, 디켄팅, 여과 및 원심분리로부터 선택되는 하나 이상의 기법을 사용하여, 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제로부터 분리되어, 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제를 포함하는 바니쉬(vernish)를 남길 수 있다.

[0013] 한 양상에서, 본 발명의 방법은 추가의 추가적인 가소제를 과립에 첨가하여 연질 폴리(비닐 부티르알)의 추가적인 부분을 상기 과립으로부터 제거하는 단계, 및 이어서, 디켄팅, 여과 및 원심분리로부터 선택되는 하나 이상의 기법을 사용하여 상기 과립을 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가의 추가적인 가소제의 추가적인 부분으로부터 분리하여, 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가의 추가적인 가소제의 추가적인 부분을 포함하는 바니쉬를 남기는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 추가 양상에 따라, 수득되는 바니쉬는 폴리(비닐 부티르알) 중간층을 제조하는 데 사용된다.

[0015] 본 발명의 추가 양상이 본원에 개시되고 청구된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 따라서, 한 양상에서, 본 발명은 경질 폴리(비닐 부티르알)를 경질 폴리(비닐 부티르알) 및 연질 폴리(비닐 부티르알)를 함유하는 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트로부터 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라, 상기 방법은 상기 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트를 분쇄하여 폴리(비닐 부티르알) 과립을 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 과립은 플레이크 또는 칩 등의 형태일 수 있되, 이에 전혀 제한되지는 않는다.

[0017] 본 발명은 추가적인 가소제를 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가하여 상기 연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부를 상기 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 세척 또는 제거하여, 상기 과립을 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화되게 하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 따라서, 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립은 생성되는 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제로부터 상기 과립의 분리를 용이하게 하는 고체 형태일 것이다. 따라서, 또한, 본 발명은, 예컨대 디켄팅, 여과 및 원심분리로부터 선택되는 하나 이상의 기법을 사용하여, 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립을 바니쉬로서 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제로부터 분리하는 단계를 포함할 것이다.

[0018] 추가 양상에서, 본 발명은 추가의 추가적인 가소제를 과립에 첨가하여 연질 폴리(비닐 부티르알)의 추가적인 부분을 상기 과립으로부터 제거하고, 이어서, 디켄팅, 여과 및 원심분리로부터 선택되는 하나 이상의 기법을 사용하여 상기 과립을 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가의 추가적인 가소제 바니쉬의 추가적인 부분으로부터 분리하는 하나 이상의 추가적인 단계를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 각각의 단계에서, 사용되는 추가적

인 가소제는 상기 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트에 존재하는 가소제와 동일하거나 상이할 수 있다.

- [0019] 따라서, 본원에 사용된, 용어 "바니쉬"는, 과립을 가소제의 사용에 의해 경질 폴리(비닐 부티르알) 과립이 풍부화될 때의 생성되는 연결 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제를 설명하는 데 사용된다.
- [0020] 놀랍게도, 본 발명자들은 가소제, 예컨대 전형적으로 PVB를 가소화하는 데 사용되는 가소제가 연결 폴리(비닐 부티르알)의 부분을 과립화된 폴리(비닐 부티르알) 혼합물로부터 선택적으로 세척해 내어 폴리(비닐 부티르알) 중간층을 제조하는 데 사용될 수 있는 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립 및 바니쉬가 수득됨을 발견하였다.
- [0021] 한 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 연결 폴리(비닐 부티르알)은 약 8% 내지 약 12%의 잔류 하이드록실 함량을 가질 수 있다. 또다른 양상에서, 경질 폴리(비닐 부티르알)은 약 15% 내지 약 25%의 잔류 하이드록실 함량을 가질 수 있다.
- [0022] 추가 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트는 가소제로서 존재하는 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)를 포함할 수 있다.
- [0023] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트는 다이헥실아디페이트 또는 비스(2-에틸헥실)아디페이트 또는 또다른 필요 물질(convenient substance), 예컨대 가소제로서 존재하는 Benzoflex 9-88 벤조에이트 에스터를 추가로 포함할 수 있다.
- [0024] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 추가적인 가소제는 다염기산(polybasic acid)의 에스터 및 다가(polyhydric) 알코올의 에스터 중 하나 이상으로부터 선택된다. 추가 양상에서, 추가적인 가소제는 하기 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다: 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 테트라에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸부티레이트), 트라이에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 다이헥실 아디페이트, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 비스(2-에톡시에틸)아디페이트, 다이옥틸 아디페이트, 헥실 사이클로헥실아디페이트, 다이이소논일 아디페이트, 헵틸논일 아디페이트, 다이부틸 세바케이트, 중합체성 아디페이트, 대두 오일 및 에폭시화된 대두 오일.
- [0025] 한 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)는 연결 폴리(비닐 부티르알)에 약 60 phr 내지 약 100 phr의 양으로 존재한다. 또다른 양상에서, 단계 b에서 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가되는 추가적인 가소제는 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)를 포함한다.
- [0026] 추가 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 연결 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량과 경질 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량 사이의 차이는 적어도 4.0 중량%이다.
- [0027] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트에 함유된 경질 폴리(비닐 부티르알)은 약 30 phr 내지 약 45 phr 가소제를 포함한다.
- [0028] 한 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 연결 폴리(비닐 부티르알)은, 연결 폴리(비닐 부티르알)을 단리하기 위한 퇴적(sedimentation), 여과, 원심분리, 증발 및 침전 중 하나 이상에 대한 단계 b로부터 생성된 연결 폴리(비닐 부티르알)의 추가적인 가소제의 혼합물로부터 단리될 수 있다. 또다른 양상에서, 본 발명은 단리된 연결 폴리(비닐 부티르알)을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트, 및 상기 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리에 관한 것이다.
- [0029] 추가 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 수득되는 연결 폴리(비닐 부티르알) 및 가소제의 바니쉬가, 임의적으로 물의 제거에 의해, 가소제로부터 연결 폴리(비닐 부티르알)을 먼저 단리함 없이 바로 사용되어 바니쉬를 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트 또는 중간층이 제조될 수 있다.
- [0030] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 회수된 분리된 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트에 관한 것이다. 또다른 양상에서, 본 발명은 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리에 관한 것이다.
- [0031] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 상기 방법은 연결 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬를 퇴적, 여과, 원심분리, 증발 및 침전 중 하나 이상에 적용하여 연결 폴리(비닐 부티르알)을 단리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0032] 추가 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 상기 방법은 연결 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬

를 폴리(비닐 부티르알) 조성물에 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [0033] 추가 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 상기 방법은 폴리(비닐 부티르알) 조성물을 시트로 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0034] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 상기 방법은 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬를 미백제를 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 조성물에 첨가하여 반투명 중간층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0035] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 상기 방법은 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬를 투명한 폴리(비닐 부티르알) 제형에 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0036] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 본 발명은 임의의 상기 양상에 따른 단리된 연질 폴리(비닐 부티르알)을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트에 관한 것이고, 또다른 양상에서, 본 발명은 임의의 상기 양상에 따른 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리에 관한 것이다.
- [0037] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 본 발명은 임의의 상기 양상의 분리된 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부화된 과립을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트에 관한 것일 수 있다.
- [0038] 또다른 양상에서, 임의의 상기 양상에 따라, 본 발명은 임의의 상기 양상의 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리에 관한 것일 수 있다.
- [0039] 용어 "경질 폴리(비닐 부티르알)"은, 본원에 추가 기재된 바와 같이 전형적으로 다층 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트의 스킨 또는 경질 층을 형성하는, "연질 폴리(비닐 부티르알)"보다 현저하게 더 경질인, 폴리(비닐 부티르알) 수지, 또는 폴리(비닐 부티르알) 수지의 블렌드를 지칭한다.
- [0040] 용어 "연질 폴리(비닐 부티르알)"은, 본원에 추가 기재된 바와 같이 전형적으로 다층 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트의 코어 또는 연질 층을 형성하는 "경질 폴리(비닐 부티르알)"보다 현저하게 더 연질인 폴리(비닐 부티르알) 수지, 또는 폴리(비닐 부티르알) 수지의 블렌드를 지칭한다. 연질 또는 코어 폴리(비닐 부티르알) 층은 전형적으로 2개의 경질 또는 스킨 폴리(비닐 부티르알) 층 사이에 개재되어 다층 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트를 형성한다.
- [0041] 일반적으로, 본원에 사용된 용어 "가소제"는 본원에 추가 기재된 바와 같이 더 낮은 가소제 함량으로 중합체, 구체적으로는 폴리(비닐 부티르알)을 가소화시켜 이를 연질화시키는 분자 또는 분자의 블렌드를 지칭한다. 또한, 추가적인 가소제로서 본 발명에 따라 유용한 가소제는, 가소제에 대한 코어 층의 더 큰 친화도 또는 호환성에 기인하여, 더 많은 양의 추가적인 가소제로서 존재할 때의 연질 폴리(비닐 부티르알)을 선택적으로 세척하거나 부분적으로 용해시킴으로써 과립화된 폴리(비닐 부티르알) 혼합물로부터 연질 폴리(비닐 부티르알)을 제거하는 것을 돕고, 이는 이의 더 낮은 잔류 하이드록실 함량에 의해 부분적으로 입증되는 바와 같다.
- [0042] 일부 양태에서, 추가적인 가소제는 20개 미만, 15개 미만, 12개 미만, 또는 10개 미만의 탄소 원자의 탄화수소 부분을 갖는다. 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 추가적인 가소제는 다른 것들 중에서도 다염기산의 에스터 및 다가 알코올의 에스터를 포함한다. 적합한 가소제는, 예컨대, 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)("3-GEH"), 테트라에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸부티레이트), 트라이에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 다이헥실 아디페이트, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 다이옥틸 아디페이트, 헥실 사이클로헥실아디페이트, 다이이소논일 아디페이트, 헵틸논일 아디페이트, 다이부틸 세바케이트, 중합체성 아디페이트, 대두 오일, 및 에폭시화된 대두 오일, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직한 가소제는 3-GEH이다. 추가적으로, 고온에서 호환성이 있는 가소제가 중간층의 유동을 추가로 증가시키는 데 바람직할 수 있다.
- [0043] 본원에 사용된 용어 "폴리(비닐 부티르알) 다층 시트"는 폴리(비닐 부티르알) 수지의 상이한 층, 전형적으로 연질 또는 코어 층, 및 코어 층의 각각의 면 상의 경질 또는 스킨 층으로 구성된 시트를 지칭한다. 따라서, 본 발명의 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트는 1개 이상의 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 1개 이상의 경질 폴리(비닐 부티르알)을 포함한다.
- [0044] 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트가 분쇄되어 과립화된 폴리(비닐 부티르알) 혼합물이 수득됨을 언급할 때, 이는 임의의 적합한 수단, 예컨대 분쇄기에 의해, 크기가 감소되어 과립, 칩 또는 플레이크 등이 수득됨을 의미하고, 이들 모두는 본 발명에 따른 과립으로 간주될 수 있다. 이러한 과립화 단계에서, 과립화는 임의의 적합한 장치(이는, 예컨대 시판되는 과립화 장치, 예컨대 Granutec 과립화 장치(East Douglas, Mass., USA)일 수 있음)를

사용하여 수행될 수 있다. 스크랩이 과립화되어 입자 크기가 감소한다. 스크랩의 과립화는 2.6 cm 미만, 또는 0.1 내지 1.0 cm, 또는 0.4 내지 0.8 cm의 장(long) 치수를 갖는 개별 과립을 야기할 수 있다. 2.6 cm 초과 크기의 과립이 사용될 수 있지만, 일반적으로는, 시트를 더 작은 크기로 과립화하는 것이 바람직한데, 이는 더 큰 전체 과립 표면적을 야기한다. 과립화의 임의의 지점에서, 과립화된 플레이크가 걸러져 폴리(비닐 부티르알)로부터 자유화된 오염물질이 제거될 수 있다.

- [0045] 추가적인 가소제가 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가됨을 언급될 때, 이는 상기 단계에서 첨가되는 가소제가 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트에 함유된 가소제 이외에 추가적인 것임을 의미한다. 실제로, 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 경질 폴리(비닐 부티르알) 둘 다는 이미 가소제를 함유할 것이다. 추가적인 가소제는 연질 폴리(비닐 부티르알) 및/또는 경질 폴리(비닐 부티르알)에 존재하는 가소제와 동일할 수 있거나, 연질 폴리(비닐 부티르알) 및/또는 경질 폴리(비닐 부티르알)에 존재하는 가소제와 상이할 수 있다. 첨가되는 추가적인 가소제의 양은 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부를 제거 또는 세척하여 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 가소제 바니쉬가 수득되는 것을 보조하기에 충분하다.
- [0046] 연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부가 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 제거됨을 언급할 때, 이는 연질 폴리(비닐 부티르알)의 부분이 과립으로부터 세척 또는 용해됨을 의미한다. 이어서, 과립은 본원에 추가 기재된 바와 같이 하기 기법 중 하나 이상에 따라 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제로부터 분리될 수 있다: 디켄팅, 여과, 또는 원심분리. 다르게는, 바니쉬가 폴리(비닐 부티르알) 층 또는 시트를 형성하는 데 바로 사용될 수 있거나, 임의적으로 추가적인 가소제 및/또는 물의 부분이 바니쉬로부터 폴리(비닐 부티르알) 시트 또는 층을 형성하기 전에 바니쉬로부터 분리될 수 있다.
- [0047] 과립이 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부함으로 언급될 때, 이는 과립 내의 경질 폴리(비닐 부티르알)의 상대적 양이, 연질 폴리(비닐 부티르알)의 부분이 과립으로부터 세척되기 전보다 더 많음을 의미한다.
- [0048] 한 양상에서, 연질 또는 코어 폴리(비닐 부티르알), 또는 연질 폴리(비닐 부티르알)의 블렌드는 본원에 추가 기재된 바와 같이 약 5% 내지 약 15%의 잔류 하이드록실 함량을 가질 수 있다. 다르게는, 코어 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량은 약 7% 내지 약 13%, 또는 8% 내지 12%, 또는 본원에 추가 기재된 바와 같을 수 있다.
- [0049] 한 양상에서, 연질 또는 코어 폴리(비닐 부티르알), 또는 연질 폴리(비닐 부티르알)의 블렌드는 본원에 추가 기재된 바와 같이 약 0% 내지 약 18%의 잔류 아세테이트 함량을 가질 수 있다. 다르게는, 잔류 아세테이트 함량은 10% 미만, 또는 5% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만, 또는 본원에 추가 기재된 바와 같을 수 있다.
- [0050] 연질 또는 코어 폴리(비닐 부티르알), 또는 연질 폴리(비닐 부티르알)의 블렌드 중 가소제의 양은 약 50 phr 내지 약 150 phr, 또는 55 phr 내지 120 phr, 또는 60 내지 100 phr일 수 있다.
- [0051] 또다른 양상에서, 경질 폴리(비닐 부티르알) 또는 경질 폴리(비닐 부티르알)의 블렌드는 본원에 추가 기재된 바와 같이 약 12% 내지 약 28%의 잔류 하이드록실 함량을 가질 수 있다. 다르게는, 경질 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량은 약 15% 내지 약 25%, 또는 18% 내지 20%, 또는 본원에 추가 기재된 바와 같을 수 있다.
- [0052] 또다른 양상에서, 경질 폴리(비닐 부티르알) 또는 경질 폴리(비닐 부티르알)의 블렌드는 본원에 추가 기재된 바와 같이 약 0% 내지 약 18%의 잔류 하이드록실 함량을 가질 수 있다. 다르게는, 경질 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 아세테이트 함량은 10% 미만, 또는 5% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만, 또는 본원에 추가 기재된 바와 같을 수 있다.
- [0053] 다른 양상에서, 코어 층의 잔류 하이드록실 함량은 스킨 층 내의 수지의 잔류 하이드록실 함량 초과이거나 미만일 수 있다. 다양한 양태에서, 코어 수지, 또는 스킨 수지 또는 상기 수지 둘 다는 폴리비닐 에스터, 예컨대 아세테이트로서 계산되는 30 중량% 미만의 잔류 에스터 기, 25 중량% 미만의 잔류 에스터 기, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 13 중량% 미만, 10 중량% 미만, 7 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 잔류 에스터 기를 포함할 수 있고, 나머지는 아세탈, 예컨대 부티르알데히드 아세탈이지만, 임의적으로 다른 아세탈 기, 예컨대 이소부티르알데히드 아세탈 기, 2-에틸 헥산알 아세탈 기, 또는 부티르알데히드 아세탈, 이소부티르알데히드 아세탈 및 2-에틸 헥산알 아세탈 기 중 임의의 2개의 혼합물, 또는 본원에 논의된 바와 같다.
- [0054] 한 양태에서, 다층화된 중간층은 하기를 포함할 수 있다: 약 140,000 달톤(Dalton) 미만의 분자량을 갖는 가소화된 폴리(비닐 부티르알)를 포함하는 제1 스킨 중합체 층; 약 140,000 달톤 초과 분자량을 갖는 가소화된 폴리(비닐 부티르알)를 포함하는 제2 코어 중합체 층; 및 약 140,000 달톤 미만의 분자량을 갖는 가소화된 폴리(비닐 부티르알)를 포함하는 제3 스킨 중합체 층. 제2 중합체 층은 제1 중합체 층과 제3 중합체 층 사이에 위치

하여, 2개의 스킨 층 및 중심 코어 층이 생성된다.

- [0055] 본 발명의 중간층의 다양한 양태에서, 중간층은 약 30 내지 약 60 phr의 전체 가소제를 포함할 수 있다. 전체 가소제 함량은 상기 제시된 바와 같지만, 스킨 층(들) 또는 코어 층(들)에서 가소제 함량은 전체 가소제 함량과 상이할 수 있다. 또한, 스킨 층(들) 및 코어 층(들)은, 평형 상태에서 각각의 개별 층의 가소제 함량이 적어도 부분적으로 이의 개별 잔류 하이드록실 함량에 의해 측정되므로, 상이한 가소제 함량을 가질 수 있다. 예컨대, 스킨 층의 두께의 합이 코어 층의 두께의 합과 동일할 때, 약 54.3 phr의 중간층을 위한 전체 가소제의 양에 대해, 평형에서, 중간층은 2개의 스킨 층(각각 38 phr의 가소제를 가짐) 및 코어 층(75 phr의 가소제를 가짐)을 포함할 수 있다. 더 두껍거나 더 얇은 스킨 층의 경우, 중간층을 위한 전체 가소제의 양은 상응하게 변할 수 있다.
- [0056] 다른 양상에서, 경질 또는 스킨 폴리(비닐 부티르알) 또는 연질 폴리(비닐 부티르알)의 블렌드 중 가소제의 양은 약 20 phr 내지 약 60 phr, 또는 25 phr 내지 50 phr, 또는 30 내지 45 phr일 수 있다.
- [0057] 연질 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량과 경질 폴리(비닐 부티르알)의 잔류 하이드록실 함량 사이의 차이는 적어도 6%, 또는 적어도 5%, 또는 적어도 4%, 또는 4% 내지 8%, 또는 5% 내지 10%, 또는 본원에 추가 기재된 바와 같다.
- [0058] 따라서, 다양한 양태에서, 스킨 층(들) 및 코어 층(들)을 위한 폴리(비닐 부티르알) 수지의 잔류 하이드록실 함량은 상이할 수 있다. 코어 층(들)을 위한 수지는 약 9 내지 약 18 중량%의 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기, 약 9 내지 약 16 중량%의 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기, 또는 약 9 내지 약 14 중량%의 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기를 포함할 수 있다. 스킨 층(들)을 위한 수지는, 예컨대 약 13 내지 약 35 중량%의 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기, 약 13 내지 약 30 중량%의 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기, 또는 약 15 내지 약 22 중량%의 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기; 및 특정 양태의 경우, 약 17.25 내지 약 22.25 중량%의 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기, 또는 본원에 기재된 바와 같은 PVOH로서 계산되는 잔류 하이드록실 기를 포함할 수 있다. 코어 층(들) 또는 스킨 층(들), 또는 스킨 층(들) 및 코어 층(들)을 위한 수지는 또한 폴리비닐 에스터, 예컨대 아세테이트로서 계산되는 20 중량% 미만의 잔류 에스터 기, 15 중량% 미만, 13 중량% 미만, 11 중량% 미만, 9 중량% 미만, 7 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 잔류 에스터 기를 포함할 수 있고, 나머지는 아세탈, 바람직하게는 부티르알데히드 아세탈이지만, 임의적으로 소량의 다른 아세탈 기, 예컨대 2-에틸 헥산알 기를 포함한다(예컨대, US 5,137,954 참고, 이의 전체 개시는 본원에 참조로 혼입됨).
- [0059] 한 양상에서, 본원에 기재된 연질 폴리(비닐 부티르알), 경질 폴리(비닐 부티르알), 및/또는 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트, 또는 임의의 다른 폴리(비닐 부티르알)은 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 2-에틸헥실 벤조에이트, 다이에틸렌 글리콜 벤조에이트, 부톡시에틸 벤조에이트, 부톡시에톡시에틸 벤조에이트, 부톡시에톡시에틸 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), 다이-(부톡시에틸) 테레프탈레이트, 다이-(부톡시에톡시에틸) 테레프탈레이트, 비스(2-에톡시에틸)아디페이트, 및 본원에 추가 기재된 것 중 하나 이상으로부터 선택되는 가소제를 포함할 수 있다.
- [0060] 다양한 양상에서, 첨가되는 추가적인 가소제는 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 2-에틸헥실 벤조에이트, 다이에틸렌 글리콜 벤조에이트, 부톡시에틸 벤조에이트, 부톡시에톡시에틸 벤조에이트, 부톡시에톡시에톡시에틸 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), 다이-(부톡시에틸) 테레프탈레이트, 다이-(부톡시에톡시에틸) 테레프탈레이트, 및 본원에 추가 기재된 것 중 하나 이상을 포함할 수 있고, 바로 위에 기재된 폴리(비닐 부티르알)에서의 가소제와 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 연질 폴리(비닐 부티르알)에서 추가적인 가소제 또는 가소제로서 적합한 가소제는 본

원에 기재되어 있다.

- [0061] 언급한 바와 같이, 본 발명의 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트는 전형적으로 경질 폴리(비닐 부티르알) 층 및 연질 폴리(비닐 부티르알) 층을 포함한다. 언급한 바와 같이, 코어 층은 전형적으로 경질 폴리(비닐 부티르알) 스킨 층들 사이에 개재된 연질 폴리(비닐 부티르알)을 포함하여 본 발명의 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트를 형성한다.
- [0062] 한 양상에서, 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가되는 추가적인 가소제의 양은 연질 폴리(비닐 부티르알)의 부분을 세척, 추출, 또는 선택적으로 용해시키기에 충분하다.
- [0063] 또다른 양상에서, 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가되는 추가적인 가소제의 양은 혼합물의 경질 폴리(비닐 부티르알) 과립을 현탁시켜, 경질 폴리(비닐 부티르알) 현탁액을 형성하기에 충분하다.
- [0064] 또다른 양상에서, 추가적인 가소제는 폴리(비닐 부티르알) 과립에 연속식 공정으로 첨가되어, 예컨대 역행 공정(countercurrent process)을 형성하여 연질 폴리(비닐 부티르알)의 적어도 일부를 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 제거하여, 과립을 경질 폴리(비닐 부티르알)이 풍부하게 한다. 이어서, 과립은 생성된 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 바니쉬 혼합물로부터 분리될 수 있거나, 바니쉬는 추가적인 가소제를 연질 폴리(비닐 부티르알)로부터 분리함 없이, 또는 추가적인 가소제를 연질 폴리(비닐 부티르알)로부터 단지 부분적으로만 분리하여, 또는 혼합물로부터 단지 물만 분리하여 사용될 수 있다.
- [0065] 본 발명의 추가 양상에서, 상기 방법은 물리적으로 분리하는 단계 후에 생성된 연질 폴리(비닐 부티르알) 및 추가적인 가소제의 혼합물로부터 연질 폴리(비닐 부티르알)을 퇴적, 여과, 원심분리, 증발 및 침전 중 하나 이상에 적용하여 연질 폴리(비닐 부티르알)을 단리하는 추가 단계를 포함할 수 있다.
- [0066] 추가 양상에서, 본 발명은 단리된 경질 폴리(비닐 부티르알)을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트, 및 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리에 관한 것이다.
- [0067] 추가 양상에서, 본 발명은, 연질 폴리(비닐 부티르알)이 가소제로부터 먼저 단리되거나 단리되지 않는, 연질 폴리(비닐 부티르알)을 포함하는 폴리(비닐 부티르알) 시트, 및 폴리(비닐 부티르알) 시트를 포함하는 라미네이팅된 유리에 관한 것이다.
- [0068] 경질 폴리(비닐 부티르알)이 디켄팅 또는 퇴적에 의해 폴리(비닐 부티르알) 혼합물로부터 분리됨이 언급될 때, 이는, 예컨대 고체가 용기의 바닥에 퇴적되게 함, 및 과립으로부터 추가적인 가소제의 벌크(bulk)를 제거함에 의해, 액체가 경질 폴리(비닐 부티르알) 고체로부터 분리됨을 의미한다.
- [0069] 경질 폴리(비닐 부티르알)이 여과에 의해 분리됨이 언급될 때, 이는 과립의 경질 폴리(비닐 부티르알) 고체가 가소제로부터 여과됨을 의미한다.
- [0070] 경질 폴리(비닐 부티르알)이 원심분리에 의해 혼합물로부터 분리됨이 언급될 때, 이는 고체가 원심분리를 사용하여 액체로부터 분리됨을 의미한다.
- [0071] 또한, 본 발명은 하기 설명에 따라 추가로 이해될 수 있다.
- [0072] 따라서, 한 양상에서, 본 발명의 다층화된 폴리(비닐 부티르알) 시트는 하나 이상의 경질 스킨 층 및 연질 코어 층(들)을 포함하는 중간층을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 상기 다층화된 중간층 시트는 하기를 포함할 수 있다: 경질 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 수지를 포함하는 제1 중합체 층(스킨 층); 연질 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 수지를 포함하는 제2 중합체 층(코어 층), 또는 동일하거나 상이한 잔류 하이드록실 함량을 갖는 이의 블렌드; 및 임의적으로 경질 가소화된 폴리(비닐 부티르알) 수지를 포함하는 제3 중합체 층(스킨 층). 제2 또는 코어 중합체 층은 제1 중합체 층에 인접하여 위치한다. 3개 이상의 층이 존재하는 경우, 제2 중합체 층은 제1 중합체 층과 제3 중합체 층 사이에 위치하여 2개의 스킨 층 및 중심 코어 층이 생성될 수 있다.
- [0073] 일부 양태에서, 제2 또는 코어 폴리(비닐 부티르알) 수지는 약 2 중량% 내지 약 45 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0074] 가소제는 그 자체를 중합체의 쇠 사이에 내장(embedding)하고, 상기 중합체의 쇠를 이격하여("자유 체적"을 증가시켜) 중합체 수지의 유리 전이 온도(T_g)를 (전형적으로는 0.5 내지 4°C/phr까지) 현저히 낮추고, 물질이 더 연질이 되게 함으로써 작용한다. 이와 관련하여, 중간층에서 가소제의 양은 유리 전이 온도(T_g)에 영향을 주도록 조정될 수 있다. 유리 전이 온도(T_g)는 중간층이 유리질 상태에서 고무질 상태로 전이됨을 나타내는 온도이다.

일반적으로, 더 많은 양의 가소제 로딩은 더 낮은 T_g 를 야기할 것이다. 통상적인 중간층은 일반적으로 약 0°C(음향(소음 감소) 중간층의 경우) 내지 약 45°C(허리케인 및 항공기 중간층 적용례의 경우)의 범위 내의 T_g 를 갖는다.

[0075] 중간층의 유리 전이 온도는 또한 중간층의 경도와 관련된다(유리 전이 온도가 높을수록 중간층이 더 경질임). 일반적으로, 30°C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 중간층이 전면 유리 강도 및 비틀림 강성도(torsional rigidity)를 증가시킨다. 반면, 연질 중간층(일반적으로 약 30°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중간층을 특징으로 함)은 음향 소거 효과(즉 음향적 특징)에 기여한다. 다층화된 본 발명의 중간층은 스킨 층이 오토클레이브 온도에서 증가된 유통을 갖도록, 더 연질의 코어 층으로 라미네이팅된 더 단단하거나 더 경질인 스킨 층을 이용함으로써(예컨대 경질//연질//경질), 상기 2개의 유리한 특성(즉 강도 및 음향)을 조합한다. 다양한 양태에서, 다층화된 중간층은 일반적으로 약 30°C 내지 약 55°C의 유리 전이 온도를 갖는 스킨 층 및 약 0°C 내지 약 10°C의 유리 전이 온도를 갖는 코어 층(들)을 포함한다.

[0076] 일부 양태에서, 본원에 사용되는 가소제 다이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이벤조에이트, 이소데실 벤조에이트, 2-에틸헥실 벤조에이트, 다이에틸렌 글리콜 벤조에이트, 부톡시에틸 벤조에이트, 부톡시에톡시에틸 벤조에이트, 부톡시에톡시에톡시에틸 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), 다이-(부톡시에틸) 테레프탈레이트, 다이-(부톡시에톡시에틸) 테레프탈레이트, 및 이들의 혼합물, 또는 본원에 기재된 것으로부터 선택될 수 있다. 일부 양태에서, 가소제는 2개 이상의 가소제의 혼합물일 수 있다. 일부 양태에서, 중간층은 적어도 1.460의 굴절률을 갖는 제2 고굴절률 가소제를 추가로 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 중간층은 약 1.450 미만의 굴절률을 갖는 가소제를 추가로 포함할 수 있다.

[0077] 일부 양태에서, %헤이즈는 0.5% 미만일 수 있다(2°의 관찰자 각도에서, 광원 C(Illuminant C)를 사용하여 ASTM D1003-61 (재승인된 1977)-절차 A(ASTM D1003-61 (Re-approved 1977)-Procedure A)를 사용하여 측정됨).

[0078] 일부 양태에서, 제3 또는 경질 폴리(비닐 부티르알 수지)의 잔류 하이드록실 함량은 전형적으로 제1 경질 폴리(비닐 부티르알 수지)의 잔류 하이드록실 함량과 동일하고, 전형적으로 제2 또는 코어 폴리(비닐 부티르알 수지)와는 상이하다. 일부 양태에서, 코어 잔류 하이드록실 함량과 스킨 잔류 하이드록실 함량 사이의 차이는 적어도 4.0 중량%, 또는 적어도 6.0 중량%이다.

[0079] 일부 양태에서, 제2 폴리(비닐 부티르알) 수지는 약 2 중량% 내지 약 45 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 존재한다.

[0080] 일부 양태에서, 중합체 중간층은 적어도 2개의 상이한 유리 전이 온도(T_g)를 갖고, 상기 적어도 2개의 상이한 유리 전이 온도(T_g) 사이의 차이는 적어도 5°C이다.

[0081] 일부 양태에서, 제3, 또는 스킨, 폴리(비닐 부티르알 수지)의 잔류 하이드록실 함량은 제1, 또는 코어, 폴리(비닐 부티르알) 수지의 잔류 하이드록실 함량과 동일하다.

[0082] 또한, 다층 패널이 개시된다. 다층 패널은 1개 이상의 강성 기관, 및 본원에 개시된 중합체 중간층 또는 다층 중합체 중간층을 포함한다. 상기 패널은 향상된 광학적 특성을 갖는다.

[0083] 본 발명의 한 양상에서, 단일 가소제, 예컨대 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 또는 이와 다이헥실아디페이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0084] 따라서, 본 발명은 추출용매(extractant)로서 가소제를 사용하여, 상기 가소제 중 PVB 성분의 용해도 차이의 유리함을 취함으로써, 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 연질 폴리(비닐 부티르알)을 우선적으로 제거, 세척 또는 부분적으로 용해시키는 방법에 관한 것이다. 이는 종래의 용매의 사용과는 차별화된다. 따라서, 본 발명은, 임의적으로 가소제로부터 연질 폴리(비닐 부티르알) 수지를 먼저 단리함 없이, 제조 공정으로의 재도입을 위한 원료 물질을 회수하는 방법을 제공한다.

[0085] 가소제 중 상이한 조성물의 PVB 수지의 구름점의 차이(구체적으로, 잔류 %PVOH에 의해 측정됨)에 기인하여, 상기 기법은 상이한 PVB 성분의 효과적인 분리를 위한 핵심 매개변수로서 온도를 사용하게 한다. 이와 관련하여,

추가적인 가소제가 적어도 25℃, 또는 적어도 30℃, 또는 약 25℃ 내지 약 90℃, 또는 30℃ 내지 약 60℃, 또는 본원에 개시된 온도에서 폴리(비닐 부티르알) 과립에 첨가될 수 있다.

- [0086] 또한, 본 발명은 가소제 추출물로부터 추출된 PVB 수지를 제거하여 재활용 작업에서 가소제의 반복 사용을 가능하게 하는 방법을 설명한다.
- [0087] 따라서, 본 발명은 가소제로부터 추출된 폴리(비닐 부티르알)을 제거하여 추출에서 용매의 반복 사용을 가능하게 하는 방법을 설명한다. 본 발명에서, 재사용하기에 허용가능한 순도를 갖는 다층 폴리(비닐 부티르알) 시트로부터 단리된 폴리(비닐 부티르알) 화합물은 분별, 추출 또는 선택적 용해로서 기재되는 단계를 포함하는 공정의 결과이다. 이러한 맥락에서, 추출 또는 선택적 용해는 연결 폴리(비닐 부티르알)이 폴리(비닐 부티르알) 과립으로부터 제거 또는 세척되는 한편, 경질 폴리(비닐 부티르알) 수지는 주로 용매 중 고체로서 폴리(비닐 부티르알) 과립에, 가능하게는 팽윤된 상태로 잔류한다.
- [0088] 폴리(비닐 부티르알) 화합물은, 각각의 층이 폴리(비닐 부티르알), 및 폴리(비닐 부티르알)의 조성과는 상이한 조성, 즉 상이한 잔류 하이드록실 또는 잔류 아세테이트 함량, 및 가소제 함량을 갖는 가소제로 구성되는, 다층 폴리(비닐 부티르알) 시트의 성분이다. 주로, 폴리(비닐 부티르알)의 양에 상대적인 가소제의 양은 상이하다. 다층 시트 과립으로부터 폴리(비닐 부티르알) 화합물의 상당한 추출은 오프 등급(off grade)를 더 작은 플레이크로, 일반적으로 3 내지 30 mm의 범위의 크기로 분쇄한 후 수득된다.
- [0089] 분리의 정도는 적용되는 가소제에 의존하는데, 예컨대 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)를 사용하여 폴리(비닐 부티르알) 다층 시트로부터 코어 층 PVB의 추출을, 25 내지 50%의 코어 층 PVB가 단일 분별 단계에서 제거되는 정도까지 진행한다. 추출을 반복하는 것은 상이한 폴리(비닐 부티르알) 화합물들 사이의 분리의 정도를 증가시킬 수 있다. 전형적으로, 추출은 다층 시트 또는 이의 부분을 25 내지 100℃의 온도에서, 1개의 추출 사이클에 대해 5분 내지 수일의 추출 시간에 의해, 특정 용매에 노출시킬 때 수득된다.
- [0090] 통상적인 다층 중간층, 예컨대 3-층 음향 중간층은 전형적으로 낮은 잔류 하이드록실 함량을 갖는 단일 폴리(비닐 부티르알)("PVB") 수지 및 다량의 통상적인 가소제로 이루어진 연결 코어 층, 및 현저하게 더 많은 잔류 하이드록실 함량을 갖는 2개의 경질 스킨 층을 함유한다(예컨대 US 5,340,654, US 5,190,826, 및 US 7,510,771 참조). 따라서, 단리된 연결 폴리(비닐 부티르알)은 재활용되어 3-층 음향 중간층의 코어 층을 형성할 수 있거나, 연결 폴리(비닐 부티르알) 및 가소제 바니쉬는 상기 2개를 먼저 분리함 없이 연결 폴리(비닐 부티르알) 층을 직접 형성하는 데 사용될 수 있다. PVB 코어 수지 중 잔류 하이드록실 함량 및 가소제의 양은 다층 유리 패널, 예컨대 이동수단 및 건물에 설치된 전면 유리 및 창문에 대한 주위 조건하에 최적의 방음 특성을 제공하도록 최적화된다.
- [0091] 본원에 사용된 용어 "중합체 중간층 시트", "중간층" 및 "중합체 용융 시트"는 일반적으로 단일-층 시트 또는 다층화된 중간층을 지칭할 수 있다. "단일-층 시트"는 명칭이 함축하는 바와 같이 1개의 층으로서 압출된 단일 중합체 층이다. 반면, 다층화된 중간층 시트는 개별적으로 압출된 층, 공-압출된(co-extruded) 층, 또는 개별적으로 및 공-압출된 층의 임의의 조합을 비롯한 다층을 포함할 수 있다. 따라서, 다층화된 중간층 시트는 예컨대 하기를 포함할 수 있다: 함께 조합된 2개 이상의 단일-층 시트("복수-층 시트"); 함께 공-압출된 2개 이상의 층("공-압출된 시트"); 함께 조합된 2개 이상의 공-압출된 시트; 1개 이상의 단일-층 시트 및 1개 이상의 공-압출된 시트의 조합; 단일-층 시트 및 복수-층 시트의 조합; 및 1개 이상의 복수-층 시트 및 1개 이상의 공-압출된 시트의 조합. 본 발명의 다양한 양태, 다층화된 중간층 시트는, 각각의 층이 중합체 수지를 포함하는, 서로 직접 접촉하도록 위치된 적어도 2개의 중합체 층(예컨대 단일 층 또는 공-압출된 및/또는 함께 라미네이팅된 다층)을 포함한다(하기 보다 충분히 설명됨). 3개 이상의 층을 포함하는 다층 중간층에 대해 본원에 사용된 바와 같이, "스킨 층"은 일반적으로 중간층의 외부 층을 지칭하고, "코어 층"은 일반적으로 내부 층(들)을 지칭한다. 따라서, 하나의 예시적인 양태는 하기와 같을 것이다: 스킨 층//코어 층//스킨 층.
- [0092] PVB 수지는 폴리비닐 알코올("PVOH")을 산 촉매, 분리, 안정화, 및 수지의 건조의 존재하에 부티르알데히드와 반응시킴에 의한 공지된 아세탈화에 의해 제조된다. 이러한 아세탈화 과정은, 예컨대 US 2,282,057 및 US 2,282,026, 및 문헌[Vinyl Acetal Polymers, in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, Volume 8, pages 381-399, by B.E. Wade (2003)]에 개시되어 있고, 이의 전체 개시는 본원에 참조로 혼입된다. 수지는 다양한 형태, 예컨대 Solutia Inc.(Eastman Chemical Company의 전액 출자 회사)로부터의 Butvar® 수지로 시판된다.
- [0093] 본원에 사용된, PVB 중 잔류 하이드록실 함량(중량을 기준으로 %비닐 알코올 또는 %PVOH로서 계산된)은 가공이

완료된 후 중합체 쇠에 잔류하는 하이드록실 기의 양을 지칭한다. 예컨대, PVB는 폴리(비닐 아세테이트)를 폴리(비닐 알코올)(PVOH)로 가수분해한 후, PVOH와 부티르알데히드를 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 폴리(비닐 아세테이트)를 가수분해하는 과정에서, 전형적으로, 모든 아세테이트 측기가 하이드록실 기로 전환되지는 않는다. 또한, 전형적으로, 부티르알데히드에 의한 반응은 모든 하이드록실 기가 아세탈 기로 전환되는 것을 야기하지는 않을 것이다. 결과적으로, 임의의 완성된 PVB 수지에, 전형적으로, (비닐 아세테이트 기로서) 잔류 아세테이트 기 및 (비닐 하이드록실 기로서) 잔류 하이드록실 기가 중합체 쇠에 측기로서 존재할 것이다. 본원에 사용된, 잔류 하이드록실 함량 및 잔류 아세테이트 함량은 ASTM D1396을 기반으로 중량%로 측정된다.

[0094] 전형적으로, 본 발명의 PVB 수지는 낮은 각도의 레이저 광 산란을 사용하여 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정 시 50,000 달턴 초과, 또는 500,000 달턴 미만, 또는 약 50,000 내지 약 500,000 달턴, 또는 약 70,000 내지 약 500,000 달턴, 또는 약 100,000 내지 약 425,000 달턴의 분자량을 갖는다. 본원에 사용된, 용어 "분자량"은 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0095] 다양한 주착 조절제("ACA")가 본 발명의 중간층에서 유리에 대한 중간층 시트의 부착을 조절하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 중간층의 다양한 양태에서, 중간층은 100 부의 수지당 약 0.003 내지 약 0.15 부의 ACA; 100 부의 수지당 약 0.01 내지 약 0.10 부의 ACA; 및 100 부의 수지당 약 0.01 내지 약 0.04 부의 ACA를 포함할 수 있다. 이러한 ACA는 비제한적으로 US 5,728,472(이의 전체 개시는 본원에 참조로 혼입됨), 잔류 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 마그네슘 비스(2-에틸 부티레이트), 및/또는 마그네슘 비스(2-에틸 헥사노에이트)에 개시된 ACA를 포함한다.

[0096] 다른 첨가제가 중간층에 혼입되어 최종 제품에서 이의 성능을 강화시키고 중간층에 특정한 추가 특성을 부여할 수 있다. 이러한 첨가제는 당업자에게 공지된 다른 첨가제들 중에서도 비제한적으로, 염료, 안료, 안정화제(예컨대 자외선 안정화제), 항산화제, 차단방지제(anti-blocking agent), 난연제, 적외선 흡수제 또는 차단제(예컨대 인듐 주석 옥사이드, 안티몬 주석 옥사이드, 란타넘 헥사보라이드(LaB₆) 및 세슘 텅스텐 옥사이드), 가공 보조제, 유동 강화 첨가제, 윤활제, 충격 개질제, 조핵제, 열 안정화제, 자외선 흡수제, 분산제, 계면활성제, 킬레이트제, 커플링제, 접착제, 프라이머, 보강 첨가제, 및 충전제를 포함한다.

[0097] 스킨 층 및 코어 층에서 가소제 또는 가소제의 혼합물은 다층 음향 중간층이 허용가능한 수준의 헤이즈 및 시각적 투과율을 나타내도록 선택된다. 다양한 양태에서, 가소제는 고굴절률 가소제, 2개 이상의 고굴절률 가소제의 혼합물, 또는 통상적인 및 고굴절률 가소제의 혼합물로부터 선택된다. 다양한 양태에서, 고굴절률 가소제(들)은 상이한 잔류 하이드록실 함량의 2개 이상의 수지를 블렌딩함으로써 발생하는 잠재적인 높은 헤이즈를 제거하도록 선택된다. 본 발명의 다양한 양태에서, 헤이즈는 5% 미만, 3% 미만, 1% 미만, 및 0.3% 미만이다.

[0098] 본원에 사용된, 약 1.450 이하의 굴절률을 갖는 가소제가 "통상적인 가소제"로서 지칭된다. 통상적인 가소제는 비제한적으로, 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)("3-GEH"), 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸부티레이트), 트라이에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이헥타노에이트, 테트라에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트), 다이헥실 아디페이트, 다이옥틸 아디페이트, 헥실 사이클로헥실아디페이트, 다이이소논일 아디페이트, 헵틸논일 아디페이트, 다이(부톡시에틸) 아디페이트, 비스(2-부톡시에틸)아디페이트 및 비스(2-(2-부톡시에톡시)에틸) 아디페이트, 다이부틸 세바케이트, 다이옥틸세바케이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 가소제는 약 1.442 내지 약 1.449의 굴절률을 갖는다. 비교적으로, PVB 수지는 약 1.485 내지 1.495의 굴절률을 갖는다. 3-GEH(굴절률 = 1.442)가 다양한 특성 및 적용례를 위해 제조된 중간층에 존재하는 가장 통상적인 가소제이다.

[0099] 다양한 양태에서, 고굴절률 가소제(들)은 가소제의 굴절률이 코어 층 및 스킨 층 둘 다에 대해 적어도 약 1.460, 또는 약 1.460 초과, 또는 약 1.470 초과, 또는 약 1.480 초과, 또는 약 1.490 초과, 또는 약 1.500 초과, 또는 1.510 초과, 또는 1.520 초과이도록 선택된다. 본원에 사용된, "고굴절률 가소제"는 적어도 약 1.460의 굴절률을 갖는 가소제이다. 일부 양태에서, 고굴절률 가소제(들)은 통상적인 가소제와 함께 사용되고, 일부 양태에서, 포함되는 경우, 통상적인 가소제는 트라이에틸렌 글리콜 다이-(2-에틸헥사노에이트)("3-GEH")이고, 가소제 혼합물의 굴절률은 적어도 1.460이다. 본원에 사용된 바와 같이, 본 개시내용의 전체에 사용된 가소제 또는 수지 굴절률(굴절 지수로도 공지됨)은 589 nm의 파장 및 25°C에서 ASTM D542에 따라 측정되거나 ASTM D542에 따라 문헌에 보고된다.

[0100] 사용될 수 있는, 고굴절률을 갖는 가소제의 예는 비제한적으로 폴리아디페이트(약 1.460 내지 약 1.485의 RI); 에폭사이드(약 1.460 내지 약 1.480의 RI); 프탈레이트 및 테레프탈레이트(약 1.480 내지 약 1.540의 RI); 벤조에이트(약 1.480 내지 약 1.550의 RI); 및 다른 특수 가소제(약 1.490 내지 약 1.520의 RI)를 포함한다. 고굴

절물 가소제의 예는 다른 것들 중에서도 비제한적으로 다염기산의 에스터 및 다가 알코올의 에스터, 폴리아디페이트, 에폭사이드, 프탈레이트, 테레프탈레이트, 벤조에이트, 톨루에이트, 멜리테이트 및 기타 특수 가소제를 포함한다. 적합한 고굴절률 가소제의 예는 비제한적으로, 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), 에톡시화된 논일페놀, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0101] 본 발명의 중간층의 다양한 양태에서, 중간층은 5 phr 초과, 약 5 내지 약 120 phr, 약 10 내지 약 90 phr, 약 20 내지 약 70 phr, 약 30 내지 약 60 phr, 또는 120 phr 미만, 또는 90 phr 미만, 또는 60 phr 미만, 또는 40 phr 미만, 또는 30 phr 미만의 전체 가소제를 포함한다. 전체 가소제 함량이 상기 제시된 한편, 스킨 층(들) 또는 코어 층(들) 중 가소제 함량은 전체 가소제 함량과는 상이할 수 있다. 또한, 스킨 층(들) 및 코어 층(들)은 상이한 가소제 유형 및 가소제 함량을 상기 논의된 범위로 가질 수 있고, 평형 상태에서 각각의 개별 층의 가소제 함량은 US 7,510,771(이의 전체 개시는 본원에 참조로 혼입됨)에 개시된 바와 같이 층의 개별 잔류 하이드록실 함량에 의해 측정된다. 예컨대, 평형에서, 중간층은 합친 스킨 층 두께가 코어 층의 두께와 같을 때, 약 45.4 phr의 중간층을 위한 전체 가소제의 양에 대해 2개의 스킨 층(각각 30 phr 가소제를 가짐), 및 코어 층(65 phr 가소제를 가짐)을 포함할 수 있다. 더 두껍거나 더 얇은 스킨 층의 경우, 중간층을 위한 전체 가소제의 양은 상응하게 변할 것이다. 본 발명의 다양한 양태에서, 코어 층 및 스킨 층의 가소제 함량은 적어도 8 phr, 또는 적어도 9 phr, 또는 적어도 10 phr, 또는 적어도 12 phr, 또는 적어도 13 phr, 또는 적어도 14 phr, 또는 적어도 15 phr, 또는 적어도 16 phr, 또는 적어도 17 phr, 또는 적어도 18 phr, 또는 적어도 19 phr, 또는 적어도 20 phr, 또는 적어도 25 phr, 또는 그 이상 상이하다. 본원에 사용된, 중간층에서 가소제, 또는 임의의 다른 성분의 양은 중량당 중량을 기준으로 한 phr(수지 100부당 부)로서 측정될 수 있다. 예컨대, 30 g의 가소제가 100 g의 중합체 수지에 첨가되는 경우, 생성되는 가소화된 중합체의 가소제 함량은 30 phr일 것이다. 본원에 사용된 바와 같이, 중간층의 가소제 함량이 제시될 때, 가소제 함량은 중간층을 제조하는 데 사용된 혼합물 또는 용융물 중 가소제의 phr을 기준으로 결정된다.

[0102] 압출 또는 공-압출로부터 형성된 최종 중간층은 일반적으로 무작위의 굴곡진 표면 형태를 갖는데, 이는 중합체 용융물의 용융 분획이 압출 다이(die)를 빠져나감에 따라 이를 통해 형성되고, 추가적으로 당업자에게 공지된 임의의 엠보스먼트(embossment) 방법에 의해 한면 또는 양면(예컨대 스킨 층) 상의 무작위의 굴곡진 표면으로 엠보싱(embossing)될 수 있기 때문이다.

[0103] 당업자에게 공지된 중합체 중간층 시트의 제조를 위한 모든 방법이 본원에 기재된 중합체 중간층 시트를 제조하는 데 가능한 방법으로서 고려되는 한편, 이러한 적용은 압출 및 공-압출 공정을 통해 제조되는 중합체 중간층 시트에 집중될 것이다. 본 발명의 최종 다층 유리 패널은 당업계에 공지된 라미네이션 방법을 사용하여 형성된다.

[0104] 일반적으로, 중합체 중간층 시트의 두께 또는 게이지(gauge)는 약 15 mil 내지 100 mil(약 0.38 mm 내지 약 2.54 mm), 약 15 mil 내지 60 mil(약 0.38 mm 내지 약 1.52 mm), 약 20 mil 내지 약 50 mil(약 0.51 내지 1.27 mm), 및 약 15 mil 내지 약 35 mil(약 0.38 내지 약 0.89 mm)의 범위일 것이다. 다양한 양태에서, 다층 중간층의 각각의 층, 예컨대 스킨 층 및 코어 층은 약 1 mil 내지 99 mil(약 0.025 내지 2.51 mm), 약 1 mil to 59 mil(약 0.025 내지 1.50 mm), 1 mil 내지 약 29 mil(약 0.025 내지 0.74 mm), 또는 약 2 mil 내지 약 28 mil(약 0.05 내지 0.71 mm)의 두께를 가질 수 있다.

[0105] 후술한 양태가 중합체 수지가 폴리(비닐 부티르알) PVB인 것으로 언급하지만, 상기 중합체가 다층 패널에 사용하기에 적합한 임의의 중합체일 수 있음이 당업자에게 이해될 것이다. 전형적인 중합체는 비제한적으로, 폴리비닐 아세탈(PVA)(예컨대 PVB 또는 이성질체성 폴리(비닐 이소부티르알)(PVisoB), 폴리우레탄(PU), 폴리(에틸렌-co-비닐 아세테이트)(EVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리(비닐클로라이드-co-메트아크릴레이트), 폴리에틸렌, 폴리올레핀, 에틸렌 아크릴레이트 에스터 공중합체, 폴리(에틸렌-co-부틸 아크릴레이트), 실리콘 엘라스토머(silicone elastomer), 에폭시 수지, 및 산 공중합체, 예컨대 에틸렌/카복실산 공중합체 및 이의 이오노머(ionomer)(임의의 전술한 가능한 열가소성 수지로부터 유도됨), 및 전술한 것들의 조합 등을 포함한다. PVB 및 이의 이성질체성 중합체 PVisoB, 폴리비닐 클로라이드, 및 폴리우레탄이 일반적으로 중간층에 특히 유용한 중합체이고, PVB(및 이의 이성질체성 중합체)가 특히 바람직하다. 예컨대, 다층화된 중간층은 PVB//PVisoB//PVB로

구성될 수 있다. 다른 예는 PVB//PVC//PVB 또는 PVB//PU//PVB를 포함한다. 또한, 이의 예는 PVC//PVB//PVC 또는 PU//PVB//PU를 포함한다.

[0106] 본원에 사용된, 다층 패널은 그 위에 위치한 중합체 중간층 시트, 가장 통상적으로 중합체 중간층 위에 추가로 위치한 중합체 필름과 함께 단일 기관, 예컨대 유리, 아크릴, 또는 폴리카보네이트를 포함할 수 있다. 중합체 중간층 시트 및 중합체 필름의 조합은 통상적으로 2-층으로서 당업계에서 언급된다. 2-층 구조를 갖는 전형적인 다층 패널은 하기와 같다: (유리)//(중합체 중간층 시트)//(중합체 필름), 이때, 중합체 중간층 시트는 상기 제시된 다층 중간층을 포함할 수 있다. 중합체 필름은 중합체 중간층 시트 단독에 의해 통상적으로 수득되는 것보다 더 우수한 광학적 특징을 제공하고 성능 강화 층으로서 기능하는 매끄럽고 얇은 강성 기관을 공급한다. 상기 중합체 필름은, 상기 중합체 필름이 그 자체로는 필수적인 관통 내성 및 유리 보유 특성을 제공하지는 않지만, 성능 향상, 예컨대 적외선 흡수 특징을 제공한다는 점에서 본원에 사용된 중합체 중간층 시트와는 차이가 있다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)("PET")는 가장 통상적으로 사용되는 중합체 필름이다. 일반적으로, 본원에 사용된, 중합체 필름은 중합체 시트보다 얇은데, 예컨대 약 0.001 내지 0.2 mm 두께이다.

[0107] 본 발명의 중간층은 2개의 기관, 예컨대 한 쌍의 유리 시트(또는 당업계에 공지된 기타 강성 물질, 예컨대 폴리 카보네이트 또는 아크릴), 및 상기 2개의 기관 사이에 위치한 중간층을 포함하는 다층 패널에 가장 통상적으로 이용될 것이다. 이러한 구조의 예는 하기와 같을 것이다: (유리)//(중합체 중간층 시트)//(유리), 이때, 중합체 중간층 시트는 상기 제시된 다층화된 중간층을 포함할 수 있다. 다층 패널의 이러한 예는, 당업자가 전술한 것 이외의 다수의 구조가 본 발명의 중간층에 의해 제조될 수 있음을 용이하게 인지할 것이므로, 전혀 제한적인 것으로 의미되는 것이 아니다.

[0108] 전형적인 유리 라미네이션 방법은 하기 단계를 포함한다: (1) 2개의 기관(예컨대 유리) 및 중간층을 조립하는 단계; (2) 적외선 방사 또는 대류 수단을 통해 단시간 동안 조립체를 가열하는 단계; (3) 상기 조립체를 제1 탈기를 위한 압력 넘 물에 통과시키는 단계; (4) 상기 조립체를 60°C 내지 120°C로 재차 가열하여 중간층의 가장 자리를 밀봉하기에 충분한 순간 접촉을 상기 조립체에 부여하는 단계; (5) 상기 조립체를 제2 압력 넘 물에 통과시켜 중간층의 가장자리를 추가로 밀봉하고 추가로 처리하는 단계; 및 (6) 상기 중간층을 135°C 내지 150°C의 온도 및 180 psig 내지 200 psig의 압력에서 약 30 내지 90분 동안 오토클레이빙하는 단계. 당업자에게 공지되어 있는 바와 같이, 실제적인 단계, 및 시간 및 온도는 필요에 따라 변경될 수 있다.

[0109] 당업계에 공지되고 시중 실시되는 중간층-유리 계면의 탈기(단계 2 내지 5)에 사용하기 위한 다른 수단은 진공 백 및 진공 링(ring) 공정을 포함하고, 이때, 진공이 공기를 제거하는 데 이용된다.

[0110] 상기 제시한 바와 같이, 투명도는 본원에 개시된 중합체 중간층을 설명하는 데 사용되는 매개변수이다. 투명도는 헤이즈 값 또는 %헤이즈를 측정함으로써 결정된다. %헤이즈에 대한 시험은 헤이즈 측정기, 예컨대 Hunter Associates(Reston, VA)로부터 이용가능한 Model D25에 의해, 2°의 관찰자 각도에서, 광원 C를 사용하여 ASTM D1003-61 (재승인된 1977)-절차 A를 사용하여 수행된다. 중합체 중간층이 각각 2.3 mm 두께의 한 쌍의 투명한 유리 시트(Pittsburgh Glass Works of Pennsylvania로부터 시판됨)로 라미네이팅 되고, 헤이즈 값이 측정된다. 본 발명의 중간층은 약 5% 미만, 약 4% 미만, 약 3% 미만, 약 2% 미만, 약 1% 미만, 또는 약 0.3% 미만의 %헤이즈를 갖는다.

[0111] 투광도, 또는 %시각적 투과율(%T_{vis})은 본원에 개시된 중합체 중간층을 설명하는 데 사용된다. 투광도 또한 헤이즈 측정기, 예컨대 Hunter Associates(Reston, VA)로부터 이용가능한 Model D25에 의해, 10°의 관찰자 각도에서, 광원 D65를 사용하여 측정된다. 중합체 중간층이 각각 2.3 mm 두께의 한 쌍의 투명한 유리 시트(Pittsburgh Glass Works of Pennsylvania로부터 시판됨)로 라미네이팅되고, %T_{vis}가 측정된다. 본 발명의 중합체 중간층은 단지 첨가제인 ACA, UV 안정화제, 및 항산화제를 함유하는 중간층의 경우 85% 초과, 또는 전술한 추가적인 첨가제, 예컨대 안료, 자외선 흡수제 또는 차단제를 함유하는 중간층의 경우 80% 초과와 %T_{vis}를 갖는다. 높은 수준의 안료 및/또는 염료를 함유하는 중합체 중간층은, 예컨대 대량 안료처리된 또는 착색된 중합체 중간층에서, 필요에 따라 더 낮은 %T_{vis} 값을 가질 수 있다.

[0112] 굴절률(RI)은 ASTM D542에 따라 측정된다. 보고되는 RI 값은 589 nm의 파장에서 25°C에서 수득된다.

[0113] 유리 전이 온도(T_g)는 동적 기계적 열 분석(DMTA)에 의해 측정될 수 있다. DMTA는 보관 (탄성) 모듈러스(modulus)(G')(Pa 단위), 손실 (점성) 모듈러스(G'')(Pa 단위), 소정 주파수에서 온도의 함수로서 시편의 탄젠트 델타(= G''/G'), 및 온도 스윙 속도(sweep rate)를 측정한다. 1 Hz의 주파수 및 3°C/분의 온도 스윙 속도가 본원

에 사용된다. 이어서, T_g 는 온도 규모(°C 단위)에서 탄젠트 델타 피크의 위치에 의해 측정된다.

- [0114] 감쇠 손실 계수(damping loss factor)(η)는 ISO 16940에 기재된 기계적 임피던스 측정(Mechanical Impedance Measurement)에 의해 측정될 수 있다. 라미네이팅된 유리 바(bar) 샘플(25 mm 폭, 300 mm 길이이고, 한 쌍의 2.3 mm의 투명한 유리를 가짐)을 제조하고 진동 진탕기에 의해 상기 바의 중심점에서 여기(exciting)시켰다 (Bruel and Kjaer). 임피던스 헤드(impedance head)(Bruel and Kjaer)를 사용하여 바를 여기시켜 진동하게 하는 힘 및 진동의 속도를 측정하고, 결과적인 전달 함수를 National Instrument의 데이터 입수 및 분석 시스템에서 기록하였다. 제1 진동 모드에서의 손실 계수를 절반-출력(half-power) 방법을 사용하여 계산하였다.
- [0115] "음향 투과 손실(STL)"은 20°C의 고정 온도에서 ASTM E90(2009)에 의해, 고정된 치수의 라미네이트에 대해 측정된다. 2.3 mm의 투명한 유리//참조 중간층//2.3 mm의 투명한 유리의 "참조 패널"은 3,150 Hz에서 일치 주파수 및 상기 일치 주파수에서 31 dB의 STL을 갖는 것으로 측정되고, 상기 "참조 중간층"은 18 내지 19 중량%의 잔류 하이드록실 함량 및 2 중량%의 비닐 아세테이트 잔기를 갖는 100부의 폴리(비닐 부티르알) 수지, 38 중량부의 3-GEH 가소제, 및 다른 공통 첨가제(전술한 것)를 혼합하고 용융 압출함으로써 제조된다. 참조 중간층은 0.76 mm의 두께 및 30°C의 유리전이 온도를 갖는다. 본 발명의 다층 중간층 또는 비교용 다층 중간층은 참조(또는 시험) 라미네이팅된 유리 패널을 제조함에 대한 전술한 방법에 따라 2.3 mm의 투명한 유리로 라미네이팅된다. 패널은 50 cm x 80 cm의 치수를 갖는다. "참조 패널"의 일치 주파수에서 시험 패널의 STL, 예컨대 3,150 Hz에서 STL이 패널의 방음 특성을 평가하는데 사용된다.
- [0116] 달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 청구범위에 사용되는 성분 및 특성, 예컨대 분자량 및 반응 조건 등의 양을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 제시되지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구범위에 제시되는 숫자 매개변수는 본 발명에 의해 수득되는 것으로 추구되는 목적하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 최소한은, 각각의 숫자 매개변수는 적어도 보고되는 유효 자릿수에 비추어 통상적인 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다. 또한, 본 개시내용 및 청구범위에서 언급되는 범위는 단지 종점(들)뿐만이 아닌 전체 범위를 구체적으로 포함하도록 의도된다. 예컨대 0 내지 10인 것으로 언급되는 범위는 0과 10 사이의 모든 전체 수, 예컨대 1, 2, 3 및 4 등, 0과 10 사이의 모든 분수, 예컨대 1.5, 2.3, 4.57 및 6.1113 등, 및 종점 0 및 10을 개시하도록 의도된다.
- [0117] 본 발명의 광범위한 범주에 제시되는 숫자 범위 및 매개변수는 근사치이지만, 특정 예에서 제시되는 숫자 값은 측정 방법의 관점에서 정밀하게 보고되도록 의도된다. 그러나, 임의의 숫자 값은 이의 개별 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필수적으로 야기되는 특정 오차를 내재적으로 함유한다.
- [0118] 하나 이상의 공정 단계의 언급은 조합된 나열된 단계 전 또는 후의 추가적인 공정 단계, 또는 명확히 확인되는 이러한 단계들 사이의 개입하는 공정 단계의 존재를 미리 배제하지 않는다. 또한, 문자 또는 숫자 등에 의해 본원에서 개시 또는 청구되는 공정 단계, 성분, 또는 기타 양상은 각각의 활동 또는 성분을 확인하기 위한 편리한 수단이고, 나열되는 문자 기재는 달리 지시되지 않는 한 임의의 순서로 정렬될 수 있다.
- [0119] 본원에 사용된, 단수 형태는 문맥이 명확히 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 예컨대 C_n 알코올 등가물에 대한 언급은 C_n 알코올 등가물의 다수의 유형을 포함하도록 의도된다. 따라서 용어, 예컨대 하나의 위치에서 "1개 이상의" 또는 "적어도 일부"의 사용은 문맥이 명확히 달리 지시하지 않는 한 단수 형태의 다른 사용이 복수의 지시대상을 배제함을 내포하도록 의도되지 않는다. 유사하게, 용어, 예컨대 하나의 위치에서 "적어도 일부"의 사용은 문맥이 명확히 달리 지시하지 않는 한 다른 위치에서 이러한 용어의 부재는 "모든"이 의도됨을 함축함을 내포하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0120] 2개 이상의 항목의 목록에서 사용될 때 본원에 사용된 용어 "및/또는"은 목록에 기재된 항목 중 임의의 하나가 그 자체로 사용될 수 있거나, 목록에 기재된 항목 중 2개 이상의 임의의 조합이 사용될 수 있음을 의미한다. 예컨대, 조성물이 성분 A, B, 및/또는 C를 함유하는 것으로 기재되는 경우, 상기 조성물은 A 단독; B 단독; C 단독; A 및 B의 조합; A 및 C의 조합; B 및 C의 조합; 또는 A, B, 및 C의 조합을 함유할 수 있다.
- [0121] 본 발명은 이의 양태의 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이러한 실시예는 단지 예시 목적을 위해 포함되고, 달리 구체적으로 제시되지 않는 한 본 발명의 범주를 제한하지 않는 것으로 의도된다.

[0122] **실시예**

[0123] **실시예 1**

[0124] 다층 시트 샘플을 약 15 mm 피스로 절단하였다. 300 g의 다층 칩 및 700 g의 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)(3-GEH)를 1 L 유리 반응기에 교반기를 사용하며 투입하였다. 혼합물을 교반하고 80℃로 가열하고 및 2시간 동안 유지하였다. 생성되는 회분을 실온으로 냉각하고 1 mm의 개구를 갖는 부흐너(Buchner) 깔때기에 의해 여과하였다. 500 g의 여액에 5 g의 물을 첨가하고 1시간 동안 교반하고, 혼합물을 밤새 퇴적시킨 후 원심 분리하였다. 원심분리 후, 455 g의 투명한 3-GEH 농축물 및 45 g의 침전물(물 및 코어 층 PVB)을 수득하였다.

[0125] **실시예 2**

[0126] 다층 시트 샘플을 약 0.5 인치 피스로 절단하였다. 300 g의 다층 칩, 245 g의 3-GEH 및 실시예 1로부터의 455 g의 농축물을 1 L 유리 반응기에 투입하였다. 혼합물을 교반하고 70℃로 가열하고 4시간 동안 유지하였다. 생성되는 회분을 실온으로 냉각하고 부흐너 깔때기(1 mm의 개구를 가짐)에 의해 여과하였다. 500 g의 여액에 1% KOAC를 함유하는 5 g의 물을 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 혼합물을 밤새 퇴적시킨 후 원심분리하였다. 원심분리 후, 480 g의 투명한 3-GEH 농축물 및 20 g의 침전물(물 및 조성 2를 갖는 PVB 화합물)을 수득하였다.

[0127] **실시예 3**

[0128] 300 g의 다층 칩, 245 g의 3-GEH 및 455 g의 상기 실시예 1로부터의 농축물을 1 L 유리 반응기에 투입하였다. 혼합물을 교반하고 70℃로 가열하고 4시간 동안 유지하였다. 생성되는 회분을 5℃로 냉각하고 부흐너 깔때기(1 mm의 개구를 가짐)에 의해 여과하였다. 524 g의 여액에 5 g의 물을 첨가하고 10분 동안 교반하고, 혼합물을 밤새 퇴적시킨 후 원심분리하였다. 원심분리 후, 480 g의 투명한 3-GEH 농축물 및 20 g의 침전물(물 및 조성 2를 갖는 PVB)을 수득하였다.

표 1

[0129] **크로마토그래피에 의해 수집된 실시예 1 내지 3으로부터의 분획 중 PVB 화합물의 비율**

샘플	PVB 1	PVB 2
원래 다층 칩	82.7	17.3
칩(95℃, 2시간 후)	94.7	5.3
3-GEH 추출물(95℃, 2시간)	53.2	46.8
칩(65℃, 4시간 후)	91	9
3-GEH 추출물(65℃, 4시간 후)	16.4	83.6
칩(80℃, 1x2시간 후)	90.7	9.3
칩(80℃, 2x1시간)	93.5	6.5
칩(80℃, 3x1시간 후)	97.5	2.5
3-GEH 추출물(80℃, 3x1시간)	12.5	87.5
칩(80℃, 2시간 후)	90.8	9.2
3-GEH 추출물(80℃, 2시간 후)	15.5	84.5

[0130] 실시예 1 내지 3은 분쇄 및 12 mm 스크린을 통과한 후 수득된 과립화된 다층 시트의 샘플에 적용된 처리를 기재한다. 다층 시트의 전체 두께는 0.84 mm였고, 코어 층의 두께는 0.11 mm였다. 전체 가소제 함량은 42.1이었고, 스킨층 가소제는 38이었고, 코어 층 가소제는 75였다. 스킨 층 PVB는 19%의 하이드록실 함량 및 약 1.5%의 아세테이트 함량을 가졌다. 코어 층 PVB는 11%의 하이드록실 함량 및 약 1%의 아세테이트 함량을 가졌다.

[0131] **실시예 4**

[0132] 다층 시트 샘플을 6 mm 미만의 1개 이상의 치수를 갖는 피스로 절단하였다. 250 g의 다층 칩 및 750 g의 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)(3-GEH)를 2 L 셋업(setup)에 교반기를 사용하며 투입하였다. 액체를 65℃로 교반한 후, 상기 고체를 첨가하고, 첨가 후, 이를 2시간 동안 55℃에서 계속하여 교반하였다. 슬러리 회분을 고체-액체 분리를 위해 1 mm의 개구를 갖는 부흐너 깔때기로 전달하였다. 664 g의 여액, 물 중 33 g의 25% 칼륨 아세테이트 용액을 첨가하고 교반한 후 냉각하고 원심분리하였다. 원심분리 후, 3-GEH 농축물을 액체 상으로서 수득하고, 수득된 침전물은 물, 3-GEH 및 코어 층 PVB의 혼합물이었다. 바니쉬 침전물을 재키팅되고(jacketed) 교반되는 스테인리스 강 탱크에서 약 130℃로 대기압에서 가열하였다. 이를 온도가 추가로 증가할 때까지(모든 물이 제거되는 것을 나타냄), 24시간 동안 유지한 후, 혼합물을 냉각하여 바니쉬를 수득하였다.

[0133] **실시예 5**

- [0134] 바니쉬를 제품 1로 재활용함
- [0135] 16.1 파운드의 바니쉬를 약 87.6 파운드의 버진 PVB 수지, 6.2 파운드의 다층 PVB 플레이크, 20.5 파운드의 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)와 블렌딩하였다. 전체 혼합물을 회분 혼합기에서 배합한 후, PVB 시트 압출을 위해 압출기로 방출하였다.
- [0136] **실시예 6**
- [0137] 바니쉬를 제품 2로 재활용함
- [0138] 16.1 파운드의 바니쉬를 87.6 파운드의 PVB 수지, 12.7 파운드의 다층 PVB 플레이크, 3.2 파운드의 칼슘 카보네이트, 20.5 파운드의 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)와 블렌딩하였다. 전체 혼합물을 회분 혼합기에서 배합한 후, PVB 시트 압출을 위해 압출기로 방출하였다.
- [0139] **실시예 7**
- [0140] 바니쉬를 제품 3으로 재활용함
- [0141] 15.0 파운드의 바니쉬를 100 파운드의 PVB 코어 수지, 60 파운드의 트라이에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)와 블렌딩하였다. 전체 혼합물을 회분 혼합기에서 배합한 후, PVB 시트 압출을 위해 압출기로 방출하여, 다층 PVB 제품을 제조하였다.

표 2

[0142] 라미네이트에서 측정된 제품 1 및 제품 2에 대한 용도 적합성 데이터(fit-for-use data)

	투과(%)	황변화 지수	헤이즈(%)	박리 부착(peel adhesion)(N/cm)
제품 1에 대한 참조	88.71	-0.38	0.24	50.2
제품 1	88.33	0.16	0.30	28
제품 2에 대한 참조	64.00	5.36	N.A.	56.7
제품 2	64.15	6.34	N.A.	46.3
제품 3에 대한 참조	88.96	-0.18	0.19	31.3
제품 3	89.20	-0.36	0.31	32.6