



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062338
(43) 공개일자 2020년06월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 216/06 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01) C08F 8/12 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) C09D 129/04 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 216/06 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7014098
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월16일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년05월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/038403
- (87) 국제공개번호 WO 2019/078181
국제공개일자 2019년04월25일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-200943 2017년10월17일 일본(JP)

- (71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621
- (72) 발명자
다니다 다쓰야
일본 오카야마켄 7138550 구라시킴시 다마시마오
토시마 7471반치 주식회사 쿠라레 내
모리카와 게이스케
일본 오카야마켄 7138550 구라시킴시 다마시마오
토시마 7471반치 주식회사 쿠라레 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자, 이의 제조방법 및 이의 용도**

(57) 요약

에틸렌 단위의 함유율이 1몰% 이상 20몰% 미만이고, 점도 평균 중합도가 200 내지 5,000이고, 비누화도가 80 내지 99.99몰%인 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 포함하고, 펄스 NMR로 구해지는 30℃에서의 수중 결정화도 Cw(30℃) 및 70℃에서의 수중 결정화도 Cw(70℃)가 하기 수학적 I을 만족시킴을 특징으로 하는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자로 한다. 이로써, 물에 대한 용해성 및 가스 배리어성이 우수한 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 제공된다.

[수학적 I]

$$4 \leq \frac{100 - Cw(30^\circ\text{C})}{100} \times [Cw(30^\circ\text{C}) - Cw(70^\circ\text{C})] \leq 22$$

(52) CPC특허분류

C08F 218/08 (2013.01)

C08F 8/12 (2013.01)

C08J 7/0427 (2020.01)

C09D 129/04 (2013.01)

C09D 5/02 (2013.01)

C08F 2800/10 (2013.01)

C08J 2367/02 (2013.01)

C08J 2429/04 (2013.01)

(72) 발명자

나카마에 마사토

일본 오카야마켄 7138550 구라시키키시 다마시마오토
시마 7471반치 주식회사 쿠라레 내

이나다 세이스케

일본 오카야마켄 7100801 구라시키키시 사카즈 2045
반치노1 주식회사 쿠라레 내

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌 단위의 함유율이 1몰% 이상 20몰% 미만이고, 점도 평균 중합도가 200 내지 5,000이고, 비누화도가 80 내지 99.99몰%인 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 포함하고, 펄스 NMR로 구해지는 30℃에서의 수중 결정화도 Cw(30℃) 및 70℃에서의 수중 결정화도 Cw(70℃)가 하기 수학적 I을 만족시킴을 특징으로 하는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자.

[수학적 I]

$$4 \leq \frac{100 - Cw(30^\circ\text{C})}{100} \times [Cw(30^\circ\text{C}) - Cw(70^\circ\text{C})] \leq 22$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비누화도가 85몰% 이상인, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 메쉬 사이즈 2.5mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상이고, 메쉬 사이즈 0.15mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 20질량% 이하인, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자.

청구항 4

에틸렌과 비닐에스테르를 공중합하여 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 얻는 중합 공정; 상기 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 비누화하여, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 용매를 포함하는 고체 블록을 얻는 비누화 공정; 상기 고체 블록을 분쇄하여 웨트 입자를 얻는 분쇄 공정; 상기 웨트 입자로부터 상기 용매의 일부를 기계적으로 탈액하여 탈액 입자를 얻는 탈액 공정; 및 상기 탈액 입자로부터 상기 용매의 잔부를 가열에 의해 제거하여 건조 입자를 얻는 건조 공정을 포함하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 제조방법으로서,

상기 탈액 입자가 40 내지 65질량%의 상기 용매를 함유하고, 또한

상기 탈액 입자 중의, 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상이고, 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 2질량% 미만임을 특징으로 하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 분쇄 공정에 있어서, 분쇄기의 파쇄 날의 로크웰 경도가 40 내지 70이고, 또한 파쇄 날의 회전수가 200 내지 550rpm인, 제조방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 탈액 공정에 있어서, 원심 탈액기에 의해 탈액하는, 제조방법.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조 공정 후에, 추가 분쇄 공정을 추가로 포함하는, 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시키는, 수용액의 제조방법.

청구항 9

제8항에 기재된 방법에 의해서 제조된 수용액을 기재에 도포하여 도막을 형성하는 코팅 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 도막이 가스 배리어성 도막인, 코팅 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 물에 대한 용해성이 우수한 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은, 상기 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시키는, 수용액의 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 상기 수용액을 기재에 도포하여 도막을 형성하는 코팅 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리비닐 알코올(이하, 「PVA」로 약기하는 경우가 있음)은, 수용성 합성 고분자로서 알려져 있고, 합성 섬유인 비닐론의 원료, 종이 가공제, 섬유 가공제, 접착제, 유화 중합 및 현탁 중합용 안정제, 무기물의 바인더, 필름 등의 용도로 널리 사용된다. PVA를 가스 배리어층으로서 사용하는 경우, 이의 높은 가스 배리어성, 투명성에 더하여, 폐기면에서도 문제가 적다는 이점이 있어 상용되고 있다. 그러나, PVA 필름은 건조한 분위기 하에서는 높은 가스 배리어성을 갖지만, 상대 습도가 70% 정도 이상이 되면 PVA 필름의 흡습량이 증가되어 가스 배리어성이 저하되는 것이 알려져 있다.

[0003] PVA의 흡습성을 저하시키는 방법으로서, 에틸렌을 20몰% 이상 공중합시킨 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 사용하는 방법이 채용되고 있다. 그러나, 이러한 에틸렌-비닐 알코올 공중합체는 물에 불용이고, 용액으로 취급하는 경우에는 유기 용제를 사용하기 때문에 작업 환경이 현저하게 악화한다는 문제점을 갖고 있다. 또한 가교성인 변성 PVA를 사용하거나, PVA를 커플링제와 반응시키거나, 다른 중합체와 반응시키거나 함으로써 가교 구조를 도입하는 방법이 제안되어 있지만, 가교에 의해 공극이 형성되기 때문인지 고습도 하에서의 가스 배리어성은 여전히 불충분하다.

[0004] 상기 문제를 해결하는 방법으로서, 특허문헌 1에서는 에틸렌 단위의 함유율 2 내지 19몰%, 중합도 200 내지 2,000, 비누화도 80 내지 99.99몰% 및 카복실기와 락톤 환의 합계 함유율 0.02 내지 0.4몰%인 에틸렌-비닐 알코올 공중합체가 제안되어 있다. 그러나, 상기 에틸렌-비닐 알코올 공중합체는 소수성 에틸렌 유닛을 포함하고 있기 때문에, 미변성 PVA보다도 물에 대한 용해성이 낮고, 수용액을 조제할 때에 고온에서 장시간의 용해가 필요해져, 용해시의 비용 상승을 피할 수 없다. 용해시의 비용 상승을 회피하기 위해 비누화도를 낮춘 경우, 고습도 하에서의 가스 배리어성이 저하하는 동시에, 용해시에 입자끼리 응집하여 덩어리진 분말(繼粉)이 되기 때문에 오히려 용해 시간이 연장되어 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2000-309607호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 상기한 바와 같은 사정에 기초하여 이루어진 것으로, 물에 대한 용해성이 우수한 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은, 상기 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시키는 수용액의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은, 상기 수용액을 기재에 도포하여 도막을 형성하는 코팅 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제는, 에틸렌 단위의 함유율이 1몰% 이상 20몰% 미만이고, 점도 평균 중합도가 200 내지 5,000이고, 비

누화도가 80 내지 99.99몰%인 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 포함하고, 펄스 NMR로 구해지는 30℃에서의 수중 결정화도 Cw(30℃) 및 70℃에서의 수중 결정화도 Cw(70℃)가 하기 수학적 I을 만족시킴을 특징으로 하는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 제공함으로써 해결된다.

[수학적 I]

$$4 \leq \frac{100 - Cw(30^\circ C)}{100} \times [Cw(30^\circ C) - Cw(70^\circ C)] \leq 22$$

이때, 상기 비누화도가 85몰% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 메쉬 사이즈 2.5mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상이고, 메쉬 사이즈 0.15mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 20질량% 이하인 것이 바람직하다.

또한 상기 과제는, 에틸렌과 비닐에스테르를 공중합하여 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 얻는 중합 공정; 상기 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 비누화하여, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 용매를 포함하는 고체 블록을 얻는 비누화 공정; 상기 고체 블록을 분쇄하여 웨트 입자를 얻는 분쇄 공정; 상기 웨트 입자로부터 상기 용매의 일부를 기계적으로 탈액하여 탈액 입자를 얻는 탈액 공정; 및 상기 탈액 입자로부터 상기 용매의 잔부를 가열에 의해 제거하여 건조 입자를 얻는 건조 공정을 포함하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 제조방법으로서,

상기 탈액 입자가 40 내지 65질량%의 상기 용매를 함유하고, 또한

상기 탈액 입자 중의, 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상이고, 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 2질량% 미만임을 특징으로 하는, 상기 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 제조방법을 제공하여서도 해결된다.

이때, 상기 분쇄 공정에 있어서, 분쇄기의 파쇄 날의 로크웰 경도가 40 내지 70이고, 또한 파쇄 날의 회전수가 200 내지 550rpm인 것이 바람직하다. 상기 탈액 공정에 있어서, 원심 탈액기에 의해 탈액하는 것도 바람직하다. 또한, 상기 건조 공정 후에, 추가 분쇄 공정을 추가로 포함하는 것도 바람직하다.

본 발명의 적합한 실시형태는, 상기 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시키는, 수용액의 제조방법이다. 상기 방법에 의해서 제조된 수용액을 기재에 도포하여 도막을 형성하는 코팅 방법도 본 발명의 적합한 실시형태이다. 이때, 상기 도막이 가스 배리어성 도막인 것이 바람직하다.

발명의 효과

본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는 물에 대한 용해성이 우수하여, 물에 용해시킬 때에 덩어리진 분말이 되기 어렵고, 용해 속도가 크다. 따라서, 상기 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시킴으로써, 효율적으로 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 수용액을 제조할 수 있다. 또한, 상기 수용액을 기재에 도포함으로써 배리어성이 우수한 도막을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[에틸렌-비닐 알코올 공중합체]

본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 에틸렌 단위의 함유율이 1몰% 이상 20몰% 미만이고, 점도 평균 중합도가 200 내지 5,000이고, 비누화도가 80 내지 99.99몰%인 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 포함하고, 펄스 NMR로 구해지는 30℃에서의 수중 결정화도 Cw(30℃) 및 70℃에서의 수중 결정화도 Cw(70℃)가 하기 수학적 I을 만족시킴을 특징으로 하는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자이다.

[수학적 I]

$$4 \leq \frac{100 - Cw(30^\circ C)}{100} \times [Cw(30^\circ C) - Cw(70^\circ C)] \leq 22$$

(수중 결정화도)

펄스 NMR(핵 자기 공명 흡수법)로 구해지는 30℃에서의 수중 결정화도 Cw(30℃)와 70℃에서의 수중 결정화도 Cw(70℃)가 상기 수학적 I을 만족하는 것이, 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 큰 특징이다. 이

점에 대해서 이하 설명한다.

[0023] 우선, 펄스 NMR에 의해서 폴리머 시료를 측정하는 것의 의미를 설명한다. 펄스 NMR 장치에는 장치 중의 전자석에 의해서 발생한 정자장이 존재한다. 정자장 중에서는 수소 핵의 핵 스핀의 방향이 정자장과 동일한 방향으로 배향한다. 여기에 펄스 자장을 가하면, 수소 핵의 핵 스핀은 정자장 방향에서 90° 눕혀진 여기 상태가 된다. 그 후, 여기된 핵 스핀의 방향이 거시적으로 원래의 정자장 방향으로 돌아갈 때까지의 과정을 T₂ 완화, 또는 가로 완화라고 부르고, 이 과정에 요구되는 시간을 완화 시간(Tau)이라고 부른다. 단일 성분의 완화의 경우, 시간(t)에서의 자화 강도(y)는, 여기 상태에서의 완화 강도(A), 완화 시간(Tau) 및 정수(y₀, W)를 사용하여, 이하의 수학적 식 II로 나타나진다. 또한, W는 와이블 계수이고, W=1일 때에 수학적 식 II는 Exp형으로, W=2일 때는 Gauss형이 된다. 일반적인 폴리머 시료의 경우에는 1≤W≤2이다.

[0024] [수학적 식 II]

$$y = y_0 + A \times \exp \left[-\frac{1}{W} \times \left(\frac{t}{\text{Tau}} \right)^W \right]$$

[0025]

[0026] T₂ 완화의 경우, 수소 핵은 다른 수소 핵과 에너지 교환을 행하면서 감소된다. 따라서, 시료의 분자 운동성이 높은 경우, 서로 근접하는 프로톤과의 상호 작용이 작기 때문에 계 전체의 에너지 감쇠가 일어나기 어렵고, 완화 시간이 길어진다. 한편, 분자 운동성이 낮은 경우에는 완화 시간이 짧아진다. 따라서, 결정성 폴리머 재료라면, 결정부에서는 완화 시간이 짧고, 비정부(非晶部)에서는 완화 시간이 길어진다. 실제 결정성 폴리머에서는, 결정부와 비정부가 존재하고, 이의 완화 곡선에서는 완화 시간이 짧은 결정부 유래의 완화 성분과 완화 시간이 긴 비정부 유래의 완화 성분의 합이 관측된다. 결정부 유래의 완화 강도를 A₁, 비정부 유래의 완화 강도를 A₂, 결정부 유래의 완화 시간을 Tau₁, 비정부 유래의 완화 시간을 Tau₂로 하면, 시간(t)에서의 시료 전체의 자화 강도(y)는 정수(y₀)를 사용하여, 이하의 수학적 식 III로 나타내어진다. 결정 성분은 Gauss형 완화를 나타내는 경우가 많기 때문에, 수학적 식 III의 결정 성분을 표시하는 제1 항에 있어서는 W=2로 고정했다. 이 식으로부터 유도되는 A₁/(A₁+A₂)가, 펄스 NMR에 의해서 얻어지는 결정화도이다. 본 명세서에 있어서, 펄스 NMR을 사용한 측정에는 Solid-echo법으로 불리는 펄스 시퀀스를 사용했다.

[0027] [수학적 식 III]

$$y = y_0 + A_1 \times \exp \left[-0.5 \times \left(\frac{t}{\text{Tau}_1} \right)^2 \right] + A_2 \times \exp \left[-\frac{1}{W} \times \left(\frac{t}{\text{Tau}_2} \right)^W \right]$$

[0028]

[0029] 이상과 같이 하여, 폴리머 시료 중의 결정 성분과 비정 성분의 비율을, 펄스 NMR로 측정되는 완화 곡선으로부터 얻을 수 있다. 에틸렌-비닐 알코올 공중합체는 다수의 수산기를 갖는 친수성 폴리머이고, 수중에서는 팽윤하여 결정화도가 저하되지만, 그 정도는 수온의 영향을 크게 받는다. 수온이 높아지면 팽윤도가 커지고, 그 결과 결정화도는 저하된다. 본 발명에서는, 펄스 NMR로 구해지는 30°C에서의 수중 결정화도 Cw(30°C)(%) 및 70°C에서의 수중 결정화도 Cw(70°C)(%)에 주목했다. 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는 하기 수학적 식 I을 만족한다.

[0030] [수학적 식 I]

$$4 \leq \frac{100 - Cw(30^\circ\text{C})}{100} \times [Cw(30^\circ\text{C}) - Cw(70^\circ\text{C})] \leq 22$$

[0031]

[0032] 상기 수학적 식 I에 있어서, [(100-Cw(30°C))/100]은, 30°C에서의 비정부의 비율을 표시하고 있고, 0 내지 1의 값을 취한다. 또한 [Cw(30°C)-Cw(70°C)]는, 30°C와 70°C의 수중 결정화도의 차, 즉, 수온 상승에 따른 비정부 증가량의 지표이고, 0 내지 100의 값을 취한다. 따라서, 이들을 곱한 수학적 식 I은 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 이용해성(易溶解性)의 지표이고, 수학적 식 I의 값에는 절대값이 큰 [Cw(30°C)-Cw(70°C)]의 쪽이 크게 영향을 미친다. 통상 에틸렌 단위의 함유율이 1몰% 이상 20몰% 미만인 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 에틸렌 단위의 함유율이 적기 때문에 물에 용해된다. 이러한 수용성 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 통상 [(100-Cw(30°C))/100]의 값이 크고, 또한 [Cw(30°C)-Cw(70°C)]의 값이 작기 때문에 결과로서 수학적 식 I의 값이

작아지는 경우와, $[(100-C_w(30^\circ\text{C}))/100]$ 의 값이 작고, 또한 $[C_w(30^\circ\text{C})-C_w(70^\circ\text{C})]$ 의 값이 크기 때문에 결과로서 수학적 I의 값이 커지는 경우가 있다. 즉, 수학적 I의 값이 4 미만인 경우는, 저온에서 용해되기 쉬운 한편 덩어리진 분말이 되기 쉽고, 또한 한번 생성된 덩어리진 분말은 물에 용해되기 어렵기 때문에, 전용(全溶)될 때까지의 용해 시간이 길어진다. 수학적 I의 하한은 적합하게는 5 이상이고, 보다 적합하게는 6 이상이다. 한편, 수학적 I의 값이 22를 초과하는 경우에는, 물에 대한 용해성이 저하되고, 전용될 때까지의 용해 시간이 길어진다. 수학적 I의 상한은 적합하게는 21 이하이고, 보다 적합하게는 20 이하이다. 상기 수학적 I이 특정 범위를 충족함으로써, 용해 속도가 빠르고, 또한 용해시에 덩어리진 분말이 되기 어려운 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 얻어진다. 그리고, 상기 수학적 I이 특정 범위를 충족하는 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시킨 코팅제로 이루어진 피막은 가스 배리어성이 우수하다.

[0033] 측정시에는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 시료를, 각 온도(30℃, 70℃)의 H₂O-d₂ 중에 40분 방치한 후에, 정치시의 온도와 동일한 온도 하에서 펄스 NMR 측정을 행한다. 얻어진 완화 곡선의 0 내지 0.8ms의 범위를, 상기 수학적 III으로 오차 최소 제곱법을 사용하여 피팅한다.

[0034] 상기 수학적 I을 만족하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 중합 공정, 비누화 공정, 분쇄 공정, 탈액 공정 및 건조 공정을 포함하는, 특별한 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 제조방법에 의해 얻을 수 있다. 이 제조방법에 대해서는 이후에 상세하게 설명한다. 본 발명에 있어서는, 이와 같은 특별한 제조방법을 채용함으로써, 상기 수학적 I을 만족하고, 물에 대한 용해성이 우수한 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 처음으로 얻을 수 있었다. 이하, 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0035] (비닐에스테르)

[0036] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 에틸렌과 비닐에스테르를 공중합하여 얻어진 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 비누화하는 공정을 포함하여 얻어진다. 사용되는 비닐에스테르로서는, 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 발레르산 비닐, 카프르산 비닐, 라우르산 비닐, 스테아르산 비닐, 벤조산 비닐, 피발산 비닐 및 버사트산 비닐 등을 들 수 있고, 이 중에서도 아세트산 비닐이 바람직하다.

[0037] (에틸렌 단위의 함유율)

[0038] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 에틸렌 단위의 함유율은 1몰% 이상 20몰% 미만이다. 에틸렌 단위의 함유율이 1몰% 미만인 경우에는, 얻어지는 코팅제로 이루어진 피막의 고습도 하에서의 가스 배리어성이 불충분해진다. 에틸렌 단위의 함유율은, 적합하게는 1.5몰% 이상이고, 보다 적합하게는 2몰% 이상이다. 한편, 에틸렌 단위의 함유율이 20몰% 이상인 경우에는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 물에 불용이 되어, 코팅제의 조제가 곤란해진다. 에틸렌 단위의 함유율은, 적합하게는 15몰% 이하이고, 보다 적합하게는 10몰% 이하이고, 더욱 적합하게는 8.5몰% 이하이다.

[0039] 에틸렌 단위의 함유율은, 예를 들면 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 전구체 또는 재산화물인 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 ¹H-NMR로부터 구해진다. 시료의 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 재침 정제를 n-헥산과 아세톤의 혼합 용액을 사용하여 3회 이상 행한 후, 80℃에서 3일간 감압 건조하여 분석용 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 제작한다. 분석용 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 DMSO-d₆에 용해하고, 80℃에서 ¹H-NMR(500MHz) 측정한다. 비닐에스테르의 주쇄 메틴에 유래하는 피크(4.7 내지 5.2ppm)와 에틸렌 및 비닐에스테르의 주쇄 메틸렌에 유래하는 피크(0.8 내지 1.6ppm)를 사용하여 에틸렌 단위의 함유율을 산출할 수 있다.

[0040] (비누화도)

[0041] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 비누화도는 80 내지 99.99몰%이다. 비누화도가 80몰% 미만인 경우에는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 수용액의 투명성, 및 얻어지는 코팅제로 이루어진 피막의 가스 배리어성이 불충분해진다. 비누화도는, 적합하게는 82몰% 이상이고, 보다 적합하게는 85몰% 이상이다. 한편, 비누화도가 99.99몰%를 초과하는 경우에는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 안정적으로 제조할 수 없다. 비누화도는, 적합하게는 99.5몰% 이하이고, 보다 적합하게는 99몰% 이하이고, 더욱 적합하게는 98.5몰% 이하이다. 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 비누화도는 JIS K6726(1994년)에 준하여 측정할 수 있다.

[0042] (점도 평균 중합도)

[0043] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 점도 평균 중합도는 200 내지 5,000이다. 점도 평균 중합도가 200 미만인 경우에는, 얻어지는 코팅제로 이루어진 피막의 가스 배리어성이 불충분해진다. 점도 평균

중합도는, 적합하게는 250 이상이고, 보다 적합하게는 300 이상이고, 더욱 적합하게는 400 이상이다. 한편, 점도 평균 중합도가 5,000을 초과하는 경우에는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 수용액의 점도가 지나치게 높아져, 취급이 곤란해진다. 점도 평균 중합도는, 적합하게는 4,500 이하이고, 보다 적합하게는 4,000 이하이고, 더욱 적합하게는 3,500 이하이다. 점도 평균 중합도 P는 JIS K6726(1994년)에 준하여 측정할 수 있다. 즉, 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 비누화도 99.5몰% 이상으로 재비누화하고, 정제한 후, 30℃의 수중에서 측정된 극한 점도[η](L/g)로부터 다음 식에 의해 구할 수 있다.

[0044]
$$P = ([\eta] \times 10000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0045] (다른 단량체 단위)

[0046] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위라면, 비닐 알코올 단위, 에틸렌 단위 및 비닐에스테르 단위 이외의 단량체 단위를 함유하고 있어도 좋다. 이러한 단량체로서는, 프로필렌, n-부텐, 이소부틸렌 등의 α-올레핀; 아크릴산 및 이의 염; 아크릴산 에스테르; 메타크릴산 및 이의 염; 메타크릴산 에스테르; 아크릴아미드; N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 아크릴아미드프로판설폰산 및 이의 염, 아크릴아미드프로필디메틸아민 및 이의 염 또는 이의 4급염, N-메틸올아크릴아미드 및 이의 유도체 등의 아크릴아미드 유도체; 메타크릴아미드; N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, 메타크릴아미드프로판설폰산 및 이의 염, 메타크릴아미드프로필디메틸아민 및 이의 염 또는 이의 4급염, N-메틸올메타크릴아미드 및 이의 유도체 등의 메타크릴아미드 유도체; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, i-프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, i-부틸비닐에테르, t-부틸비닐에테르, 도데실비닐에테르, 스테아릴비닐에테르 등의 비닐에테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴; 염화 비닐, 불화 비닐 등의 할로겐화 비닐; 염화 비닐리덴, 불화 비닐리덴 등의 할로겐화 비닐리덴; 아세트산 알릴, 염화 알릴 등의 알릴 화합물; 말레산, 이타콘산, 푸마르산 등의 불포화 디카복실산 및 이의 염 또는 이의 에스테르; 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실릴 화합물; 아세트산 이소프로페닐 등을 들 수 있다. 이러한 단량체의 함유율은, 사용되는 목적이나 용도 등에 따라서 다르지만, 바람직하게는 10몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 5몰% 미만이고, 더욱 바람직하게는 1몰% 미만이고, 0.5몰% 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0047] [에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 제조방법]

[0048] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 적합한 제조방법은, 에틸렌과 비닐에스테르를 공중합하여 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 얻는 중합 공정; 상기 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 비누화하여, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 용매를 포함하는 고체 블록을 얻는 비누화 공정; 상기 고체 블록을 분쇄하여 웨트 입자를 얻는 분쇄 공정; 상기 웨트 입자로부터 상기 용매의 일부를 기계적으로 탈액하여 탈액 입자를 얻는 탈액 공정; 및 상기 탈액 입자로부터 상기 용매의 잔부를 가열에 의해 제거하여 건조 입자를 얻는 건조 공정을 포함하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 제조방법으로서,

[0049] 상기 탈액 입자가 40 내지 65질량%의 상기 용매를 함유하고, 또한

[0050] 상기 탈액 입자 중의, 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상이고, 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 2질량% 미만인 제조방법이다.

[0051] 상기 제조방법과 같이, 비누화 공정 후의 고체 블록을 분쇄하고 나서 탈액하여 얻어지는 탈액 입자가, 특정 비율의 용매를 포함하고, 또한 특징의 입도 분포를 갖는 것이 중요하며, 이것들에 의해서, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 수용액을 조제할 때에, 덩어리진 분말이 되지 않고, 용해 속도가 커진다. 이하, 제조방법의 각 공정에 대하여 상세하게 설명한다.

[0052] (중합 공정)

[0053] 에틸렌과 비닐에스테르의 공중합 방법으로서, 괴상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등의 공지의 방법을 들 수 있다. 이 중에서도, 무용매 또는 알코올 등의 유기 용매 중에서 중합하는 괴상 중합법이나 용액 중합법을 통상 채용할 수 있지만, 용액 중합법이 바람직하다. 상기 알코올로서는, 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올을 들 수 있고, 메탄올이 특히 바람직하다. 중합 조작시에는, 회분법, 반회분법 및 연속법 중의 어느 중합 방식도 채용할 수 있다. 중합 반응기로서는, 회분 반응기, 관형 반응기, 연속조형 반응기 등을 들 수 있다. 공중합에 사용되는 개시제로서는, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-발레로니트릴), 과산화 벤조일, n-프로필퍼옥시디카보네이트 등의 아조계 개시제 또는 과산화물계 개시제 등의 공지의 개시제를 들 수 있다.

- [0054] 중합 온도에 특별히 한정은 없고, 0 내지 180℃ 정도가 바람직하고, 실온 내지 160℃가 보다 바람직하고, 30 내지 150℃가 더욱 바람직하다. 중합시에 사용하는 용매의 비점 이하에서 중합할 때에는 감압 비등 중합, 상압 비등 중합 중 어느 것이든 선택할 수 있다. 또한 중합시에 사용하는 용매의 비점 이상에서 중합할 때에는 가압 비(非)비등 중합, 가압 비등 중합 중 어느 것이든 선택할 수 있다.
- [0055] 중합시에서의 중합 반응기 내의 에틸렌 압력은 0.01 내지 0.9MPa가 바람직하고, 0.05 내지 0.7MPa가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.65MPa가 더욱 바람직하다. 중합 반응기 출구에서의 중합물은 특별히 한정되지 않지만, 10 내지 90%가 바람직하고, 15 내지 85%가 보다 바람직하다.
- [0056] 중합 공정에 있어서, 얻어지는 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 점도 평균 중합도를 조절하는 것 등을 목적으로 하여, 연쇄 이동제를 공존시켜도 좋다. 연쇄 이동제로서는, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부틸알데하이드, 벤즈알데하이드 등의 알데하이드; 아세톤, 메틸에틸케톤, 헥산, 사이클로헥산 등의 케톤; 2-하이드록시에탄티올 등의 머캅탄; 티오아세트산 등의 티오카복실산; 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌 등의 할로젠화 탄화수소 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 알데하이드 및 케톤이 적합하게 사용된다. 연쇄 이동제의 첨가량은, 첨가하는 연쇄 이동제의 연쇄 이동 정수 및 목적으로 하는 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 점도 평균 중합도에 따라서 결정되지만, 통상, 사용하는 비닐에스테르 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부이다.
- [0057] (비누화 공정)
- [0058] 중합 공정에서 얻어진 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를, 유기 용매 중에서, 촉매의 존재 하에서 가알코올 분해 또는 가수분해 반응에 의해서 비누화한다. 비누화 공정에서 사용되는 촉매로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메톡사이드 등의 염기성 촉매; 또는, 황산, 염산, p-톨루엔설폰산 등의 산성 촉매를 들 수 있다. 비누화 공정에서 사용되는 유기 용매는 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 에탄올 등의 알코올; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸 등의 에스테르; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 이 중에서도, 메탄올, 또는 메탄올과 아세트산 메틸과의 혼합 용액을 용매로서 사용하고, 염기성 촉매인 수산화나트륨의 존재 하에 비누화 반응을 행하는 것이 간편하고 바람직하다. 비누화 촉매의 사용량은, 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 중의 비닐에스테르 단량체 단위 에 대한 몰비로 0.001 내지 0.5가 바람직하다. 상기 몰비는, 보다 적합하게는 0.002 이상이다. 한편, 상기 몰비는, 보다 적합하게는 0.4 이하이고, 더욱 적합하게는 0.3 이하이다.
- [0059] 비누화 공정의 적합한 실시양태는 이하와 같다. 우선, 중합 공정에서 얻어진 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 용액에 대하여, 수산화나트륨과 같은 비누화 촉매를 첨가하여 혼합한다. 이때의 용매는 메탄올인 것이 바람직하다. 혼합 당초에는 균일한 액체이지만, 비누화 반응이 진행하여 폴리머 중의 비닐에스테르 단위가 비누화되어 비닐 알코올 단위로 변환되면, 용매에 대한 용해도가 저하되어, 폴리머가 용액 중에 석출된다. 이때, 용액 중에는 메탄올에 의한 알코올리시스로 생성된 아세트산 메틸이 포함된다. 비누화 반응이 진행함에 따라서, 폴리머의 석출량이 서서히 증가하여 슬러리가 되어, 이의 유동성을 잃는다. 따라서, 비누화 반응을 균일하게 진행시키기 위해서는 유동성을 잃을 때까지 충분히 혼합하는 것이 중요하다.
- [0060] 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 용액과 비누화 촉매를 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 스테틱 믹서, 니더, 교반 날개 등 다양한 방법을 채용할 수 있지만, 스테틱 믹서를 사용하는 것이 연속적으로 균일하게 혼합할 수 있어 바람직하다. 이 경우, 중합조에 접속된 배관 중에서 중합 공정 후의 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 용액에 비누화 촉매를 첨가하고, 그 후 스테틱 믹서를 통과시켜 혼합하여 페이스트를 얻는다. 스테틱 믹서 중의 반응액의 온도는 통상 20 내지 80℃이다.
- [0061] 스테틱 믹서를 통과한 페이스트 중의 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 비누화 반응을 진행시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 이동하는 벨트 위에 상기 페이스트를 올려 놓고, 상기 벨트를 일정한 온도로 유지된 조(槽) 중에서 이동시키면서 비누화 반응을 진행시키는 방법이 적합하다. 벨트 위의 페이스트는 유동성이 손실되어 고체 상태가 되고, 고체 상태에서 비누화 반응이 추가로 진행된다. 이 방법에 의해서, 고체 상태에서 연속적으로 비누화 반응을 진행시킬 수 있고, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 용매를 포함하는 고체 블록이 얻어진다. 비누화 온도는 적합하게는 20 내지 60℃이다. 비누화 온도가 지나치게 낮은 경우에는 반응 속도가 저하된다. 비누화 온도는 보다 적합하게는 25℃ 이상이고, 더욱 적합하게는 30℃ 이상이다. 한편, 비누화 온도가 지나치게 높으면, 다량의 용매가 증발하여, 얻어지는 고체 블록 중의 용매의 함유율이 낮아져, 얻어지는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 용해성이 악화되어 버린다. 비누화 온도는, 보다 적합하게는 55℃ 이하이고, 더욱 적합하게는 50℃ 이하이다. 비누화 시간은 5분 이상 2시간 이하인 것이 바람직하다. 비누화 시간은 보다 적합하게는 8분 이상이고, 더욱 적합하게는 10분 이상이다. 또한, 비누화 시간은 보다 적합하게는 1시간 이하이고, 더욱 적합

하계는 45분 이하이다.

[0062] (분쇄 공정)

[0063] 비누화 공정에서 얻어진 고체 블록을 분쇄함으로써 용매를 함유하는 웨트 입자가 얻어진다. 이때 사용되는 분쇄기는 분쇄기의 회전수 등을 조정하여, 본 발명에서 규정하는 입도 분포로 할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지의 분쇄기, 파쇄기를 사용할 수 있다. 비누화 공정을 거쳐 얻어지는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 역학적 특성상, 커터 밀, 기요틴식 절단기, 왕복 커터식, 1축, 2축, 3축 전단 파쇄기 등의 절단형 파쇄기가 바람직하다. 분쇄시에 고체 블록과 접촉하는 파쇄 날의 로크웰 경도(HRC)는 40 내지 70인 것이 바람직하다. 상기 경도는 45 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 경도는 65 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 파쇄 날의 회전수는 200 내지 550rpm인 것이 바람직하다. 상기 회전수는, 225rpm 이상인 것이 보다 바람직하고, 250rpm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 회전수는, 500rpm 이하인 것이 보다 바람직하고, 450rpm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0064] 종래, 비누화 공정에서 얻어진 고체 블록의 분쇄에는, 로크웰 경도 40 미만의 파쇄 날을 구비하고, 550rpm을 초과하는 회전수로 운전되는 분쇄기가 일반적으로 사용되고 있었다. 사용되는 파쇄 날의 로크웰 경도가 낮기 때문에, 파쇄 날의 마모가 진행되기 쉽고, 마모된 파쇄 날로 절단함에 의한 분쇄 불균일이 발생하기 쉬웠다. 또한, 고회전수로 고체 블록을 분쇄한 경우에는, 분쇄의 충격에 의해 고체 블록이 파쇄기 투입구에서 크게 상하로 진동해 버려, 분쇄시의 파단 불균일이 발생해 버렸다. 이러한 사정에 의해, 종래는, 본 발명에서 규정하는 특정의 입도 분포를 갖는 입자를 안정적으로 얻는 것이 곤란했다. 한편, 파쇄 날의 로크웰 경도가 70을 초과하는 경우에는, 고경도인 한편으로 인성이 저하하기 때문에, 분쇄시에 파쇄 날의 미소 칩핑이 발생해 버려, 이에 의해 분쇄 불균일을 발생시키는 경향이 있다. 또한, 분쇄기의 회전수가 200rpm 미만인 경우에는, 분쇄 효율이 저하되는 경향이 있다.

[0065] (세정 공정)

[0066] 분쇄 공정 이후, 필요에 따라서 아세트산나트륨 등의 불순물의 제거를 목적으로 세정 공정을 추가하여 웨트 입자를 세정해도 좋다. 세정액으로서, 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올, 아세트산 메틸 등의 저급 지방산 에스테르, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 세정 공정의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 20℃ 내지 세정액의 비점의 온도에서 30분 내지 10시간 정도 세정하는 것이 바람직하다.

[0067] (탈액 공정)

[0068] 분쇄 공정 후, 경우에 따라서는 세정 공정 후, 상기 웨트 입자로부터 상기 용매의 일부를 기계적으로 탈액함으로써 탈액 입자가 얻어진다. 이때 사용되는 탈 액기는 원심 탈액기가 바람직하다. 원심 탈액기로서는, 연속적인 원심 탈액이 가능한 것이 바람직하고, 예를 들어 자동 배출형 원심 탈액기, 스크류 배출형 원심 탈액기, 진동 배출형 원심 탈액기, 압출판형 원심 탈액기 등을 들 수 있다. 종래, 분쇄 입자의 탈액에는 압착 탈액기가 사용되고 있었다. 그러나, 얻어지는 탈액 입자의 용매 함유율을 상기 특정의 범위로 하기 위해서는 압착 강도를 강화할 필요가 있고, 그 결과 탈액 입자의 변형이나 파괴가 발생하여 입도 분포가 본 발명에서 규정하는 범위를 벗어나 있었다. 즉, 종래의 방법으로는 탈액 입자의 입도 분포 및 용매 함액률의 값을 동시에 달성하는 것은 곤란했다. 본 발명의 탈액 공정에 있어서는, 상기하는 원심 탈액기를 사용함으로써, 본 발명에서 규정하는 입도 분포 및 용매 함유율을 갖는 탈액 입자를 용이하게 얻을 수 있다.

[0069] 이렇게 하여 얻어지는 탈액 입자가, 40 내지 65질량%의 용매를 함유하는 것이 중요하다. 용매의 함유율이 40질량% 미만인 경우, 지나치게 건조한 입자가 섞이게 되고, 건조 공정 후에 용해하기 어려운 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 섞이게 되어, 상기 수학식 I을 만족하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 얻어지지 않는다. 용매의 함유율은, 적합하게는 42질량% 이상이고, 보다 적합하게는 45질량% 이상이다. 한편, 용매의 함유율이 65질량%를 초과하는 경우, 입자의 표면과 내부에서 열 이력에 차가 생겨, 상기 수학식 I을 만족하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 얻어지지 않고, 건조에 필요한 에너지가 증가한다. 용매의 함유율은, 적합하게는 62질량% 이하이고, 보다 적합하게는 59질량% 이하이다. 용매의 함유율은, 탈액 입자의 평균값이다. 탈액 입자에서의 용매의 함유율은, 웨트 입자에서의 용매의 함유율에 비하여, 3질량% 이상 낮은 것이 바람직하고, 5질량% 이상 낮은 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이상 낮은 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 또한, 상기 탈액 입자 중의, 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상이고, 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 2질량% 미만인 것이 중요하다. 즉, 조대 입자를 많이 함유하지 않고, 게다가 미립자도 많이 포함하지 않는 것이 중요하다. 본 발명에 있어서, 체의 메쉬 사이즈는, JIS Z 8801-

1(2006년)의 공칭 메쉬 사이즈에 준거한다.

- [0071] 상기 탈액 입자 중의 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과하는 입자의 함유율은 80질량% 이상이다. 탈액 입자가 조대 입자를 많이 포함하고 있는 경우에는, 그 입자의 중심까지 충분히 건조하기 위해서 고온 또는 장시간의 건조가 필요해져, 건조에 필요한 에너지가 증가한다. 게다가 고온 또는 장시간의 건조를 실시함으로써, 보다 작은 입자의 결정화가 지나치게 진행되어, 건조 공정 후에 용해하기 어려운 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 섞이게 된다. 또한, 조대 입자의 존재에 의해서 건조기 내에서의 전열 불균일이 생겨 버린다. 이상과 같은 사정에 의해서, 상기 수학식 I을 만족하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 얻어지지 않는다. 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과하는 입자의 함유율은, 적합하게는 82질량% 이상이고, 보다 적합하게는 85질량% 이상이다. 한편, 생산 효율을 고려하면, 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과하는 입자의 함유율은, 적합하게는 99질량% 이하이고, 보다 적합하게는 98질량% 이하이다.
- [0072] 상기 탈액 입자 중의 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율은 2질량% 미만이다. 탈액 입자가 미립자를 많이 포함하고 있는 경우에는, 그 후에 건조를 실시함으로써, 상기 미립자의 결정화가 지나치게 진행되어, 건조 공정 후에 용해하기 어려운 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 많이 섞여 버린다. 또한, 미립자가 건조기의 바닥부에 체류하여 과잉으로 열을 받아서 결정화도가 지나치게 높아지고, 역시 용해성이 저하된 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 섞인다. 이러한 사정에 의해서, 상기 수학식 I을 만족하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자가 얻어지지 않는다. 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율은, 적합하게는 1.9질량% 이하이고, 보다 적합하게는 1.8질량% 이하이다. 한편, 생산 효율을 고려하면, 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율은, 적합하게는 0.05질량% 이상이고, 보다 적합하게는 0.1질량% 이상이다.
- [0073] (건조 공정)
- [0074] 탈액 공정 후에 상기 탈액 입자를 건조 공정에 제공함으로써, 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 원통 건조기를 사용하는 열풍 건조가 바람직하고, 건조시의 입자의 온도는 80 내지 120℃가 바람직하다. 상기 온도가 지나치게 낮으면 생산 효율이 저하된다. 상기 온도는 90℃ 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상기 온도가 지나치게 높으면, 결정화가 지나치게 진행되는 입자가 생겨, 용해성이 악화된다. 상기 온도는 110℃ 이하가 보다 바람직하다. 또한, 건조 시간은 2 내지 10시간이 바람직하고, 3 내지 8시간이 보다 바람직하다. 건조시의 조건을 상기 범위로 함으로써, 수학식 I을 충족하는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 간편하게 제조할 수 있다.
- [0075] (추가 분쇄 공정)
- [0076] 건조 공정 후, 입자 직경을 추가로 작게 하기 위해서, 추가 분쇄 공정을 제공하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 물에 대한 용해 속도가 큰 입자로 할 수 있다. 추가 분쇄 공정에서 사용하는 분쇄기는, 상기 분쇄 공정에서 사용한 것과 동일한 분쇄기를 사용할 수 있다.
- [0077] 추가 분쇄 공정에서 얻어진 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 메쉬 사이즈 2.5mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상인 것이 바람직하다. 메쉬 사이즈 2.5mm의 체를 통과하는 입자가 80질량% 미만인 경우, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시켜 수용액을 조제할 때에 용해 속도가 낮아져, 고온에서 장시간의 가열이 필요해진다. 메쉬 사이즈 2.5mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 83질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 80질량% 이상인 것이 바람직하다. 이로써, 물에 대한 용해 속도가 보다 한층 향상된다. 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 83질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0078] 한편, 추가 분쇄 공정에서 얻어진 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는, 메쉬 사이즈 0.15mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 메쉬 사이즈 0.15mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 20질량%를 초과하는 경우, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자를 물에 용해시킬 때에 덩어리진 분말이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다. 메쉬 사이즈 0.15mm의 체를 통과하는 입자의 함유율이 17질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0079] (에틸렌-비닐 알코올 공중합체 수용액)
- [0080] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는 물에 대한 용해성이 우수하고, 용해시에 덩어리진 분말이 생기기 어렵고, 게다가 용해 속도가 빠르다. 따라서, 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는 수용액으로서 사용하는 것이 적합하다. 수용액에서의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 적합한 함유율은,

물 100질량부에 대하여 2 내지 100질량부이고, 용도에 따라서 조정된다.

- [0081] (코팅제)
- [0082] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 적합한 용도가 코팅제이다. 상기 코팅제로 이루어진 피막은 특정의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 함유하기 때문에, 고습도 하에서의 가스 배리어성이 우수하다. 가스 배리어성 지표가 되는 산소 투과율은, 상기 코팅제를 제작하여 얻어지는 필름을 180℃의 공기 중에서 120초간 열처리하고, 20℃, 85%RH에서 조습한 후, 필름의 산소 투과율을 측정하고, 그것을 상기 코팅제의 두께를 20 μm로 환산한 산소 투과율이다. 또한, 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체로 이루어진 층을 포함하는 적층체의 경우에는, 상기 적층체의 산소 투과율을 측정하고, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체층의 두께를 20 μm로 환산한 산소 투과율이다. 통상, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체층의 산소 가스 배리어에 비교하여 기재 필름의 산소 가스 배리어성은 매우 낮기 때문에, 적층체의 산소 가스 배리어성은 에틸렌-비닐 알코올 공중합체층의 산소 가스 배리어성에 의해 실질적으로 결정된다. 따라서, 적층체의 경우라도, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체층의 두께를 20 μm로 환산한 산소 투과율을 산출하는 것이 가능하다. 이하, 특별히 명시가 없는 한, 산소 투과율이란, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체층의 두께를 20 μm로 환산한 산소 투과율을 의미한다. 상기 방법으로 측정된 산소 투과율은 15cc/m²·day·atm 이하가 바람직하고, 10cc/m²·day·atm 이하가 보다 바람직하고, 5cc/m²·day·atm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0083] 본 발명의 코팅제에는, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체에 추가로, 무기 충상 화합물, 가교제, 계면활성제, 레벨링제, 방미제(防黴劑), 방부제 등을 첨가해도 좋다.
- [0084] 무기 충상 화합물로서는, 예를 들면 운모류, 탈크, 몬모릴로나이트, 카올리나이트, 버미클라이트 등을 들 수 있다. 무기 충상 화합물을 첨가함으로써, 가스 배리어성, 필름의 강도 및 취급성이 향상된다.
- [0085] 가교제로서는, 예를 들면 에폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물, 알데하이드 화합물, 티탄계 화합물, 실리카 화합물, 알루미늄 화합물, 지르코늄 화합물, 붕소 화합물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 콜로이드 실리카, 알킬실리케이트 등의 실리카 화합물이 바람직하다. 가교제를 첨가함으로써, 내수성을 부여할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 코팅제를 도포하는 기재로서는, 폴리올레핀 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름 등의 필름이나 종이, 부직포 등을 들 수 있다. 기재의 두께(연신하는 경우에는 최종적인 두께)로서는, 5 내지 100 μm가 바람직하다.
- [0087] 본 발명의 코팅제를 기재에 도포하여 적층체를 얻을 때에는, 통상 수용액의 형태로 도포된다. 수용액 중의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 함유율은 특별히 한정되지 않지만, 3 내지 50질량%가 바람직하고, 5 내지 40질량%가 보다 바람직하다. 농도가 3질량% 미만인 경우에는, 코팅제를 도포 후에 건조할 때에 고온에서 장시간의 건조가 필요해지는 경향이 있다. 한편, 농도가 50질량%를 초과하는 경우에는, 코팅제의 점도가 지나치게 높아져 도공성이 저하되는 경향이 있다.
- [0088] 코팅제의 도공시의 온도는 20 내지 80℃가 바람직하다. 도공 방법은, 그라비아 롤 코팅법, 리버스 그라비아 코팅법, 리버스 롤 코팅법, 메이어바 코팅법이 적합하게 사용된다. 코팅제의 도공 방법으로서, 기재 필름의 연신이나 열처리를 한 후에 도공하는 방법, 도공한 후에 적층체를 연신이나 열처리하는 방법을 들 수 있다. 코팅제의 두께(연신하는 경우에는 최종적인 두께)는, 0.1 내지 20 μm가 바람직하고, 0.1 내지 9 μm가 보다 바람직하다.
- [0089] 본 발명의 코팅제를 기재에 도공한 후의 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 폴리올레핀 필름, 폴리에스테르 필름 또는 폴리아미드 필름으로 이루어진 필름의 표면에 코팅제를 도공한 후, 증발 속도 2 내지 2,000g/m²·min으로 건조하는 것이 바람직하고, 50 내지 500g/m²·min이 보다 바람직하다.
- [0090] 본 발명의 코팅제로 이루어진 도공층과 기재층 사이에는, 접착성을 향상시키는 관점에서 접착성 성분층을 삽입할 수 있다. 접착성 성분은, 코팅제를 도공하기 전에, 기재 필름의 표면에 도포하거나, 코팅제의 수용액 중에 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0091] (기타 용도)
- [0092] 본 발명의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자는 다양한 용도로 사용할 수 있다. 이하에 그 예를 들지만 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] (1) 염화 비닐 분산제 용도: 염화 비닐, 염화 비닐리텐의 현탁 중합용 분산 안정제 및 분산 조제

- [0094] (2) 피복제 용도: 사이즈제, 섬유 가공제, 피혁 마무리제, 도료, 방담제, 금속 부식 방지제, 아연 도금용 광택제, 대전 방지제
- [0095] (3) 접착제·바인더 용도: 접착제, 점착제, 재습 접착제, 각종 바인더, 시멘트나 모르타르용 첨가제
- [0096] (4) 분산 안정제 용도: 도료나 접착제 등의 유기·무기 안료의 분산 안정제, 각종 비닐 화합물의 유화 중합용 분산 안정제, 비투멘 등의 후유화제(後乳化劑)
- [0097] (5) 종이 가공 용도: 지력 증강제, 내유·내용제 부여제, 평활성 향상제, 표면 광택 개량 조제, 눈먹임제, 배리어제, 내광성 부여제, 내수화제, 염료·현색제 분산제, 접착력 개량제, 바인더
- [0098] (6) 농업 용도: 농약용 바인더, 농약용 전착제, 농업용 피복제, 토양 개량제, 침식 방지제, 농약용 분산제
- [0099] (7) 의료·화장품 용도: 조립(造粒) 바인더, 코팅제, 유화제, 첨부제, 결합제, 필름 제제(製劑) 기재, 피막 형성제
- [0100] (8) 점도 조정제 용도: 증점제, 레올로지 조정제
- [0101] (9) 응집제 용도: 수중 현탁물 및 용존물의 응집제, 금속 응집제
- [0102] (10) 필름 용도: 수용성 필름, 편광 필름, 배리어 필름, 섬유 제품 포장용 필름, 종자 양생 시트, 식생 시트, 시드 테이프, 흡습성 필름
- [0103] (11) 성형물 용도: 섬유, 필름, 시트, 파이프, 튜브, 방루막(防漏膜), 케미컬 레이스용 수용성 섬유, 스폰지
- [0104] (12) 수지 원료 용도: 폴리비닐부티랄용 원료, 감광성 수지 원료, 그래프트 중합체 원료, 각종 겔 원료
- [0105] (13) 후반응 용도: 저분자 유기 화합물, 고분자 유기 화합물, 무기 화합물과의 후반응 용도
- [0106] 본 발명은, 본 발명의 효과를 나타내는 한, 본 발명의 기술적 범위 내에서, 상기 구성을 다양하게 조합한 형태를 포함한다.
- [0107] **실시예**
- [0108] 다음으로, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0109] [에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 에틸렌 단위의 함유율]
- [0110] 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 전구체 또는 재초화물(再酢化物)인 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 ¹H-NMR로부터 구했다. 즉, 얻어진 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 재침 정제를 n-헥산과 아세톤의 혼합 용액을 사용하여 3회 이상 행한 후, 80℃에서의 감압 건조를 3일간 행하여, 분석용 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 제작했다. 분석용 에틸렌-비닐에스테르 공중합체를 DMSO-d₆에 용해하고, 80℃에서 ¹H-NMR(500MHz) 측정했다. 비닐에스테르의 주쇄 메틴에 유래하는 피크(4.7 내지 5.2ppm)와 에틸렌, 비닐에스테르의 주쇄 메틸렌에 유래하는 피크(0.8 내지 1.6ppm)를 사용하여 에틸렌 단위의 함유율을 산출했다.
- [0111] [에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 점도 평균 중합도]
- [0112] 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 점도 평균 중합도는, JIS K6726(1994년)에 기재된 방법에 의해 구했다.
- [0113] [에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 비누화도]
- [0114] 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 비누화도는, JIS K6726(1994년)에 기재된 방법에 의해 구했다.
- [0115] [에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 수중 결정화도]
- [0116] 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 시료를, 각 온도(30℃, 70℃)의 H₂O-d₂ 중에 40분 정치한 후, 정치시의 온도와 동일한 온도 하에서 펄스 NMR 측정을 행했다. 얻어진 완화 곡선의 0 내지 0.8ms의 범위를, 하기 수학적 III으로 오차 최소 제곱법을 사용하여 피팅했다.

[0117] [수학식 III]

$$y = y_0 + A_1 \times \exp \left[-0.5 \times \left(\frac{t}{\text{Tau}_1} \right)^2 \right] + A_2 \times \exp \left[-\frac{1}{W} \times \left(\frac{t}{\text{Tau}_2} \right)^W \right]$$

[0118]

[0119] [덩어리진 분말성(繼粉性)]

[0120] 300ml 세퍼러블 플라스크에 증류수 150ml를 넣고, 내온이 70℃가 될 때까지 승온했다. 승온 후, 150rpm의 교반 하에 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자 6g을 첨가했다. 첨가 직후의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 상태를 육안으로 관찰하고, 이하와 같이 평가했다.

[0121] A: 덩어리진 분말이 되지 않는다.

[0122] B: 덩어리진 분말이 되지만, 5분간의 교반에 의해 덩어리진 분말이 해소되었다.

[0123] C: 덩어리진 분말이 되고, 5분간 교반해도 덩어리진 분말은 해소되지 않았다.

[0124] [용해성]

[0125] 500ml 세퍼러블 플라스크에 증류수 288g을 넣고, 내온이 85℃가 될 때까지 승온했다. 승온 후, 150rpm의 교반 하에 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자 12g을 첨가했다. 첨가 후 30분 경과한 단계에서 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 수용액을 채취했다. 채취한 수용액을 No. 5A의 여과지로 여과하고, 그 여액을 125℃, 3시간 건조함으로써 수용액 중에 용해된 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 질량 A(g)를 구했다. 또한, 시료의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자 12g을 125℃, 3시간 건조함으로써, 그 불휘발분량 B(g)를 구했다. 그리고, 용해도(질량%)=A/B×100을 산출했다. 산출한 용해도는, 이하의 기준에 따라서 평가했다.

[0126] A: 60질량% 이상

[0127] B: 50질량% 이상 60질량% 미만

[0128] C: 50질량% 미만

[0129] [실시에 1]

[0130] (중합 공정)

[0131] 환류 냉각기, 원료 공급 라인, 반응액 취출 라인, 온도계, 질소 도입구, 에틸렌 도입구 및 교반 날개를 구비한 연속 중합조를 사용했다. 연속 중합조에 아세트산 비닐 67L/hr, 메탄올 147L/hr, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)의 1% 메탄올 용액 2.6L/hr를 정량 펌프를 사용하여 연속적으로 공급했다. 조내(槽內) 에틸렌 압력이 0.23MPa가 되도록 조정했다. 중합조 내의 액면이 일정해지도록 연속 중합조로부터 중합액을 연속적으로 취출했다. 연속 중합조 출구의 중합률이 30%가 되도록 조정했다. 연속 중합조의 체류 시간은 5시간이었다. 연속 중합조 출구의 온도는 60℃였다. 연속 중합조로부터 중합액을 회수하고, 회수한 액에 메탄올 증기를 도입함으로써 미반응의 아세트산 비닐 모노머의 제거를 행하여, 에틸렌-비닐에스테르 공중합체(PVAc)의 메탄올 용액(농도 32질량%)을 얻었다.

[0132] (비누화 공정)

[0133] 상기 중합 공정에서 얻은, 에틸렌-비닐에스테르 공중합체의 메탄올 용액(농도 32질량%)에, 비누화 촉매인 수산화나트륨의 메탄올 용액(농도 4질량%)을, 상기 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 중의 아세트산 비닐 유닛에 대한 수산화나트륨의 몰비가 0.012가 되도록 첨가했다. 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 용액 및 비누화 촉매 용액을 스태틱 믹서로 혼합하여 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물의 페이스트를 벨트 위에 올려 놓고, 40℃에서 18분 유지하여 비누화 반응을 진행시켰다. 이로써 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 용매를 포함하는 고체 블록이 얻어졌다. 중합 조건 및 비누화 조건에 대하여 표 1에 정리했다.

[0134] (분쇄 공정)

[0135] 상기 비누화 공정에서 얻어진 고체 블록을 1축 전단 파쇄기로 분쇄하여 웨트 입자를 얻었다. 상기 파쇄기에는 로크웰 경도가 45인 파쇄 날이 장착되고, 파쇄 날의 회전수는 250rpm이었다. 상기 웨트 입자의 용매 함유율은 69질량%였다.

- [0136] (탈액 공정)
- [0137] 상기 분쇄 공정에서 얻어진 웨트 입자를, 스크류 배출형 원심 탈액기로 탈액함으로써, 메쉬 사이즈 5.6mm의 체를 통과한 입자의 비율이 93질량%이고, 메쉬 사이즈 1.0mm의 체를 통과한 입자의 비율이 1.2질량%이고, 용매의 함유율이 55질량%인 탈액 입자를 얻었다. 분쇄 조건 및 탈액 조건에 대하여 표 2에 정리했다.
- [0138] (건조 공정)
- [0139] 상기 탈액 공정에서 얻어진 탈액 입자 600kg/hr(고형분)를, 입자 온도가 100℃가 되도록 건조기 내의 온도를 제어한 건조기에 연속적으로 공급했다. 건조기 내의 입자의 평균 체류 시간은 4시간이었다.
- [0140] (추가 분쇄 공정)
- [0141] 상기 건조 공정에서 얻어진 건조 입자를 해머 밀로 추가 분쇄하고, 메쉬 사이즈 1.4mm의 필터를 통과시켜, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자(입자 1)를 얻었다. 입자 1 중의 에틸렌-비닐 알코올 공중합체의 에틸렌 단위의 함유율은 2몰%이고, 점도 평균 중합도는 1,700이고, 비누화도는 98.5몰%였다. 입자 1의 Cw(30℃)는 35.5%이고, Cw(70℃)는 4.9%이고, 수확식 I의 값은 19.7이었다. 또한, 입자 1 전체 중, 메쉬 사이즈 2.5mm의 필터를 통과한 비율은 99질량%이고, 메쉬 사이즈 1.0mm의 필터를 통과한 비율은 94질량%이고, 메쉬 사이즈 0.15mm의 필터를 통과한 비율은 3질량%였다. 입자 1의 덩어리진 분말성 및 용해성을 상기한 방법에 따라서 평가한 결과를 표 3에 정리하여 나타낸다.
- [0142] [실시예 2 내지 9 및 비교예 1 내지 4]
- [0143] 중합 조건, 비누화 조건, 분쇄 조건 및 탈액 조건을 표 1 및 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자(입자 2 내지 13)를 제조했다. 얻어진 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자의 덩어리진 분말성 및 용해성을 실시예 1과 동일하게 평가했다. 평가 결과를 표 3에 정리하여 나타낸다.

표 1

	중합 조건					비누화 조건	
	에틸렌 (MPa)	아세트산 비닐 (L/hr)	메탄올 (L/hr)	개시제 (L/hr)	중합률 (%)	PVAc 농도 (질량 %)	NaOH (몰비)
실시예 1	0.23	671	147	2.6	30	32	0.012
실시예 2	0.23	671	147	2.6	30	32	0.010
실시예 3	0.1	618	2	168.2	78	45	0.008
실시예 4	0.1	618	2	168.2	78	45	0.002
실시예 5	0.26	741	64	1.7	26	25	0.020
실시예 6	0.47	726	113	2.2	28	30	0.012
실시예 7	0.61	631	160	7.6	43	40	0.020
실시예 8	0.69	626	170	75.8	70	45	0.015
실시예 9	0.26	741	64	1.7	26	25	0.020
비교예 1	0.23	671	147	2.6	30	32	0.010
비교예 2	0.23	671	147	2.6	30	32	0.010
비교예 3	0.26	741	64	1.7	26	25	0.020
비교예 4	0.23	671	147	2.6	30	32	0.010

[0144]

표 2

	분쇄 조건		탈액 조건	탈액 입자		
	회전수 (rpm)	로크웰 경도		탈액기의 종류	메쉬 사이즈 5.6mm 통과 (질량 %)	메쉬 사이즈 1.0mm 통과 (질량 %)
실시예 1	250	45	스크류 배출형 원심 탈액기	93	1.2	55
실시예 2	250	45	스크류 배출형 원심 탈액기	94	1.6	58
실시예 3	200	40	압출판형 원심 탈액기	85	1.1	60
실시예 4	200	40	압출판형 원심 탈액기	81	0.7	63
실시예 5	400	50	스크류 배출형 원심 탈액기	85	0.1	50
실시예 6	450	55	스크류 배출형 원심 탈액기	89	0.6	47
실시예 7	500	55	스크류 배출형 원심 탈액기	87	0.5	44
실시예 8	450	60	스크류 배출형 원심 탈액기	98	1.8	50
실시예 9	550	60	스크류 배출형 원심 탈액기	99	1.9	45
비교예 1	600	35	스크류 배출형 원심 탈액기	77	0.1	60
비교예 2	250	45	압착 탈액기	88	0.9	67
비교예 3	450	60	압착 탈액기	100	20	40
비교예 4	600	35	압착 탈액기	76	2.3	62

[0145]

표 3

	에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자										평가	
	공중합체 입자	에틸렌 단위의 함유율 (몰 %)	중합도	비누화도 (몰 %)	메쉬 사이즈 2.5mm 통과 (질량%)	메쉬 사이즈 1.0mm 통과 (질량%)	메쉬 사이즈 0.15mm 통과 (질량%)	Cw(30°C) (%)	Cw(70°C) (%)	수확식 I의 값	명어리진 분말성	용해성
실시예 1	입자 1	2	1700	98.5	99	94	3	35.5	4.9	19.7	A	A
실시예 2	입자 2	2	1700	93.0	99	94	5	9.7	2.1	6.9	A	A
실시예 3	입자 3	2	500	88.0	99	87	15	6.8	1.4	5.0	B	A
실시예 4	입자 4	2	500	80.0	99	90	17	5.6	1.2	4.2	B	B
실시예 5	입자 5	2	2300	99.3	80	4	0.1	49.6	15	17.4	A	B
실시예 6	입자 6	4	1700	98.5	99	95	4	48.2	11.7	18.9	A	A
실시예 7	입자 7	6	1000	99.2	99	93	7	51.4	16.8	16.8	A	B
실시예 8	입자 8	10	400	98.0	99	93	12	69.1	26.7	13.1	A	A
실시예 9	입자 9	4	1700	98.5	99	97	15	53.1	8.3	21.0	A	B
비표예 1	입자 10	2	1700	93.0	99	96	7	4.9	1.3	3.4	C	C
비표예 2	입자 11	2	1700	93.0	99	94	6	4.4	1.6	2.7	C	C
비표예 3	입자 12	2	2300	99.3	99	95	11	56	5.4	22.3	A	C
비표예 4	입자 13	2	1700	93.0	99	94	7	4.6	1.6	2.9	C	C

[0146]

[0147] [실시예 10]

[0148] (코팅제의 조제)

[0149] 공중합체 2(입자 2)의 농도 7질량% 수용액을 조제하고, 이 용액을 코팅제로 했다. 그라비아 코터를 사용하여, 앵커 코팅제가 발라진 두께 15 μm의 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트(OPET) 기재 필름의 표면에 상기 코팅액을 50°C에서 도공하고, 120°C에서 건조한 후에, 앵커 코팅제의 반응을 추가로 촉진하기 위해 180°C에서 120초간의 열처리를 행했다. 얻어진 필름에 대하여, 20°C, 85%RH에서의 산소 투과율을 측정한 결과 10.3cc/m²·day·atm 이었다. 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

[0150] [실시예 11 내지 14]

[0151] (코팅제의 조제)

[0152] 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 입자, 기재 필름 및 열처리 온도를 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 10과 마찬가지로 코팅제가 도공된 다층 필름을 제작했다. 얻어진 다층 필름에 대해서 가스 배리어성 지표로서 산소 투과율을 평가했다. 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	공중합체 입자	기재 필름			산소 투과율 (cc/m ² ·day·atm)
		종류 ¹⁾	앵커 코트	열처리 온도 (°C)	
실시예 10	입자 2	OPET	유	180	10.3
실시예 11	입자 6	OPET	유	160	7.6
실시예 12	입자 2	OPP	유	160	10.7
실시예 13	입자 7	OPP	유	160	4.8
실시예 14	입자 7	OPE	유	160	5.1

1) OPET: 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름

OPP: 연신 폴리프로필렌 필름

OPE: 연신 폴리에틸렌 필름

[0153]