(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0169157
(43) 공개일자 2023년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 216/06 (2006.01) *B32B 17/00* (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 216/06 (2013.01)
B32B 17/00 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2023-7034831
(22) 출원일자(국제) 2022년03월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/015056
(87) 국제공개번호 WO 2022/220085
국제공개일자 2022년10월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-067287 2021년04월12일 일본(JP)

(71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621
(72) 발명자
히라오카 노부타카
일본 3050841 이바라키켄 쓰쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 내
다카스기 아키오
일본 3050841 이바라키켄 쓰쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

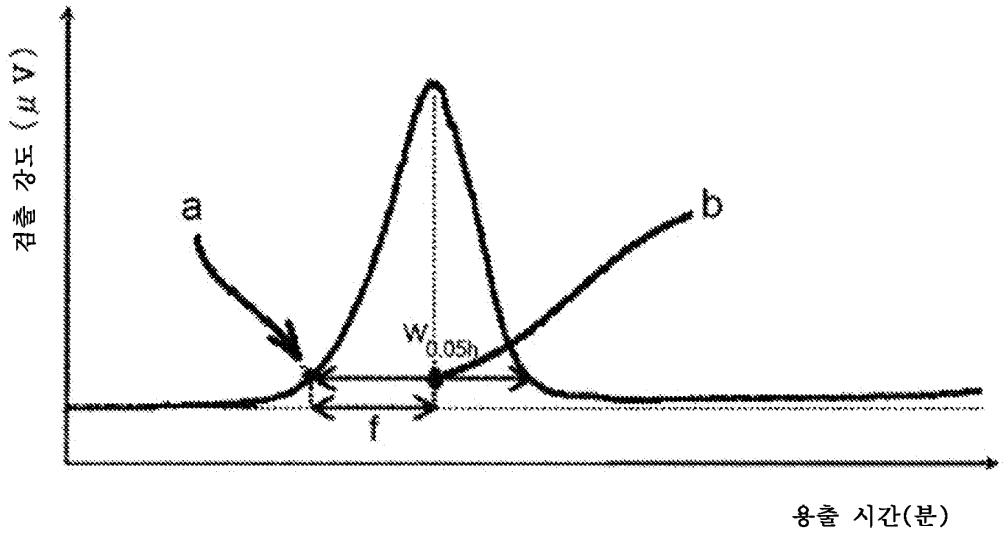
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물 및 상기 아세탈화물을 포함하는 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물로서, 상기 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위를 기준으로 하여, 20 내지 80몰%의 에틸렌 단위 및 4 내지 76몰%의 비닐알코올 단위를 포함하며, 아세탈화도는 5 내지 80몰%이고, 수학식 (1):$0.75 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.00$ [수학식 (1) 중, $W_{0.05h}/2f$는 JIS K 0124:2011에 준거하여 구할 수 있는 시메트리 계수를 나타냄] 및 수학식 (2): $1.27 \leq Tm/Tg \leq 1.35$ [수학식 (2) 중, Tm 및 Tg는 각각 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)를 나타냄] 를 충족하는, 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B32B 17/10 (2022.01)
B32B 27/28 (2013.01)
C08F 8/28 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
C08L 29/14 (2013.01)
(72) 발명자
니이무라 다쿠로
일본 3050841 이바라키켄 쓰쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 내
나카하라 아쓰히로
일본 3050841 이바라키켄 쓰쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 내
스기이 히로아키
일본 3050841 이바라키켄 쓰쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 내
아사누마 요시아키
일본 7138550 오카야마켄 구라시키시 다마시마오토시마 7471반치 주식회사 쿠라레 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물로서,

상기 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위를 기준으로 하여,

20 내지 80몰%의 에틸렌 단위 및

4 내지 76몰%의 비닐알코올 단위를 포함하며,

아세탈화도는 5 내지 80몰%이며,

수학식 (1):

$0.75 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.00$ (1)

〔수학식 (1) 중, $W_{0.05h}/2f$는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체 크로마토그래피 분석으로 구할 수 있는 시메트리 계수를 나타냄〕

및 수학식 (2):

$1.27 \leq Tm/Tg \leq 1.35$ (2)

〔수학식 (2) 중, Tm 및 Tg는 각각 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)를 나타냄〕

를 충족하는, 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물.

청구항 2

에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물로서,

상기 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위를 기준으로 하여,

20 내지 80몰%의 에틸렌 단위 및

4 내지 76몰%의 비닐알코올 단위를 포함하며,

아세탈화도는 5 내지 80몰%이며,

수학식 (1):

$0.75 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.00$ (1)

〔수학식 (1) 중, $W_{0.05h}/2f$는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체 크로마토그래피 분석으로 구할 수 있는 시메트리 계수를 나타냄〕

을 충족하고,

아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만인, 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물.

청구항 3

제1항에 있어서, 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만인, 아세탈화물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, SP 값이 $12.6(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하인, 아세탈화물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 아세탈화도가 5 내지 62몰%인, 아세탈화물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 아세탈화물(A) 및

상기 아세탈화물(A) 이외의 수지(B), 가소제, 산화 방지제 및 자외선 흡수제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 포함하며,

상기 아세탈화물(A)의 함유량은 70질량% 이상인, 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(Tms)는 120℃ 내지 180℃인, 조성물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 가소제의 함유량은 상기 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서 40질량부 이하인, 조성물.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제의 함유량은 상기 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서 10 내지 40질량부인, 조성물.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제의 SP 값은 9.2 내지 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$인, 조성물.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

수지(B)는 에틸렌비닐알코올 공중합체 및/또는 수학식 (3):

$Tm/Tg<1.27$ (3)

〔수학식 (3) 중, Tm 및 Tg는 각각 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)를 나타냄〕

을 충족하는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B)인, 조성물.

청구항 12

제6항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

수학식 (4):

$\Delta H_{AH}/H_A \leq 0.30$ (4)

〔수학식 (4) 중, ΔH_A는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 승온 속도 10℃/분으로 25℃로부터 140℃까지 승온하고, 140℃에서 30분간 유지한 후, 강온 속도 4℃/분으로 140℃로부터 -30℃까지 강온하고, 다시 승온 속도 10℃/분으로 -30℃로부터 200℃까지 승온하였을 때에 측정되는 결정 융해 열량을 나타내고, ΔH_{AH}는 상기 ΔH_A를 145℃에서 피크 분할하였을 때의 고온측의 결정 융해 열량을 나타냄〕

를 충족하는, 조성물.

청구항 13

(i) 에틸렌비닐알코올 공중합체, 알데하이드 및 용매를 포함하는 분산액을 조제하여, 알데하이드의 적어도 일부

를 에틸렌비닐알코올 공중합체 중에 함침시키는 공정 및

(ii) 공정 (i) 후, 분산액에 촉매를 첨가하여, 에틸렌비닐알코올 공중합체를 아세탈화하는 공정을 포함하며,

상기 에틸렌비닐알코올 공중합체는 다공질체이며,

상기 아세탈화를 고액(固液) 반응에 의해 실시하는,

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 아세탈화물의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 아세탈화물 또는 제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 함유하는 층을 1층 이상 포함하는, 수지 시트.

청구항 15

제14항에 기재된 수지 시트로 이루어지는, 접합 유리용 중간막.

청구항 16

2개의 유리판과, 상기 2개의 유리판 사이에 배치된 제15항에 기재된 접합 유리용 중간막을 갖는, 접합 유리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 특허출원은 일본 특허출원 제2021-067287호(출원일: 2021년 4월 12일)에 대해서 파리 조약 상의 우선권을 주장하는 것이며, 여기에 참조함으로써, 이의 전체가 본 명세서 내에 편입되는 것으로 한다.

[0002] 본 발명은 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물 및 이의 제조방법, 상기 아세탈화물을 함유하는 조성물, 상기 조성물을 포함하여 이루어지는 수지 시트, 상기 수지 시트로 이루어지는 접합 유리용 중간막, 및 상기 접합 유리용 중간막을 갖는 접합 유리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 접합 유리는 외부 충격을 받아 파손되더라도, 유리 파편이 비산하는 일이 적어 안전하므로, 자동차 등 차량의 앞 유리, 옆 유리, 뒷 유리나 항공기, 건축물 등의 창 유리 등으로 널리 사용되고 있다.

[0004] 접합 유리용 중간막으로서는 폴리비닐알코올을 아세탈화하여 얻어지는 비닐아세탈 수지, 특히, 비닐부티랄 수지에 액상 가소제를 배합한 조성물이 널리 사용되고 있다. 또한, α-올레핀-비닐알코올 공중합체를 아세탈화하여 얻어지는 α-올레핀에 의해 변성된 비닐아세탈계 공중합체 또한 접합 유리용 중간막에 사용하는 것이 검토중이다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 동 문헌에 기재된 α-올레핀 변성 폴리비닐아세탈 수지를 주제(主劑)로 한 안전 접합 유리용 중간막 조성물은 저온부터 고온까지 넓은 온도 영역에서 우수한 내관통 강도를 갖는다고 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, 내수성이 향상하고, 또한, 가소제와의 상용성이 개선된 비닐아세탈계 중합체 및 상기 비닐아세탈계 중합체를 주성분으로 한 접합 유리용 중간막이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 유리와의 접착이 용이하여, 광선 투과성, 유연성, 수증기 배리어성이 높고, 흡수율이 작은, 폴리비닐아세탈 수지로 이루어진 시트가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개소63-79741호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2004-68013호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 특개2011-57737호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 최근, 접합 유리에 대한 요구 성능이 높아져, 접합 유리를 구성하는 접합 유리용 중간막에 대해서도, 접합 유리 제작 조건에 관계없이 우수한 투명성을 유지하는 것, 우수한 내열성 및 내관통성을 갖는 것 등이 요구되게 되었다. 특히, 내열성에 관해서는, 보다 높은 내열성, 예를 들면, 고온 환경 하에서도 높은 자립성을 갖는 것, 높은 내크리프성을 가지며, 장시간 경과한 후에도 높은 강도를 유지할 수 있는 것 등이 요구되고 있다.

[0008] 그러나, 본 발명자들의 검토에 따르면, 특허문헌 1 내지 3에 기재되어 있는 바와 같은 α-올레핀에 의해 변성된 비닐아세탈계 공중합체를 포함하여 이루어지는 시트는 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 반드시 충분하지 않은 경우가 있어, 개선의 여지가 있다는 것을 알 수 있었다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 투명성 및 내관통성을 유지하면서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 우수한 수지 시트를 형성할 수 있는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물과, 상기 아세탈화물을 함유하는 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 열심히 검토한 결과, 본 발명에 도달하였다. 즉, 본 발명은 이하의 적합한 양태를 포함하는 것이다.

[0011] 〔1〕 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물로서,

[0012] 상기 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위를 기준으로 하여,

[0013] 20 내지 80몰%의 에틸렌 단위 및

[0014] 4 내지 76몰%의 비닐알코올 단위를 포함하며,

[0015] 아세탈화도는 5 내지 80몰%이며,

[0016] 수학식 (1):

[0017] $0.75 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.00$ (1)

[0018] 〔수학식 (1) 중, $W_{0.05h}/2f$는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체 크로마토그래피 분석으로 구할 수 있는 시메트리 계수를 나타냄〕

[0019] 및 수학식 (2):

[0020] $1.27 \leq Tm/Tg \leq 1.35$ (2)

[0021] 〔수학식 (2) 중, Tm 및 Tg는 각각 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)를 나타냄〕

[0022] 를 충족하는, 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물.

[0023] 〔2〕 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물로서,

[0024] 상기 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위를 기준으로 하여,

[0025] 20 내지 80몰%의 에틸렌 단위 및

[0026] 4 내지 76몰%의 비닐알코올 단위를 포함하며,

[0027] 아세탈화도는 5 내지 80몰%이며,

[0028] 수학식 (1):

[0029] $0.75 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.00$ (1)

[0030] 〔수학식 (1) 중, $W_{0.05h}/2f$는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체

크로마토그래피 분석으로 구할 수 있는 시메트리 계수를 나타냄]

[0031] 을 충족하고,

[0032] 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만인, 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물.

[0033] [3] 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만인, [1]에 기재된 아세탈화물.

[0034] [4] SP 값이 12.6$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 아세탈화물.

[0035] [5] 아세탈화도가 5 내지 62몰%인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 아세탈화물.

[0036] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 아세탈화물(A) 및

[0037] 상기 아세탈화물(A) 이외의 수지(B), 가소제, 산화 방지제 및 자외선 흡수제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 포함하며,

[0038] 상기 아세탈화물(A)의 함유량은 70질량% 이상인, 조성물.

[0039] [7] JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(Tms)는 120℃ 내지 180℃인, [6]에 기재된 조성물.

[0040] [8] 가소제의 함유량은 상기 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서 40질량부 이하인, [6] 또는 [7]에 기재된 조성물.

[0041] [9] 가소제의 함유량은 상기 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서 10 내지 40질량부인, [6] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0042] [10] 가소제의 SP 값은 9.2 내지 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$인, [6] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0043] [11] 수지(B)는 에틸렌비닐알코올 공중합체 및/또는 수학식 (3):

[0044] $Tm/Tg<1.27$ (3)

[0045] [수학식 (3) 중, Tm 및 Tg는 각각 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리전이 온도(켈빈)를 나타냄]

[0046] 을 충족하는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B)인, [6] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0047] [12] 수학식 (4):

[0048] $\Delta H_{AH}/\Delta H_A \leq 0.30$ (4)

[0049] [수학식 (4) 중, ΔH_A는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여, 승온 속도 10℃/분으로 25℃로부터 140℃까지 승온하고, 140℃에서 30분간 유지한 후, 강온 속도 4℃/분으로 140℃로부터 -30℃까지 강온하고, 다시 승온 속도 10℃/분으로 -30℃로부터 200℃까지 승온하였을 때에 측정되는 결정 융해 열량을 나타내고, ΔH_{AH}는 상기 ΔH_A를 145℃에서 피크 분할하였을 때의 고온측의 결정 융해 열량을 나타냄]

[0050] 를 충족하는, [6] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0051] [13] (i) 에틸렌비닐알코올 공중합체, 알데하이드 및 용매를 포함하는 분산액을 조제하고, 알데하이드의 적어도 일부를 에틸렌비닐알코올 공중합체 중에 함침시키는 공정 및

[0052] (ii) 공정 (i) 후, 분산액에 촉매를 첨가하여 에틸렌비닐알코올 공중합체를 아세탈화하는 공정을 포함하며,

[0053] 상기 에틸렌비닐알코올 공중합체는 다공질체이며,

[0054] 상기 아세탈화를 고액(固液) 반응에 의해 실시하는,

[0055] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 아세탈화물의 제조방법.

[0056] [14] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 아세탈화물 또는 [6] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 조성물을 함유하는 층을 1층 이상 포함하는, 수지 시트.

[0057] [15] [14]에 기재된 수지 시트로 이루어지는, 접합 유리용 중간막.

[0058] 〔16〕 2개의 유리판과, 상기 2개의 유리판 사이에 배치된 〔15〕에 기재된 접합 유리용 중간막을 갖는, 접합 유리.

발명의 효과

[0059] 본 발명에 따르면, 투명성 및 내관통성을 유지하면서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 우수한 수지 시트를 형성할 수 있는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물, 및 상기 아세탈화물을 함유하는 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 시메트리 계수를 설명하기 위한 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)의 측정 결과의 일례이다.

도 2는 실시예 1의 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 자세하게 설명한다. 또한, 본 발명의 범위는 여기에 설명하는 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서 여러 변경을 할 수 있다. 또한, 특정 파라미터 등에 대해서 복수의 상한치 및 하한치가 기재되어 있는 경우, 이들 상한치 및 하한치 중 임의의 상한치와 하한치를 조합하여 적합한 수치 범위로 할 수 있다.

[0062] 〔에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물〕

[0063] 본 발명의 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(이하, 간단히 「아세탈화물」이라고도 함)은 수학식 (1) 및 (2):

[0064] $0.75 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.00$ (1)

[0065] 〔수학식 (1) 중, $W_{0.05h}/2f$는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체 크로마토그래피 분석으로 구할 수 있는 시메트리 계수를 나타냄〕

[0066] $1.27 \leq Tm/Tg \leq 1.35$ (2)

[0067] 〔수학식 (2) 중, Tm 및 Tg는 각각 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)를 나타냄〕

[0068] 를 충족한다.

[0069] 또는 본 발명의 아세탈화물은 수학식 (1):

[0070] $0.75 \leq W_{0.05h}/2f \leq 1.00$ (1)

[0071] 〔수학식 (1) 중, $W_{0.05h}/2f$는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체 크로마토그래피 분석으로 구할 수 있는 시메트리 계수를 나타냄〕

[0072] 을 충족하고, 또한, 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만이다.

[0073] 본 발명자들은 상기 수학식 (1) 및 수학식 (2) 양쪽을 충족하는, 즉, 상기 시메트리 계수($W_{0.05h}/2f$)가 0.75 내지 1.00이고, 또한, 상기 Tm/Tg(K/K)가 1.27 내지 1.35인 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 조제하면, 또는 상기 수학식 (1)을 충족하는, 즉, 상기 시메트리 계수($W_{0.05h}/2f$)가 0.75 내지 1.00이고, 또한, 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만인 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 조제하면, 놀랍게도, 상기 아세탈화물을 포함하여 이루어지는 수지 시트의 높은 투명성 및 내관통성을 유지하면서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명에서 고온 환경 하에서의 자립성이란, 수지 시트를 접합 유리용 중간막으로서 접합 유리에 사용한 경우에, 고온 환경 하에서 유리가 파손된 상태가 되었다 하더라도, 파손된 유리가 수지 시트(접합 유리용 중간막)를 관통하기 어려운 특성 또는 수지 시트가 처지기 어려운 특성 등을 의미한다.

[0074] 본 발명의 아세탈화물은 JIS K 0124:2011에 준거하여 구할 수 있는 시메트리 계수($W_{0.05h}/2f$)가 0.75 내지 1.00

이기 때문에, 얻어지는 수지 시트의 투명성을 향상시키기 쉽다. 이는 시메트리 계수를 상기 범위 내로 함으로써, 적당한 아세탈화도 분포가 아세탈화물에 부여되기 때문이라고 생각된다. 한편, 시메트리 계수가 상기 범위 밖이면, 얻어지는 아세탈화물의 아세탈화도의 편차가 커져, 투명성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 시메트리 계수가 상기 상한을 초과하면, 얻어지는 아세탈화물에서 아세탈화도가 높은 아세탈화물(고아세탈화도 성분)의 비율이 많아져, 투명성이 저하되기 쉽다. 시메트리 계수가 상기 하한 미만이면, 얻어지는 아세탈화물에서 아세탈화도가 낮은 아세탈화물(저아세탈화도 성분)의 비율이 높아져, 투명성 및 성형성이 저하되기 쉽다.

[0075] 상기 시메트리 계수는 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.95 이하, 보다 바람직하게는 0.90 이하, 더욱 바람직하게는 0.85 이하이다. 또한, 상기 시메트리 계수는 투명성 및 성형성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.76이상, 보다 바람직하게는 0.77 이상이다. 여기서, 시메트리 계수는 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 얻어지는 측정 피크의 대칭성 정도를 나타내는 계수로, 시메트리 계수가 1.0에 가까울수록 피크의 대칭성이 높은 것을 나타낸다.

[0076] 본 발명에 있어서, 상기 시메트리 계수($W_{0.05h}/2f$)는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체 크로마토그래피 분석을 실시함으로써 구할 수 있다. 상기 시메트리 계수에서 「$W_{0.05h}$」는 HPLC 분석으로 얻어진 측정 피크의 베이스 라인으로부터의 피크 높이의 1/20 높이(피크 5% 높이 위치)에서의 피크 폭을 나타내고, 「f」는 피크 5% 높이 위치에서의 피크 폭을, 피크 정점을 포함하는 수선으로 2분하였을 때의 피크의 상승 측 거리를 나타낸다. 구체적으로는, 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)의 측정 결과의 일례인 도 1의 측정 피크에 있어서, 「$W_{0.05h}$」는 도 1에 도시되는 피크 폭($W_{0.05h}$)을 나타내고, 「f」는 도 1에 도시되는 a-b간 거리(f)를 나타낸다. 또한, 도 1 중, a는 피크 5% 높이 위치에서의 개시점이고, b는 피크 개시점(a)을 포함하는 수평선과, 피크 정점을 포함하는 수선과의 교점이다. 또한, 도 1 중, 횡축과 평행한 점선이 베이스 라인을 나타낸다.

[0077] 상기 HPLC 분석은 통상 이하의 측정 조건으로 실시할 수 있다.

[0078] 시료 농도: 1.5㎎/1g

[0079] 시료 용매: 에탄올(99.5%)/이온 교환수 = 9/1wt% 혼합 용매

[0080] 주입량: 20㎕

[0081] 검출기: Varian 380-LC, EVAP 80℃(전단 가열), NEB 50℃(2단째 가열), Gas 1.5(SLM), 데이터 입력 간격 1,000m초, 필터 1㎛

[0082] ODS 실리카 컬럼: 시마즈 제작소 제조 「Shimpack G-ODS(옥타데실기 수식 구형 전체 다공성 실리카 겔, 내경 4㎜×길이 10㎜, 입자 직경 5㎛)」

[0083] 컬럼 온도: 45℃

[0084] 송액 유량: 총 유량 0.4㎖/분

[0085] 또한, 본 발명의 HPLC 분석은 이하의 순서로 실시할 수 있다. 이동상으로는 극성이 다른 종류의 액체를 사용한다. 이동상 (A)로서 물, 이동상 (B)로서 에탄올(99.5%)을 사용한다. 샘플 주입 전 시점에서는, HPLC 시스템의 컬럼 내부는 이동상(A)/이동상(B)이 체적비로 95/5의 혼합 용매로 채워진 상태이다. 이 상태로 샘플을 주입한다. 그리고, 이하와 같은 조건으로 용매를 흘린다.

[0086] 0 내지 5분(B농도; _5% 일정)

[0087] 5 내지 25분(B농도; _5 내지 100%)

[0088] 25 내지 30분(B농도; 100% 일정)

[0089] 30 내지 31분(B농도; 100 내지 5%)

[0090] 31 내지 55분(B농도; _5% 일정)

[0091] 상기 시메트리 계수는 아세탈화물에서의 아세탈화도의 분포 및/또는 아세탈화물의 제조 조건 등을 적절히 조정함으로써 조정할 수 있다. 예를 들면, 상기 시메트리 계수는 후술하는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 제조방법, 특히, 후술하는 설명에서 바람직한 양태로서 기재되는 아세탈화 방법 등을 선택함으로써, 상기 시메트리 계수를 상기 범위 내로 조정할 수 있다.

[0092] 본 발명의 아세탈화물은 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)의 비(Tm/Tg)가 1.27 내지 1.35이고 그리고/또는 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만이기 때문에, 얻어지는 수지 시트의 투명성을 유지하면서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시킬 수 있다. 이는 통상 높은 결정성을 가질수록, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시킬 수 있는 반면, 투명성이 저하되는 경향이 있으나, 아세탈화물의 상기 Tm/Tg를 상기 범위 내로 하거나 또는 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율을 5 미만으로 함으로써, 투명성과 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 양립할 수 있는, 적당한 결정성이 아세탈화물에 부여되기 때문이라고 생각된다. 한편, Tm/Tg(K/K)가 상기 상한을 초과하면, 투명성이 저하되기 쉽고, 또한, 상기 하한 미만이면, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 저하되기 쉽다. 또한, 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 이상이 되면, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 저하되기 쉽다.

[0093] 상기 Tm/Tg(K/K)는 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 1.35 이하, 바람직하게는 1.33 이하, 보다 바람직하게는 1.31 이하, 더욱 바람직하게는 1.30 이하이다. 또한, Tm/Tg(K/K)는 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉬운 관점과, 내관통성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 1.27 이상, 바람직하게는 1.275 이상, 보다 바람직하게는 1.28 이상이다. 상기 Tm/Tg(K/K)는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여, JIS K 7121:2012에 준거하여 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)를 측정함으로써 구할 수 있으며, 또한, 융해 피크 온도 Tm(℃) 및 중간점 유리 전이 온도 Tg(℃)를 측정하고, 이들 값을 켈빈(K)으로 환산함으로써 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0094] 본 발명의 아세탈화물에 있어서, JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도 Tm(℃)는 바람직하게는 120℃ 이상, 보다 바람직하게는 125℃ 이상, 더욱 바람직하게는 130℃ 이상이며, 또한, 바람직하게는 180℃ 이하, 보다 바람직하게는 175℃ 이하, 더욱 바람직하게는 170℃ 이하, 더욱 더 바람직하게는 160℃ 이하, 특히 바람직하게는 150℃ 이하이다. 상기 융해 피크 온도(Tm)가 상기 하한 이상이면, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉽고, 상기 상한 이하이면, 투명성 및 성형성을 향상시키기 쉽다.

[0095] 본 발명의 아세탈화물에 있어서, JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 중간점 유리 전이 온도 Tg(℃)는 바람직하게는 20℃ 이상, 보다 바람직하게는 30℃ 이상, 더욱 바람직하게는 40℃ 이상이며, 또한, 바람직하게는 80℃ 이하, 보다 바람직하게는 60℃ 이하, 더욱 바람직하게는 50℃ 이하이다. 상기 중간점 유리 전이 온도(Tg)가 상기 하한 이상이면, 성형성(예를 들면, 제막성)을 향상시키기 쉽고, 상기 상한 이하이면, 얻어지는 수지 시트의 내관통성을 향상시키기 쉽다.

[0096] 상기 Tm/Tg(K/K)는 아세탈화물에서의 아세탈화도의 분포 및/또는 아세탈화물의 제조 조건 등을 적절히 조정함으로써 조정할 수 있다. 예를 들면, 상기 Tm/Tg(K/K)는 후술하는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 제조방법, 특히, 후술하는 설명에서 바람직한 양태로서 기재되는 아세탈화 방법 등을 선택함으로써, 상기 Tm/Tg(K/K)를 상기 범위 내로 조정할 수 있다.

[0097] 본 발명에 있어서, 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이란, 아세탈환의 입체 구조에 있어서, 라세모 아세탈환을 갖는 아세탈기의 양에 대한 메소 아세탈환을 갖는 아세탈기의 양의 비율이다. 상기 라세모 아세탈환이란, 신디오택틱 구조를 갖는 수산기로 형성되는 아세탈환 구조이고, 상기 메소 아세탈환이란 아이소택틱 구조를 갖는 수산기로 형성되는 아세탈환 구조이다.

[0098] 상기 메소/라세모 비율은 투명성, 및 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 5 미만, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하, 더욱 더 바람직하게는 2.5 이하, 특히 바람직하게는 2 이하이며, 또한, 생산성 관점에서, 바람직하게는 1.0 이상, 보다 바람직하게는 1.2 이상, 더욱 바람직하게는 1.4 이상이다. 메소/라세모 비율이 상기 상한 미만 또는 상기 상한 이하이면, 상대적으로 신디오택틱 수산기가 감소하여, 투명성과 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 양립할 수 있는, 적당한 결정성이 아세탈화물에 부여되기 때문에, 투명성을 유지하면서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상대적으로 신디오택틱 수산기가 감소함으로써, 수산기끼리의 수소 결합이 감소하여, 가소제의 상용성이 향상한다.

[0099] 상기 메소/라세모 비율은 13C-NMR 측정을 실시하여, 얻어진 스펙트럼으로부터, 메소형을 갖는 6원 부티랄환의 아세탈 부분의 메틴 C원자에서 유래하는 피크 및 라세모형을 갖는 6원 부티랄환의 아세탈 부분의 메틴 C원자에서 유래하는 피크의 강도비를 산출함으로써 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0100] 상기 메소/라세모 비율은 아세탈화물의 아세탈화도나, 반응 시간 및 반응 양식 등의 아세탈화물의 제조 조건 등을 적절히 조정함으로써 조정할 수 있다. 예를 들면, 상기 메소/라세모 비율은 후술하는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 제조방법, 특히, 후술하는 설명에서 바람직한 양태로서 기재되는 아세탈화 방법 등을 선택함으로써, 상기 메소/라세모 비율을 상기 범위 내로 조정할 수 있다.

[0101] 본 발명의 아세탈화물의 에틸렌 단위의 함유량은 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위에 대해서 20 내지 80몰%이다. 에틸렌 단위의 함유량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 수지 시트의 내관통성 및 자립성, 특히, 고온 환경 하에서의 자립성 및 아세탈화물의 성형 가공성을 높이기 쉽다.

[0102] 상기 에틸렌 단위의 함유량은 얻어지는 수지 시트의 내관통성 및 투명성, 및 아세탈화물의 성형 가공성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 25몰% 이상, 보다 바람직하게는 30몰% 이상, 더욱 바람직하게는 35몰% 이상일 수 있고, 또한, 저장 탄성률을 높이고, 얻어지는 수지 시트의 자립성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 60몰% 이하, 보다 바람직하게는 55몰% 이하, 더욱 바람직하게는 50몰% 이하일 수 있다.

[0103] 본 발명의 아세탈화물의 비닐알코올 단위의 함유량은 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위에 대해서 4 내지 76몰%이다. 비닐알코올 단위의 함유량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 수지 시트의 투명성 및 유리 등의 기재에 대한 접착성을 높이기 쉽다.

[0104] 상기 비닐알코올 단위의 함유량은 유리 등의 기재에 대한 접착성을 높이기 쉬운 관점에서, 아세탈화물을 구성하는 전체 단량 단위에 대해서, 바람직하게는 10몰% 이상, 보다 바람직하게는 20몰% 이상, 더욱 바람직하게는 25몰% 이상, 특히 바람직하게는 30몰% 이상일 수 있고, 또한, 얻어지는 아세탈화물의 투명성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 70몰% 이하, 보다 바람직하게는 65몰% 이하, 더욱 바람직하게는 60몰% 이하, 특히 바람직하게는 55몰% 이하일 수 있다.

[0105] 본 발명의 아세탈화물의 아세탈 단위(아세탈화된 비닐알코올 단위)의 함유량은 아세탈화물의 결정성을 낮게 억제하고, 투명성을 높이기 쉬운 관점에서, 아세탈화물을 구성하는 전체 단량 단위에 대해서, 바람직하게는 1몰% 이상, 보다 바람직하게는 3몰% 이상, 더욱 바람직하게는 5몰% 이상, 더욱 더 바람직하게는 10몰% 이상, 특히 바람직하게는 15몰% 이상일 수 있고, 또한, 자립성, 특히, 고온 환경 하에서의 자립성, 고온 환경 하에서의 내크리프성, 및 유리 등의 기재에 대한 접착성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 70몰% 이하, 보다 바람직하게는 60몰% 이하, 더욱 바람직하게는 55몰% 이하, 더욱 더 바람직하게는 50몰% 이하, 특히 바람직하게는 45몰% 이하일 수 있다.

[0106] 본 발명의 아세탈화물은 아세트산비닐 단위 등의 비닐에스테르 단위를 포함할 수 있고, 비닐에스테르 단위의 함유량은, 내열분해성의 관점에서, 바람직하게는 0 내지 5몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 2몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 1몰%일 수 있다.

[0107] 본 발명의 아세탈화물은 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 에틸렌 단위, 비닐알코올 단위 및 아세탈 단위, 및 경우에 따라 포함되는 비닐에스테르 단위와 더불어, 기타 단량체 단위를 포함할 수 있다. 기타 단량체 단위로서는 예를 들면, 프로필렌, 이소부틸렌, α-옥텐, α-도데센 등의 α-올레핀; 아크릴산, 메타크릴산, 메타크릴산메틸, 크로톤산, 말레산, 이타콘산 등의 불포화산 또는 이의 무수물, 염 또는 모노 또는 디알킬에스테르 등; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴류; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드류; 에틸렌설폰산, 아릴설폰산, 메타아릴설폰산 등의 올레핀설폰산 또는 이의 염; 알킬비닐에테르류, 비닐케톤, N-비닐피롤리돈, 염화비닐, 염화비닐리덴 등을 들 수 있다. 에틸렌비닐알코올 공중합체가 기타 단량체 단위를 포함하는 경우, 이의 함유량은 바람직하게는 15몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하일 수 있다.

[0108] 아세탈화물 중 각 단위의 함유량은 NMR 측정에 의해 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0109] 아세탈화물의 아세탈화도는 5 내지 80몰%이다. 아세탈화도가 상기 범위 내이면, 얻어지는 수지 시트의 투명성, 자립성, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성, 및 유리 등의 기재에 대한 접착성을 높이기 쉽다. 아세탈화도는 아세탈화물의 결정성을 낮게 억제하고, 투명성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 10몰% 이상, 더욱 바람직하게는 15몰% 이상, 더욱 더 바람직하게는 20몰% 이상, 특히 바람직하게는 25몰% 이상일 수 있고, 또한, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성, 및 유리 등의 기재에 대한 접착성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 70몰% 이하, 보다 바람직하게는 62몰% 이하, 더욱 바람직하게는 60몰% 이하, 더욱 더 바람직하게는 50몰% 이하, 특히 바람직하게는 40몰% 이하일 수 있다.

[0110] 본 발명에서 아세탈화도는 아세탈화물의 아세탈 단위, 비닐알코올 단위 및 아세트산비닐 단위 등의 비닐에스테르 단위의 총 함유량에 대한 아세탈 단위의 비율을 가리킨다. 구체적으로는, 본 발명에서 아세탈화도는 아세탈 단위의 함유량을 k, 비닐알코올 단위의 함유량을 l, 그리고 비닐에스테르 단위의 함유량을 m이라 한 경우, 하기 수학식:

[0111] 아세탈화도(몰%) = {k/(k + l + m)}×100

[0112] 에 의해 구할 수 있다.

[0113] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 아세탈화물의 SP 값(용해도 파라미터)은 바람직하게는 12.6$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하, 보다 바람직하게는 12.4$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하, 더욱 바람직하게는 12.2$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하, 보다 더 바람직하게는 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하이며, 또한, 바람직하게는 10.8$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상, 보다 바람직하게는 11.0$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상, 더욱 바람직하게는 11.2$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상이다. 상기 SP 값이 상기 상한 이하 및/또는 상기 하한 이상이면, 본 발명의 아세탈화물에 가소제를 더하여 조성물을 조제하였을 때, 가소제의 블리드 아웃을 억제하기 쉽다. 상기 SP 값은 Fedors의 계산 수법에 따라 계산한 값이다(R.F.Fedors, Polym.Eng.Sci., 14,147(1947)).

[0114] 본 발명의 적합한 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 아세탈화물로부터 얻어지는 수지 시트는 후술하는 〔수지 시트〕 항에 기재된 본 발명의 수지 시트의 헤이즈, 서냉 헤이즈, 저장 탄성률, 완화 탄성률, 관통 에너지와 같은 값을 보인다. 따라서, 본 발명의 아세탈화물은 우수한 투명성, 내관통성을 갖고, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 우수한 수지 시트를 형성할 수 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 적합한 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 아세탈화물은 〔조성물〕 항에 기재된 조성물의 융해 피크 온도(Tms), 멜트 플로우 레이트(MFR) 및 $\Delta H_{AH}/H_A$와 같은 값을 보인다.

[0116] 〔에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 제조방법〕

[0117] 본 발명의 아세탈화물 제조방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면,

[0118] (i) 에틸렌비닐알코올 공중합체, 알데하이드 및 용매를 포함하는 분산액을 조제하여, 알데하이드의 적어도 일부를 에틸렌비닐알코올 공중합체 중에 함침시키는 공정 및

[0119] (ii) 공정 (i) 후, 분산액에 촉매를 첨가하여 에틸렌비닐알코올 공중합체를 아세탈화하는 공정을 포함하며,

[0120] 상기 에틸렌비닐알코올 공중합체는 다공질체이며,

[0121] 상기 아세탈화를 고액 반응에 의해 실시하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0122] <공정 (i)>

[0123] 공정 (i)은 에틸렌비닐알코올 공중합체(이하, 「EVOH」라고도 함), 알데하이드 및 용매를 포함하는 분산액(이하, 「EVOH 분산액」이라고도 함)을 조제하여, 알데하이드의 적어도 일부를 에틸렌비닐알코올 공중합체 중에 함침시키는 공정이다.

[0124] 본 발명의 방법에 있어서, EVOH 분산액에 포함되는 EVOH는 다공질체이다. 원료로서 에틸렌비닐알코올 공중합체의 다공질체(이하, 「EVOH 다공질체」 또는 간단히, 「다공질체」라고도 함)를 사용함으로써, 균일하게 EVOH를 아세탈화하기 쉽고, 얻어지는 아세탈화물의 시메트리 계수를 상기 범위 내로 조정하기 쉽기 때문에, 고체의 EVOH를 불균일법으로 아세탈화하더라도, EVOH의 분자간 가교가 발생하기 어려워, 투명성이 우수한 아세탈화물을 얻을 수 있다. 이는 EVOH 다공질체를 사용함으로써, 후술하는 알데하이드의 적어도 일부를 EVOH 중에 함침시킬 때에, 아세탈화제인 알데하이드가 EVOH의 고체 표면 뿐만 아니라, 세공을 통해 EVOH의 고체 내부까지 침투함으로써 균일하게 EVOH를 아세탈화할 수 있는 결과, 아세탈화에 의해 얻어지는 아세탈화물의 고체 표면 및 고체 내부의 아세탈화도의 차이가 작아져, 아세탈화도의 분포가 좁은 아세탈화물을 얻을 수 있기 때문이라고 생각된다.

[0125] 본 발명에 있어서, EVOH 다공질체는 다수의 세공을 구비하는 EVOH인 것이 바람직하고, 또한, 상기 세공은 일부 또는 전부가 다공질체 표면에 개구를 갖는 것이 바람직하다.

[0126] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 EVOH 다공질체에서 세공의 메디안 직경은, EVOH를 균일하게 아세탈화하여 얻어지는 EVOH의 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.005㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.01㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 0.02㎛ 이상이다. 또한, 상기 메디안 직경은 다공질체가 강도를 유

지하기 쉽기 때문에, EVOH의 아세탈화물의 제조 공정에서 다공질체가 붕괴되어 가루형이 되기 어려운 결과, 제조 라인 폐색 등이 일어나기 어렵고, 아세탈화물을 효율적으로 제조하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.5㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.2㎛ 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.2㎛ 미만, 그중에서도 바람직하게는 0.18㎛ 이하, 그중에서도 보다 바람직하게는 0.15㎛ 이하, 특히 바람직하게는 0.12㎛ 이하이다. 세공의 메디안 직경은 Log 미분 세공 용적(대수 미분 세공 용적) 분포에서, 세공 직경이 0.005 내지 100㎛의 범위 내인 모든 세공에 대한 메디안 직경(d50)이다. 또한, 세공 분포에서 세공 직경이 0.005 내지 100㎛의 범위 내로 한 것은 세공 직경이 100㎛보다 큰 세공 분포는 주로 입자간 공극이며, 세공 직경이 측정 하한 부근인 0.005㎛ 미만인 세공 분포는 압축 등에 의한 유사 세공을 포함하기 때문이다.

[0127] 다공질체의 세공의 메디안 직경은 다공질체의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다. 예를 들면, EVOH와 물 및 알코올로부터 선택되는 적어도 1종의 용매를 포함하는 조성물을 조제하고, 상기 조성물을 응고액에 스트랜드 형상으로 압출하여 응고시켜, 얻어진 스트랜드형 응고물을 절단함으로써 EVOH 다공질체를 제조하는 경우, 다공질체의 메디안 직경은 상기 조성물에 포함되는 용매의 종류 및 이의 함유량, 상기 조성물을 압출할 때의 선속도, 압출 온도 및 냉각 속도 등에 의해 조정할 수 있다.

[0128] 또한, 이러한 세공의 메디안 직경은 세공 분포 측정 장치로 측정할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0129] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 EVOH 다공질체는 다공질체의 중심부에 세공을 갖는 것이 바람직하다. 다공질체가 중심부에 세공을 가짐으로써, 알데하이드를 EVOH의 고체 내부, 특히, EVOH의 중심부까지 침투시킬 수 있기 때문에, EVOH를 균일하게 아세탈화할 수 있는 결과, EVOH의 분자간 가교가 발생하기 어려워, 얻어지는 EVOH의 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉽다.

[0130] 본 발명에 있어서, 다공질체의 중심부에 세공을 갖는다는 것은 다공질체의 중심을 지나는 다공질체 단면에 있어서, 상기 단면의 중심으로부터 다공질체 표면까지의 거리까지 중 가장 짧은 거리를 거리(L)라 하였을 때, 단면의 중심으로부터 상기 거리(L)의 50% 이내 영역에 세공이 존재하는 것을 말한다.

[0131] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 EVOH 다공질체는 EVOH를 균일하게 아세탈화하여, 얻어지는 EVOH의 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 다공질체의 중심을 지나는 다공질체 단면에 있어서, 상기 단면의 중심으로부터 다공질체 표면까지의 거리까지 중 가장 짧은 거리를 거리(L)라 하였을 때, 단면의 중심으로부터 상기 거리(L)의 바람직하게는 30% 이내 영역, 보다 바람직하게는 20% 이내 영역, 더욱 바람직하게는 10% 이내 영역에 세공을 갖는 것이 바람직하다.

[0132] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, EVOH 다공질체의 중심을 지나는 다공질체 단면에서의 전체 세공 면적은, EVOH를 균일하게 아세탈화하여, 얻어지는 EVOH의 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 상기 단면적의 합계에 대해서, 바람직하게는 10면적% 이상, 보다 바람직하게는 20면적% 이상, 더욱 바람직하게는 30면적% 이상이다. 또한, 상기 전체 세공 면적은 다공질체의 강도를 높이기 쉬운 결과, 아세탈화물의 제조 공정에서 다공질체가 붕괴되기 어렵고, 아세탈화물을 효율적으로 제조하기 쉬운 관점에서, 상기 단면적의 합계에 대해서, 바람직하게는 60면적% 이하, 보다 바람직하게는 50면적% 이하일 수 있다.

[0133] 상기 EVOH 다공질체의 중심을 지나는 다공질체 단면은 외날 면도칼 등을 사용하여 제작할 수 있다. 또한, 상기 단면에서의 세공의 유무 및 전체 세공 면적의 비율은 상기 단면의 전자 현미경 사진을 관찰 및 분석함으로써 확인 및 산출할 수 있다.

[0134] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 EVOH 다공질체의 수은 압입법에 의해 측정되는 0.005 내지 100㎛에서의 세공 표면적(비표면적)은 EVOH의 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 25㎡/g 이상, 보다 바람직하게는 30㎡/g 이상이다. 또한, EVOH 다공질체의 상기 세공 표면적은 EVOH 다공질체의 제조 과정에서 고온 세정 중에 EVOH 다공질끼리의 교착을 억제하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 45㎡/g 이하, 보다 바람직하게는 41㎡/g 이하, 더욱 바람직하게는 39㎡/g 이하이다.

[0135] EVOH 다공질체의 0.005 내지 100㎛에서의 세공 표면적은 다공질체의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다. 예를 들면, 다공질체의 세공의 메디안 직경 조정 방법과 마찬가지로, 상기 조성물에 포함되는 용매의 종류 및 이의 함유량, 상기 조성물을 응고액에 압출할 때의 선속도, 압출 온도 및 냉각 속도 등에 의해 조정할 수 있다. 또한, EVOH 다공질체의 상기 세공 표면적은 세공 분포 측정 장치로 측정할 수 있다.

[0136] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, EVOH 다공질체의 세공 용적은, EVOH를 균일하게 아세탈화하여, 얻어지는 EVOH의 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.1㎖/g 이상, 보다 바람직하게는 0.2㎖/g

이상, 더욱 바람직하게는 0.25㎖/g 이상일 수 있다. 또한, 상기 세공 용적은 취급하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1.0㎖/g 이하, 보다 바람직하게는 0.5㎖/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.3㎖/g 이하일 수 있다.

[0137] EVOH 다공질체의 세공 용적은 다공질체의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다. 예를 들면, 다공질체의 세공의 메디안 직경 조정 방법과 마찬가지로, 상기 조성물에 포함되는 용매의 종류 및 이의 함유량, 상기 조성물을 응고액에 압출할 때의 선속도, 압출 온도 및 응고시킬 때의 냉각 속도 등에 의해 조정할 수 있다. 또한, 다공질체의 세공 용적은 세공 분포 측정 장치로 측정할 수 있다.

[0138] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, EVOH 다공질체의 평균 입자 직경은 취급성의 관점에서, 바람직하게는 1㎜ 이상, 보다 바람직하게는 2㎜ 이상, 더욱 바람직하게는 3㎜ 이상일 수 있다. 또한, 상기 평균 입자 직경은 균일하게 EVOH를 아세탈화하기 쉽고, 그에 따라 얻어지는 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 10㎜ 이하, 보다 바람직하게는 7㎜ 이하, 더욱 바람직하게는 5㎜ 이하일 수 있다. 평균 입자 직경은 예를 들면, 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0139] EVOH 다공질체의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 분체형, 펠릿형, 플레이크형, 비즈형, 부정형 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 다공질체는 분체형, 펠릿형인 것이 바람직하며, 펠릿형인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에서 펠릿형 다공질체란 구형, 원주형, 타원주형, 다각 기둥 등의 대략 일정한 사이즈를 갖는 고체형 다공질체를 나타내며, 이의 단면은 원형, 타원형, 다각형 등일 수 있다.

[0140] 본 발명에서 EVOH 다공질체가 펠릿형인 경우, 펠릿형 다공질체는 후술하는 바와 같이, 에틸렌비닐알코올 공중합체 조성물을 응고액 중에 압출하여 스트랜드 형상으로 응고시킨 후, 얻어진 스트랜드형 응고물을 소정의 길이로 스트랜드 커터 등으로 절단하는 방법이나, 에틸렌비닐알코올 공중합체 조성물을 용융 상태에서 직접 절단하는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.

[0141] 에틸렌비닐알코올 공중합체로서는 예를 들면, 에틸렌과 비닐에스테르계 단량체를 공중합하고, 얻어진 공중합체를 비누화함으로써 얻어지는 것을 들 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 에틸렌비닐알코올 공중합체의 에틸렌 함유량(이하, 에틸렌 단위의 함유량이라고도 함)은 EVOH를 구성하는 전체 단량 단위에 대해서, 바람직하게는 20 내지 80몰%이다. 또한, 상기 에틸렌 함유량은 얻어지는 아세탈화물의 내관통성 및 성형 가공성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 보다 바람직하게는 25몰% 이상, 더욱 바람직하게는 30몰% 이상, 특히 바람직하게는 35몰% 이상일 수 있고, 또한, 얻어지는 아세탈화물의 자립성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 보다 바람직하게는 60몰% 이하, 더욱 바람직하게는 55몰% 이하, 특히 바람직하게는 50몰% 이하일 수 있다.

[0142] EVOH의 비누화도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 내열분해성의 관점에서, 바람직하게는 95몰% 이상, 보다 바람직하게는 98몰% 이상, 더욱 바람직하게는 99몰% 이상, 특히 바람직하게는 99.9몰% 이상이다. 비누화도의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 100몰% 이하일 수 있다.

[0143] 에틸렌비닐알코올 공중합체의 비닐알코올 단위의 함유량은 얻어지는 아세탈화물의 자립성을 향상시키기 쉬운 관점에서, EVOH를 구성하는 전체 단량 단위에 대해서, 바람직하게는 40몰% 이상, 보다 바람직하게는 45몰% 이상, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상일 수 있고, 또한, 얻어지는 아세탈화물의 내관통성 및 성형 가공성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 80몰% 이하, 보다 바람직하게는 75몰% 이하, 더욱 바람직하게는 70몰% 이하, 특히 바람직하게는 65몰% 이하일 수 있다.

[0144] 본 발명에 있어서, 에틸렌비닐알코올 공중합체는 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 에틸렌 단위, 비닐알코올 단위 및 비닐에스테르 단위와 더불어, 이들 단위와 공중합할 수 있는 단량체에서 유래하는 단량체 단위(이하, 기타 단량체 단위라고도 함)를 포함할 수 있다. 상기 기타 단량체 단위로서는 아세탈화물에 포함될 수 있는 기타 단량체 단위와 같은 단량체 단위를 들 수 있다. 에틸렌비닐알코올 공중합체가 다른 단량체 단위를 포함하는 경우, 이의 함유량은 바람직하게는 15몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하일 수 있다.

[0145] 본 발명에서 EVOH 중의 에틸렌 단위, 비닐알코올 단위 및 경우에 따라 포함되는 기타 단량체 단위의 함유량은 NMR 측정에 의해 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0146] 에틸렌비닐알코올 공중합체의 공중합 형태는 특별히 한정되지 않으며, 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 그라프트 공중합체 등 중 어느 하나일 수 있다.

[0147] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, JIS K 7210-1:2014에 준거하여, 190℃, 2.16kg의 조건으로 측정되는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 멜트 플로우 레이트(MFR)는, 얻어지는 아세탈화물의 성형 가공에서 열에 의한 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1 내지 30g/10분, 보다 바람직하게는 2 내지 20g/10분, 더욱 바람직하게는 3

내지 10g/10분일 수 있다.

[0148] 다공질체인 에틸렌비닐알코올 공중합체의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 일례로서, 펠릿형 EVOH 다공질체의 제조방법을 설명한다.

[0149] 펠릿형 EVOH 다공질체는 예를 들면, 일본 공개특허공보 특개평11-293077호나 일본 공개특허공보 특개2002-121290호에 기재되어 있듯이, 에틸렌비닐알코올 공중합체와, 물 및 알코올로부터 선택되는 적어도 1종의 용매를 포함하는 조성물을 조제하는 공정, 상기 조성물을 응고액에 스트랜드 형상으로 압출하여, 응고시키고나서 절단하는 공정 또는 상기 조성물을 용융 상태에서 직접 절단하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0150] 상기 조성물에 포함되는 EVOH는 에틸렌과 비닐에스테르계 단량체를 공중합하여, 얻어진 공중합체를 비누화함으로써 얻을 수 있다.

[0151] EVOH의 원료가 되는 비닐에스테르계 단량체로는 예를 들면, 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 이소부티르산비닐, 피발산비닐, 버사트산비닐, 카프로산비닐, 카프릴산비닐, 라우릴산비닐, 팔미트산비닐, 스테아르산비닐, 올레인산비닐, 벤조산산비닐 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아세트산비닐이 바람직하다.

[0152] 에틸렌과 비닐에스테르계 단량체를 공중합하는 방법으로서는 특별히 제한되지 않으며, 종래 공지의 방법, 예를 들면, 용액 중합법, 괴상 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등의 방법에 의해 공중합할 수 있다. 상기 공중합에서 사용할 수 있는 중합 개시제는 아조계 개시제, 과산화물계 개시제, 레독스계 개시제 등의 종래 공지의 중합 개시제를 중합 방법에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0153] 에틸렌과 비닐에스테르계 단량체의 공중합의 비누화는 종래 공지의 알칼리 촉매 또는 산 촉매를 사용하는 가알코올 분해, 가수분해 등에 의해 실시할 수 있으며, 그중에서도, 메탄올을 용제로 하여, 가성 소다(NaOH) 촉매를 사용하는 비누화가 간편하기 때문에 바람직하다.

[0154] 상기 조성물에 포함될 수 있는 알코올로서는 EVOH를 용해할 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등을 들 수 있다. 이들 알코올 중에서도, 저비점에서 제거가 용이한 점에서, 비점이 100℃ 이하인 알코올이 바람직하고, 특히 메탄올이 바람직하다.

[0155] 상기 조성물이 용매로 물을 포함하는 경우, EVOH에, 또는 EVOH와 알코올을 포함하는 조성물에 물을 직접 첨가함으로써 조제할 수 있고, EVOH를 알코올에 용해시킨 EVOH 알코올 용액을 필요에 따라 농축하고, 이어서 EVOH 알코올 용액에 EVOH가 석출되지 않을 정도의 물을 첨가함으로써 조제할 수 있다. 또한, EVOH, 또는 EVOH와 알코올을 포함하는 조성물에 수증기를 도입하여, 적어도 일부의 알코올을 수증기와 함께 배출하고, EVOH 및 물 또는 EVOH, 물 및 알코올을 포함하는 조성물을 얻을 수 있다.

[0156] EVOH 알코올 용액 조제에 사용할 수 있는 알코올은 EVOH를 용해할 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않으며, 상기 조성물에 포함될 수 있는 알코올과 같은 알코올을 들 수 있으며, 저비점에서 제거가 용이하기 때문에, 비점이 100℃ 이하인 알코올이 바람직하고, 특히, 메탄올이 바람직하다.

[0157] EVOH 알코올 용액에서 알코올의 함유량은 EVOH 100질량부에 대해서, 바람직하게는 1 내지 500질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 200질량부일 수 있다.

[0158] 상기 조성물이 물을 포함하는 경우, 물의 함유량은 EVOH를 균일하게 아세탈화하기 쉬운 관점, 및 아세탈화 반응 후에 중화에 의해 발생한 중화염을 제거하기 쉬운 관점에서, EVOH 100질량부에 대해서, 바람직하게는 10질량부 이상, 보다 바람직하게는 30질량부 이상, 더욱 바람직하게는 50질량부 이상이며, 또한, 얻어지는 다공질체의 강도를 높이기 쉬운 결과, 아세탈화물을 효율적으로 제조하기 쉬운 관점에서는, 바람직하게는 500질량부 이하, 보다 바람직하게는 300질량부 이하, 더욱 바람직하게는 200질량부 이하이다.

[0159] 상기 조성물이 알코올을 포함하는 경우, 알코올의 함유량은 EVOH를 균일하게 아세탈화하기 쉬운 관점, 및 아세탈화 반응 후에 중화에 의해 발생한 중화염을 제거하기 쉬운 관점에서, EVOH 100질량부에 대해서, 바람직하게는 10질량부 이상, 보다 바람직하게는 30질량부 이상, 더욱 바람직하게는 50질량부 이상이며, 또한, 얻어지는 다공질체의 강도를 높이기 쉬운 결과, 아세탈화물을 효율적으로 제조하기 쉬운 관점에서는, 바람직하게는 500질량부 이하, 보다 바람직하게는 300질량부 이하, 더욱 바람직하게는 200질량부 이하이다.

[0160] 상기 조성물을 응고시키는 응고액은 EVOH를 응고할 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않지만, 물, 알코올 또는 물과 알코올의 혼합 용매를 응고액으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0161] 응고액의 온도는 상기 조성물을 충분히 응고시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0 내지 50℃, 보다 바람직하게는 0 내지 30℃이다. 또한, 상기 조성물을 상기 응고액에 압출할 때의 상기 조성물의 온도는 EVOH의 유동성 관점에서, 바람직하게는 90 내지 150℃, 보다 바람직하게는 100 내지 140℃이다.

[0162] 상기와 같이, 조성물을 응고액 중에 압출하여 응고시킴으로써, 얻어지는 응고체는 세공이 배향된 다공질체가 된다.

[0163] 얻어진 스트랜드형 응고체의 절단은 예를 들면, 스트랜드 커터 등으로 실시하면 좋고, 얻어진 스트랜드형 응고물을 스트랜드 커터 등으로 절단함으로써, 펠릿형 EVOH 다공질체를 얻을 수 있다.

[0164] 상기 조성물을 용융 상태에서 직접 절단하여 펠릿형 EVOH 다공질체를 얻는 방법으로서는, 상기 조성물의 용융물을 압출기로부터 핫 컷 방식 또는 수중에서의 핫 컷 방식 등에 의해 펠릿형 EVOH 다공질체를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0165] 상기와 같이, 조성물의 용해물을 압출하여 펠렛타이즈함으로써, 얻어지는 펠릿은 세공이 배향된 다공질체가 된다.

[0166] 분체형 EVOH 다공질체의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 방법에 의해 얻어진 펠릿형 다공질체를 분쇄기 등으로 분쇄함으로써 얻을 수 있다.

[0167] EVOH 다공질체는 용매를 포함할 수 있지만, 포함되는 용매가 EVOH의 양용매인 경우에는, EVOH 다공질체의 세공이 폐색하지 않을 정도까지, EVOH 중의 양용매의 양은 건조 등에 의해 저감되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 포함되는 용매가 물 등의 EVOH의 빈용매인 경우에는, EVOH 다공질체는 물 등의 빈용매를 EVOH 다공질체 100질량부에 대해서, 5질량부 내지 200질량부 포함할 수 있다.

[0168] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, EVOH 분산액에 포함되는 EVOH의 함유량은 상기 분산액의 총 질량에 대해서, 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15질량% 이상이며, 바람직하게는 70질량% 이하, 보다 바람직하게는 60질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50질량% 이하이다.

[0169] EVOH 분산액에 포함되는 알데하이드는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부틸알데하이드, 헥실알데하이드, 벤조알데하이드, 이소부틸알데하이드, 2-에틸헥실알데하이드, 2-메틸부틸알데하이드, 트리메틸아세트알데하이드, 2-메틸펜틸알데하이드, 2,2-디메틸부틸알데하이드, 2-에틸부틸알데하이드, 3,5,5-트리메틸헥실알데하이드 등을 들 수 있다. 이들 알데하이드는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 알데하이드는 얻어지는 아세탈화물의 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성, 및 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 부틸알데하이드, 벤조알데하이드, 이소부틸알데하이드가 바람직하며, 이소부틸알데하이드가 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 얻어지는 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 상기 알데하이드는 카복실기를 갖지 않은 것이 바람직하다.

[0170] EVOH 분산액에 포함되는 알데하이드의 함유량은 특별히 제한되지 않으며, 원하는 아세탈화도에 따라 적절히 조정하면 된다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 알데하이드의 함유량은 얻어지는 아세탈화물의 투명성 및 내충격성을 향상시키기 쉬운 관점에서, EVOH 100질량부에 대해서, 바람직하게는 1 내지 40질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 35질량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 30질량부일 수 있다.

[0171] 본 발명의 방법은 아세탈화를 고액 반응에 의해 실시하기 때문에, EVOH 분산액에 포함되는 용매는 EVOH 및 이의 아세탈화물의 빈용매이며, 바람직하게는 물을 포함하는 용매, 보다 바람직하게는 물이다.

[0172] EVOH 분산액의 조제 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, EVOH를 용매에 분산시킨 분산액에 알데하이드를 첨가함으로써 조제해도, EVOH 및 알데하이드의 혼합물에 용매를 첨가하여 분산액을 조제해도 된다.

[0173] 본 발명의 방법에서는, 상기 EVOH 분산액을 조제 후, 촉매 첨가 전에, 알데하이드의 적어도 일부를 에틸렌비닐알코올 공중합체 중에 함침시킴으로써, 알데하이드를 EVOH 내부까지 함침시킴으로써, EVOH를 균일하게 아세탈화할 수 있기 때문에, 얻어지는 아세탈화물의 시메트리 계수를 상기 범위 내로 조정하기 쉽고, 투명성을 높이기 쉽다.

[0174] 알데하이드를 EVOH 중에 함침시키는 온도는 특별히 제한되지 않지만, 알데하이드를 EVOH 내부로 보다 빠르게 함침시킬 수 있는 관점에서는, 예를 들면, 20℃ 이상일 수 있고, 바람직하게는 30℃ 이상, 보다 바람직하게는 40℃ 이상, 더욱 바람직하게는 50℃ 이상이다. 또한, EVOH끼리의 융착을 억제할 수 있는 관점에서는, 바람직하게

는 100℃ 이하, 보다 바람직하게는 90℃ 이하, 보다 바람직하게는 80℃ 이하일 수 있다.

[0175] 알데하이드를 EVOH 중에 함침시키는 시간은 함침시키는 온도 및 EVOH 다공질체의 세공 구조 등에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 바람직하게는 10분 이상, 보다 바람직하게는 30분 이상, 더욱 바람직하게는 60분 이상일 수 있다. 또한, 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 10시간일 수 있다.

[0176] <공정 (ii)>

[0177] 공정 (ii)는 알데하이드를 EVOH 중에 함침시킨 후, 공정 (i)에서 조제한 EVOH 분산액에 촉매를 첨가하여, EVOH를 아세탈화하는 공정이다. 본 발명의 방법에 있어서, 상기 아세탈화는 고액 반응에 의해 실시한다. 아세탈화를 고액 반응에 의해 실시함으로써, 얻어지는 아세탈화물의 상기 Tm/Tg(K/K)를 상기 범위 내로 조정하기 쉽고, 또한, 아세탈화물의 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율을 상기 범위 내로 조정하기 쉽기 때문에, 투명성을 유지하면서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉽다. 또한, 아세탈화를 고액 반응에 의해 실시함으로써, 생성된 아세탈화물을 여과 조작에 의해 반응액으로부터 분리할 수 있어, 아세탈화물을 효율적으로 제조하기 쉽고, 또한, 아세탈화물을 고수율로 제조하기 쉽다. 또한, 본 발명에 있어서, 아세탈화를 고액 반응에 의해 실시하는 방법(이하, 「고액법」이라고도 함)은 아세탈화 반응의 용매로서 EVOH 및 아세탈화에 의해 생성하생성되는 EVOH의 아세탈화물의 빈용매를 사용함으로써, 아세탈화 공정에서 EVOH 및 생성되는 아세탈화물을 용매에 용해시키지 않고, 생성되는 아세탈화물을 분산액에 분산시킨 고체로서 얻는 방법을 말한다.

[0178] 아세탈화의 촉매로는 특별히 제한되지 않으며, 무기산이어도 유기산이어도 좋고, 예를 들면, 아세트산, 파라톨루엔설폰산, 질산, 황산, 염산, 인산, 탄산 등의 산성 촉매를 들 수 있다. 이들 촉매 중에서도, 아세탈화 반응의 반응 속도를 크게 하기 쉽고, 또한, 생성된 아세탈화물로부터의 세정이 용이하며, 아세탈화물을 효율적으로 제조하기 쉬운 관점에서, 염산, 황산, 질산 등의 무기산이 바람직하다.

[0179] EVOH 분산액에 대한 촉매의 첨가량은 촉매의 종류나 반응 온도에 의해 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, EVOH 분산액 중의 촉매 농도는 바람직하게는 0.001 내지 1.0몰/L, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.8몰/L, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5몰/L일 수 있다.

[0180] EVOH 분산액에 촉매를 첨가하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, EVOH 분산액에 촉매를 한번에 첨가해도 좋고, 촉매를 여러 번에 나누어 첨가해도 좋다. 헤이즈가 작고, 투명성이 우수한 아세탈화물을 얻기 쉬운 관점에서, EVOH 분산액에 대한 촉매 첨가는 여러 번에 나누어 실시하는 것이 바람직하고, 특히, 2회에 나누어 실시하는 것이 바람직하다.

[0181] EVOH 분산액에 촉매를 여러 번에 나누어 첨가하는 경우, 1회째 촉매 첨가량은 총 첨가량에 대해서, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하이다. 1회째 촉매 첨가량이 상기 상한 이하이면, 아세탈화도의 분포가 좁아져, 얻어지는 아세탈화물의 투명성을 향상시키기 쉽다.

[0182] 아세탈화의 반응 온도는 EVOH 다공질체의 세공을 유지하기 쉬운 관점에서, EVOH의 유리 전이 온도 이하가 바람직하다. 상기 반응 온도는 보다 바람직하게는 10 내지 80℃, 보다 바람직하게는 20 내지 70℃, 더욱 바람직하게는 30 내지 60℃일 수 있다. 또한, 아세탈화는 공기중에서 실시해도, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스 중에서 실시해도 좋고, 상압하, 가압하 또는 감압하 중 어느 하나에서 실시해도 좋다.

[0183] 아세탈화 반응 후, 얻어진 반응액을 필요에 따라 알칼리로 중화하고, 이어서 관용의 방법, 예를 들면, 여과, 농축, 재침전, 재결정 등의 분리 수단에 의해, 반응액으로부터 아세탈화물을 분리 정제할 수 있다. 중화에 의해 발생한 중화염은 세정 등으로 제거하는 것이 바람직하다. 중화에 사용할 수 있는 알칼리는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 아세트산나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨 등을 들 수 있다.

[0184] 〔조성물〕

[0185] 본 발명은 본 발명의 아세탈화물(이하, 「아세탈화물(A)」이라고도 함) 및 상기 아세탈화물(A) 이외의 수지(B), 가소제, 산화 방지제 및 자외선 흡수제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 포함하며, 상기 아세탈화물(A)의 함유량이 70질량% 이상인 조성물도 포함한다.

[0186] 본 발명의 조성물은 본 발명의 아세탈화물(A)을 70질량% 이상 함유하기 때문에, 우수한 투명성 및 내관통성을 가지며, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 우수한 수지 시트를 형성할 수 있다. 본 발명의 조성물 중 아세탈화물(A)의 함유량은 바람직하게는 75질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상일 수 있다. 아세탈화물(A)의 함유량이 상기 하한 이상이면, 투명성, 및 고온 환경 하에서의 자립

성 및 내크리프성을 향상시키기 쉽다. 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 100질량% 이하일 수 있다.

[0187] 본 발명의 조성물은 아세탈화물(A)과 더불어, 아세탈화물(A) 이외의 수지(B), 가소제, 산화 방지제 및 자외선 흡수제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 포함한다.

[0188] 본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 아세탈화물(A) 이외의 수지(B)로서는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리노르보르넨 등의 폴리올레핀 수지; 에틸렌계 아이오노머; 폴리스티렌, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 하이 임팩트 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지, AES 수지, AAS 수지, ACS 수지, MBS 수지 등의 스티렌계 수지; 메틸메타크릴레이트계 중합체, 메틸메타크릴레이트-스티렌 공중합체; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지; 나일론 6, 나일론 66, 폴리아미드 엘라스토머 등의 폴리아미드; 폴리카보네이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 폴리아세탈, 폴리불화비닐리덴, 폴리우레탄, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드, 실리콘 변성 수지, 아크릴 고무, 아크릴계 열가소성 엘라스토머, 실리콘 고무; SEPS, SEBS, SIS 등의 스티렌계 열가소성 엘라스토머; IR, EPR, EPDM 등의 올레핀계 고무, 에틸렌비닐알코올 공중합체 및 아세탈화물(A) 이외의 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(이하, 「아세탈화물(B)」이라고도 함) 등을 들 수 있다. 이러한 수지는 1종 단독일 수 있고, 2종 이상의 조합일 수 있다.

[0189] 아세탈화물(B)로서는 아세탈화물(A)이 수학식 (1) 및 수학식 (2)를 충족하는 경우에는, 예를 들면, 수학식 (3):

[0190] $Tm/Tg<1.27$ (3)

[0191] 〔수학식 (3) 중, Tm 및 Tg는 각각 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(켈빈) 및 중간점 유리 전이 온도(켈빈)를 나타냄〕

[0192] 을 충족하는 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물 등을 들 수 있다. 또한, 아세탈화물(A)이 수학식 (1)을 충족하고, 또한, 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 미만인 경우에는, 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 이상인 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물 등을 들 수 있다.

[0193] 이러한 수지 중에서도 아세탈화물(A) 이외의 수지(B)로서는 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 에틸렌비닐알코올 공중합체 및 아세탈화물(B)이 바람직하며, 아세탈화물(B)이 보다 바람직하다.

[0194] 상기 에틸렌비닐알코올 공중합체로서는 본 발명의 아세탈화물의 원료로서 〔에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 제조방법〕 항에 기재되어 있는 에틸렌비닐알코올 공중합체 등을 들 수 있다. 다만, 수지(B)로서의 에틸렌비닐알코올 공중합체는 다공질체일 수 있고, 다공질체가 아닐 수 있다.

[0195] 상기 아세탈화물(B)로서는 아세탈화물(A) 이외의 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물, 예를 들면, 수학식 (3)을 충족하고/충족하거나 아세탈환 구조의 메소/라세모 비율이 5 이상인 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물이라면 특별히 제한되지 않으며, 에틸렌 단위, 비닐알코올 단위, 아세탈 단위, 및 경우에 따라 비닐에스테르 단위를 포함하는 수지일 수 있다. 아세탈화물(B)의 각 단위의 함유량, 아세탈화도, 융해 피크 온도(Tms), MFR 및 $\Delta H_{AH}/H_A$는 〔에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물〕 항에 기재되어 있는 것과 동일할 수 있다.

[0196] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 아세탈화물(B)의 Tm/Tg(K/K)는 투명성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1.27 미만, 보다 바람직하게는 1.25 이하, 더욱 바람직하게는 1.23 이하, 특히 바람직하게는 1.21 이하이고, 또한, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1.10 이상, 보다 바람직하게는 1.12 이상, 더욱 바람직하게는 1.15 이상이다. 상기 Tm/Tg(K/K)는 아세탈화물(A)과 같은 방법으로 구할 수 있다.

[0197] 수지(B)의 함유량은 얻어지는 수지 시트의 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서 25질량부 이하이고, 또한, 조성물의 유동성을 높이고, 성형성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0질량부 이상, 바람직하게는 5질량부 이상, 보다 바람직하게는 10질량부 이상, 더욱 바람직하게는 15질량부 이상, 특히 바람직하게는 20질량부 이상일 수 있다.

[0198] 본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 가소제로서는 예를 들면, 트리에틸렌글리콜-디-2-에틸헥사노에이트, 테트라에틸렌글리콜-디-2-에틸헥사노에이트, 디-(2-부톡시에틸)-아디프산에스테르(DBEA), 디-(2-부톡시에틸)-세박산에스테르(DBES), 디-(2-부톡시에틸)-아제라인산에스테르, 디-(2-부톡시에틸)-글루타르산에스테르, 디-(2-부톡시에톡시에틸)-아디프산에스테르(DBEEA), 디-(2-부톡시에톡시에틸)-세박산에스테르(DBEES),

디-(2-부톡시에톡시에틸)-아제라인산에스테르, 디-(2-부톡시에톡시에틸)-글루타르산에스테르, 디-(2-헥속시에틸)-아디프산에스테르, 디-(2-헥속시에틸)-세박산에스테르, 디-(2-헥속시에틸)-아제라인산에스테르, 디-(2-헥속시에틸)-글루타르산에스테르, 디-(2-헥속시에톡시에틸)-아디프산에스테르, 디-(2-헥속시에톡시에틸)-세박산에스테르, 디-(2-헥속시에톡시에틸)-아제라인산에스테르, 디-(2-헥속시에톡시에틸)-글루타르산에스테르, 디-(2-부톡시에틸)-프탈산에스테르 및/또는 디-(2-부톡시에톡시에틸)-프탈산에스테르, 폴리프로필렌글리콜(PPG), 모노프로필렌글리콜디벤조에이트, 트리에틸렌글리콜디-2-에틸헥소에이트, 글리세린모노 12-하이드록시스테아레이트 등을 들 수 있다. 이들 가소제 중에서도, 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 분자를 구성하는 탄소수 및 산소수의 합이 28 이상인 가소제인 것이 바람직하다. 이러한 가소제로서는 예를 들면, 트리에틸렌글리콜-디-2-에틸헥사노에이트, 테트라에틸렌글리콜-디-2-에틸헥사노에이트, 디-(2-부톡시에틸)-아디프산에스테르(DBEA), 디-(2-부톡시에톡시에틸)-아디프산에스테르, 디-(2-부톡시에톡시에틸)-세박산에스테르, 폴리프로필렌글리콜(PPG: 평균 분자량 400) 등을 들 수 있다. 이러한 가소제는 1종 단독일 수 있고, 2종 이상의 조합일 수 있다.

[0199] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 가소제의 SP 값은 바람직하게는 9.2$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상, 보다 바람직하게는 9.3$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상, 더욱 바람직하게는 9.5$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상, 특히 바람직하게는 10.0$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상이고, 또한, 바람직하게는 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하, 보다 바람직하게는 11.8$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하, 더욱 바람직하게는 11.5$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하, 특히 바람직하게는 11.2$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하이다. 상기 SP 값이 상기 하한 이상 및/또는 상기 상한 이하이면, 가소제의 블리드 아웃을 억제하기 쉽고, 얻어지는 수지 시트의 내관통성을 보다 향상시키기 쉽다. 상기 SP 값은 Fedors의 계산 수법에 따라 계산한 값이다(R.F.Fedors, Polym.Eng.Sci., 14,147(1947)).

[0200] 가소제의 함유량은 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성 및 내수성을 향상시키기 쉬운 관점, 및 유리 등의 기재에 대한 접착성, 특히 저온 접착성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서, 바람직하게는 40질량부 이하, 보다 바람직하게는 30질량부 이하, 더욱 바람직하게는 20질량부 이하, 특히 바람직하게는 15질량부 이하이다. 또한, 가소제의 함유량은 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0질량부 이상, 보다 바람직하게는 3질량부 이상, 더욱 바람직하게는 5질량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 10질량부 이상, 특히 바람직하게는 15질량부 이상, 특히 더 바람직하게는 17.5질량부 이상일 수 있다. 가소제의 함유량이 상기 하한 이상, 특히, 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서 10질량부 이상이면, 가소제의 블리드 아웃을 억제하기 쉽고, 또한, 내관통성을 향상시키기 쉽다.

[0201] 본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 산화 방지제로서는 예를 들면, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 이러한 산화 방지제는 1종 단독일 수도 있고, 2종 이상의 조합일 수도 있다.

[0202] 페놀계 산화 방지제의 예로서는 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트 또는 2,4-디-t-아밀-6-(1-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)에틸)페닐아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 화합물, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 옥타데실-3-(3,5-)디-t-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), 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스(3-(5-t-부틸-4-하이드록시-m-톨릴)프로피오네이트, 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-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 테트라키스(메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트)메탄, 트리에틸렌글리콜비스(3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트) 또는 헥사메틸렌비스(3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 등의 알킬 치환 페놀계 화합물, 6-(4-하이드록시-3,5-디-t-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 또는 2-옥틸티오-4,6-비스-(3,5-디-t-부틸-4-옥시아닐리노)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진기 함유 페놀계 화합물 등을 들 수 있다.

[0203] 인계 산화 방지제로서는 예를 들면, 트리페닐포스페이트, 디페닐이소데실포스페이트, 페닐디이소데실포스페이트, 트리스(노닐페닐)포스페이트, 트리스(디노닐페닐)포스페이트, 트리스(2-t-부틸-4-메틸페닐)포스페이트, 트리스(사이클로헥실페닐)포스페이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸포스페이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 또는 10-데실옥시-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌 등의

모노포스페이트계 화합물, 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디-트리데실포스페이트), 4,4'-이소프로필리덴-비스(페닐-디-알킬(C12 내지 C15)포스페이트), 4,4'-이소프로필리덴-비스(디페닐모노알킬(C12 내지 C15)포스페이트), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-디-트리데실포스페이트-5-t-부틸페닐)부탄 또는 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌포스페이트 등의 디포스페이트계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 모노포스페이트계 화합물이 바람직하다.

[0204] 황계 산화 방지제로서는 예를 들면, 디라우릴 3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴 3,3'-티오디피오네이트, 라우릴스테아릴 3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스-(β-라우릴-티오프로피오네이트), 3,9-비스(2-도데실티오에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸 등을 들 수 있다.

[0205] 이들 중에서도 바람직한 산화 방지제는 페놀계 산화 방지제, 보다 바람직하게는 알킬 치환 페놀계 산화 방지제이다.

[0206] 산화 방지제의 함유량은 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0 내지 5질량부, 보다 바람직하게는 0.001 내지 5질량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1질량부이다.

[0207] 본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 자외선 흡수제로서는 예를 들면, 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α,α' 디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸 또는 2-(2-하이드록시-5-t-옥틸페닐)벤조트리아졸 등의 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 2,4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤조에이트 또는 헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤조에이트 등의 벤조에이트계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다.

[0208] 자외선 흡수제의 함유량은 아세탈화물(A)에 대해서 질량 기준으로, 바람직하게는 0 내지 50,000ppm, 보다 바람직하게는 10 내지 50,000ppm, 더욱 바람직하게는 100 내지 10,000ppm일 수 있다.

[0209] 본 발명의 조성물은 필요에 따라, 상기 이외의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 임의로 포함되는 상기 이외의 첨가제의 예로서는 광 안정제, 접착성 조정제, 접착성 향상제, 블로킹 방지제, 안료, 염료, 기능성 무기 화합물 등의 첨가제를 들 수 있다. 이들 첨가제 중에서도, 광 안정제, 접착성 조정제, 접착성 향상제가 바람직하다. 이러한 첨가제는 1종 단독일 수 있고, 2종 이상의 조합일 수 있다.

[0210] 광 안정제로서는 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-2-n-부틸말로네이트, 4-(3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시)-1-(2-(3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시)에틸)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 또는 세박산 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리딘) 등의 힌더드 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

[0211] 접착성 조정제는 접착력을 저하시키는 첨가제이다. 접착성 조정제로서는 예를 들면, 국제 공개 제03/033583호에 개시되어 있는 접착성 조정제를 들 수 있으며, 바람직하게는 유기산 알칼리 금속염 및/또는 알칼리 토류 금속염 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 아세트산칼륨, 아세트산마그네슘, 프로피온산마그네슘, 부티르산마그네슘, 2-에틸부티르산마그네슘, 2-에틸헥산산마그네슘, 옥틸산마그네슘, 데칸산마그네슘, 네오데칸산마그네슘, 스테아르산칼슘 등 탄소수 1 내지 16의 카복실산의 칼륨염, 마그네슘염, 칼슘염일 수 있다.

[0212] 접착성 향상제로서는 실란 커플링제를 들 수 있다. 실란 커플링제로는 예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필디에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디에톡시실란 등을 들 수 있다. 이러한 실란 커플링제는 1종 단독일 수 있고, 2종 이상의 조합일 수 있다.

[0213] 본 발명의 조성물이 접착성 조정제 또는 접착성 향상제를 포함하는 경우, 이의 함유량은 접착성 개량제의 종류, 및 상기 수지 조성물을 접합 유리용 중간막 원료로서 사용하는 경우에 상기 접합 유리를 사용하는 환경에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 접착성 향상제의 함유량은 얻어지는 수지 시트의 유리에 대한 접착력이 펌멜 시험(Pummel test; 국제 공개 제03/033583호 등에 기재)에 있어서, 일반적으로는 3 내지 10이 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 특히 높은 내관통성을 필요로 하는 경우에는 3 내지 6, 높은 유리 비산 방지성을 필요로 하는 경우에는 7 내지 10으로 조정하는 것이 바람직하다. 높은 유리 비산 방지성이 요구되는 경우에는, 접착성

향상제를 첨가하지 않는 것도 유용한 방법이다.

[0214] 본 발명의 조성물이 접착성 향상제를 포함하는 경우, 이의 함유량은 아세탈화물(A) 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.001 내지 5질량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1질량부일 수 있다.

[0215] 각종 첨가제의 함유량은 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 적절히 선택할 수 있으며, 각종 첨가제의 합계 함유량은 조성물의 총 질량에 대해서, 바람직하게는 7질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 4질량% 이하일 수 있다.

[0216] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 조성물의 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정되는 융해 피크 온도(Tms)는 120 내지 180℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120℃ 내지 175℃인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 120℃ 내지 170℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 125 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 128 내지 145℃, 특히 바람직하게는 130 내지 140℃이다. 조성물의 상기 융해 피크 온도(Tms)가 상기 범위 내이면, 투명성을 향상시키기 쉽다. 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태에 있어서, 상기 융해 피크 온도(Tms)는 140 내지 170℃일 수 있고, 바람직하게는 145 내지 165℃, 보다 바람직하게는 150 내지 160℃일 수 있다. 조성물의 상기 융해 피크 온도(Tms)가 상기 범위 내이면, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉽다.

[0217] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, JIS K 7210-1:2014에 준거하여, 190℃, 2.16kg의 조건으로 측정되는 본 발명의 조성물의 멜트 플로우 레이트(MFR)는, 성형 가공에서 열에 의한 열화를 억제하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1 내지 30g/10분, 보다 바람직하게는 2 내지 20g/10분, 더욱 바람직하게는 3 내지 10g/10분일 수 있다.

[0218] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 조성물은 투명성 및 제막성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 수학식 (4):

[0219] $\Delta H_{AH}/H_A \leq 0.30$ (4)

[0220] 〔수학식 (4) 중, ΔH_A는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여, 승온 속도 10℃/분으로 25℃로부터 140℃까지 승온하고, 140℃에서 30분간 유지한 후, 강온 속도 4℃/분으로 140℃로부터 -30℃까지 강온하고, 다시 승온 속도 10℃/분으로 -30℃로부터 200℃까지 승온하였을 때에 측정되는 결정 융해 열량을 나타내고, ΔH_{AH}는 상기 ΔH_A를 145℃에서 피크 분할하였을 때의 고온측의 결정 융해 열량을 나타냄〕

[0221] 를 충족하는 것이 바람직하다.

[0222] 수학식 중 $\Delta H_{AH}/H_A$는 조성물 중 전체 결정 성분에 대한 고융점 성분의 비율을 나타내는 것이고, 상기 고융점 성분에는 EVOH 및/또는 아세탈화도가 낮은 EVOH 아세탈화물이 포함된다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 $\Delta H_{AH}/H_A$는 투명성 및 제막성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.30 이하, 보다 바람직하게는 0.25 이하, 더욱 바람직하게는 0.20 이하이고, 또한, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상이다. $\Delta H_{AH}/H_A$는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법으로 구할 수 있다.

[0223] 또한, 본 발명의 다른 일 실시형태에 있어서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 본 발명의 조성물은 하기 수학식 (5):

[0224] $0.30 < \Delta H_{AH}/H_A$ (5)

[0225] 〔식 중, ΔH_{AH} 및 ΔH_A는 수학식 (4) 중 ΔH_{AH} 및 ΔH_A와 같음〕

[0226] 를 충족하는 조성물일 수 있다. 본 발명의 다른 일 실시형태에 있어서, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성을 향상시키기 쉬운 관점에서, $\Delta H_{AH}/H_A$는 0.30을 초과해도 좋고, 바람직하게는 0.305 이상, 보다 바람직하게는 0.31 이상일 수 있다. 또한, 투명성 및 제막성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.60 이하, 보다 바람직하게는 0.50 이하, 더욱 바람직하게는 0.40 이하일 수 있다.

[0227] 본 발명의 적합한 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 수지 시트는 후술하는 〔수지 시트〕 항에 기재된 본 발명의 수지 시트의 헤이즈, 서냉 헤이즈, 저장 탄성률, 완화 탄성률, 관통 에너지와 같은 값을 보인다. 따라서, 본 발명의 조성물은 우수한 투명성, 내관통성을 가지며, 고온 환경 하에서의 자립성 및

내크리프성이 우수한 수지 시트를 형성할 수 있다.

[0228] 본 발명의 아세탈화물 및 본 발명의 조성물의 용도는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 포장 재료로서 각종 분야에서 사용된다. 이러한 포장 재료는 예를 들면, 산소 배리성이 우수한 용기로서, 봉투, 튜브, 컵, 파우치 등의 형태로, 식품, 화장품, 의화학 약품, 토일리트리, 진공 단열판 등의 용도로, 또는 가스 배리어 필름으로서, 식품 포장 용도, 가솔린 탱크 용도, 진공 단열판 용도, 히트 파이프 등에 사용된다. 또한, 본 발명의 아세탈화물 및 본 발명의 조성물은 섬유 풀제, 섬유 처리제, 섬유 가공제, 섬유 제품용 사이즈제, 종이의 클리어 코팅제, 종이의 안료 코팅제, 종이 내첨 사이즈제, 감열지의 오버코팅용 바인더 등의 종이 가공제, 감압 접착제, 방담제, 도료, 유기 및 무기 안료용 분산제, 에멀젼용 중합 분산 안정제, 염비용 중합 분산 안정제, 종이나 목재 및 플라스틱 등의 접착제, 부직포용 바인더, 섬유용 바인더, 세라믹스용 바인더, 전극용 바인더, 석고 보드, 섬유판 등의 각종 건재용 바인더, 시멘트나 모르타르용 첨가제, 핫멜트 접착제, 3D 프린터용 수지, 디스플레이 전용 필름용 접착제, 세라믹 적층체의 층간 접착제, 액체 풀, 고형 풀 등의 접착제 조성물, 축전지용 세퍼레이터, 불소계 수지와의 적층체, 타이어 이너 라이너와 같은 고무 등과의 적층체, 섬유 기재와의 복합 적층체 등에도 유용하다. 또한, 본 발명의 아세탈화물 및 본 발명의 조성물은 투명성이 높기 때문에, 접합 유리용 중간막, 농업 하우스용 필름, 차량용 수지 그레이징과 같은 투명 수지와의 적층체, 안테나 회로 기판과의 적층체, 유리 표면의 보호 필름, 화장품 용도 등의 각종 투명 용기로서도 유용하다.

[0229] 〔수지 시트〕

[0230] 본 발명은, 본 발명에서 EVOH의 아세탈화물 또는 본 발명의 조성물을 함유하는 층(이하, 층(x)이라고도 함)을 1층 이상 포함하는 수지 시트도 포함한다. 본 발명의 수지 시트는 층(x)으로만 구성되어 있어도 좋고, 층(x)을 적어도 1층 포함하는 적층체라도 좋다. 상기 적층체로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 2층 이상의 층(x)을 포함하는 적층체, 1층 이상의 층(x)과 1층 이상의 다른 층을 포함하는 적층체 등을 들 수 있다. 층(x) 또는 다른 층이 복수의 층일 경우, 각 층을 구성하는 수지 또는 수지 조성물은 같아도 달라도 좋다.

[0231] 상기 다른 층으로서는 공지의 수지를 포함하는 층이 예시된다. 상기 수지로서는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아크릴 수지, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 중 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 환형 폴리올레핀, 폴리페닐렌설파이드, 폴리테트라클로로에틸렌, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아릴레이트, 액정 폴리머, 폴리이미드, 열가소성 엘라스토머 등을 사용할 수 있다. 또한, 다른 층도 필요에 따라, 가소제, 산화 방지제 및 자외선 흡수제를 포함하는 상기 첨가제, 차열 재료(예를 들면, 적외선 흡수능을 갖는 무기 차열성 미립자 또는 유기 차열성 재료) 등의 첨가제를 1종 이상 함유할 수 있다.

[0232] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 수지 시트끼리의 접착을 방지하는 관점, 및 라미네이트 공정에서의 탈기성을 높이는 관점에서, 본 발명의 수지 시트는 표면에 요철 구조를 갖는 것이 바람직하다. 요철 구조를 제공하는 방법으로서는 종래 공지의 방법을 들 수 있으며, 예를 들면, 압출 조건을 조정함으로써 멜트 프랙처 구조를 제공하는 방법, 압출한 시트에 엠보싱 구조를 부여하는 방법 등을 들 수 있다. 엠보싱의 깊이나 형상은 종래 공지의 것을 사용하면 된다.

[0233] 수지 시트에서 층(x) 1층의 두께는 바람직하게는 0.1㎜ 이상, 보다 바람직하게는 0.4㎜ 이상, 더욱 바람직하게는 0.7㎜ 이상이고, 또한, 바람직하게는 3㎜ 이하, 보다 바람직하게는 2.5㎜ 이하, 더욱 바람직하게는 2㎜ 이하, 더욱 더 바람직하게는 1.5㎜ 이하, 특히 바람직하게는 1㎜ 이하이다. 수지 시트에서 층(x)이 복수의 층일 경우, 수지 시트에서 복수의 층(x) 1층의 두께는 같아도 달라도 좋다.

[0234] 수지 시트의 두께는 내관통성을 높이기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 0.1㎜ 이상, 보다 바람직하게는 0.4㎜ 이상, 더욱 바람직하게는 0.7㎜ 이상이고, 또한, 취급이 용이한 관점에서, 바람직하게는 3㎜ 이하, 보다 바람직하게는 2.5㎜ 이하, 더욱 바람직하게는 2㎜ 이하, 더욱 더 바람직하게는 1.5㎜ 이하, 특히 바람직하게는 1㎜ 이하이다.

[0235] 수지 시트에서 층(x) 1층의 두께 및 수지 시트의 두께는 종래 공지의 방법, 예를 들면, 접촉식 또는 비접촉식 두께계 등을 사용하여 측정된다.

[0236] 본 발명의 수지 시트는 우수한 투명성을 갖고 있다. 본 발명의 수지 시트의 헤이즈는 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 헤이즈가 작을수록 수지 시트의 투명성이 높아지기 때문에, 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 0.01% 이상일 수 있다. 또한, 접합 유리의 헤이즈는 헤이즈미터를 사용하여 JIS K 7136:2000에 준거하여 측정된다.

[0237] 본 발명의 수지 시트는 140℃까지 가열한 후, 140℃로부터 0.1℃/분의 속도로 23℃까지 서냉한 후의 투명성(서냉 시의 투명성)도 우수하다. 서냉 시의 투명성은 서냉 시의 헤이즈(서냉 헤이즈)에 의해 평가할 수 있다. 본 발명의 수지 시트의 서냉 헤이즈는 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 4% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하, 더욱 더 바람직하게는 2% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 헤이즈가 작을수록 수지 시트의 투명성이 높아지기 때문에, 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 0.01% 이상일 수 있다. 수지 시트의 서냉 헤이즈는 수지 시트를 중간막으로서 갖는 접합 유리를 제작하여, 상기 접합 유리를 140℃까지 가열한 후, 140℃로부터 0.1℃/분의 속도로 23℃까지 서냉한 후의 헤이즈를, 헤이즈미터로 JIS K 7136:2000에 준거하여 측정함으로써 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법으로 구할 수 있다.

[0238] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 시트의 동적 점탄성 측정에서 측정되는 50℃, 주파수 1Hz에서의 저장 탄성률(E')은 자립성을 향상시키기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 20MPa 이상, 보다 바람직하게는 30MPa 이상, 더욱 바람직하게는 60MPa 이상, 더욱 더 바람직하게는 100MPa 이상이며, 또한, 내관통성을 높이기 쉬운 관점에서는, 바람직하게는 1,500MPa 이하, 보다 바람직하게는 1,200MPa 이하, 더욱 바람직하게는 900MPa 이하일 수 있다.

[0239] 본 발명의 수지 시트는 고온 환경 하에서의 자립성이 우수하다. 고온 환경 하에서의 자립성은 80℃, 주파수 1Hz에서의 저장 탄성률(E')에 의해 평가할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 시트의 80℃, 주파수 1Hz에서의 저장 탄성률은 바람직하게는 5MPa 이상, 보다 바람직하게는 7MPa 이상, 더욱 바람직하게는 10MPa 이상이다. 상기 저장 탄성률의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 50MPa 이하이면 좋다.

[0240] 50℃ 및 80℃에서의 상기 저장 탄성률은 각각 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0241] 본 발명의 수지 시트는 고온 환경 하에서의 내크리프성이 우수하기 때문에, 장시간 경과 후에도 높은 강도를 유지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 수지 시트를 접합 유리용 중간막으로서 사용하는 경우, 장시간 사용해도 강도가 저하되기 어렵기 때문에, 안전성을 확보하기 쉽다. 고온 환경 하에서의 내크리프성은 장시간 경과 후의 완화 탄성률(장시간 완화 탄성률), 예를 들면, 50℃에서 마스터 커브를 작성하였을 때의 3.2×10^{8}초 후(약 10년 후)의 완화 탄성률에 의해 평가할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 50℃에서 마스터 커브를 작성하였을 때의 3.2×10^{8}초 후(약 10년 후)의 완화 탄성률은 바람직하게는 0.50MPa 이상, 보다 바람직하게는 0.60MPa 이상, 더욱 바람직하게는 0.7MPa 이상, 특히 바람직하게는 0.8MPa 이상, 가장 바람직하게는 1.0MPa 이상이다. 상기 완화 탄성률이 상기 하한 이상이면, 수지 시트 및 상기 수지 시트를 중간막으로서 갖는 접합 유리는 장시간 경과 후에도 우수한 강도를 발현할 수 있다. 상기 완화 탄성률의 상한은 수지 시트의 취급성의 관점에서, 통상 5.0MPa 이하일 수 있고, 바람직하게는 4.0MPa 이하, 보다 바람직하게는 3.5MPa 이하, 더욱 바람직하게는 3.0MPa 이하, 특히 바람직하게는 2.0MPa 이하이다. 또한, 상기 완화 탄성률은 수지 시트를 23℃, 50% RH 분위기 하에 1주간 이상 정치한 후에, 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 동적 점탄성 측정과 시간-온도 환산칙으로부터 얻어지는, 기준 온도 50℃의 합성 곡선(마스터 커브라 칭함)으로부터 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0242] 본 발명의 다른 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 시트의, 80℃에서 마스터 커브를 작성하였을 때의 2.6×10^{6}초 후(약 1개월 후)의 완화 탄성률은 바람직하게는 0.5MPa 이상, 보다 바람직하게는 1.0MPa 이상, 더욱 바람직하게는 1.5MPa 이상, 특히 바람직하게는 2.0MPa 이상일 수 있다. 상기 완화 탄성률의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 20MPa 이하일 수 있다.

[0243] 본 발명의 수지 시트는 내관통성이 우수하다. 수지 시트의 내관통성은 관통 에너지에 의해 평가할 수 있다. 본 발명의 수지 시트의 관통 에너지는 바람직하게는 10J 이상, 보다 바람직하게는 12J 이상, 더욱 바람직하게는 14J 이상일 수 있다. 관통 에너지의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 30J 이하일 수 있다. 상기 관통 에너지는 아세탈화물 또는 아세탈화물을 포함하는 조성물의 용융 혼련물을 200℃, 50kgf/㎠(50MPa)의 압력으로 5분간 압축 성형하여 얻어진, 예를 들면, 두께 0.8㎜의 시트를 시험편으로 하여, 낙추식 충격 시험기를 사용하여 ASTM D3763에 준거하여 측정할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0244] 〔수지 시트의 제조방법〕

[0245] 본 발명의 수지 시트를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 압출 성형, 프레스 성형, 블로우 성형, 사출 성형, 용액 유연법 등의 공지의 방법에 의해, 본 발명에서 아세탈화물 또는 본 발명의 조성물을 시

트형으로 성형하면 된다. 공지의 방법 중에서도, 압출기에 아세탈화물, 및 필요에 따라 첨가제를 공급하여, 혼련, 용융한 후, 얻어진 용융 혼련물을 다이스로부터 압출하고, 인수기로 인수하여 시트형으로 성형하는 방법이 적합하게 사용된다. 압출 시의 수지 온도는 바람직하게는 170 내지 250℃, 보다 바람직하게는 180 내지 240℃, 더욱 바람직하게는 190 내지 220℃이다. 압출 시의 수지 온도가 상기 상한 이하이면, 아세탈화물의 분해가 억제되어 착색되기 어려워진다. 또한, 압출 시의 수지 온도가 상기 하한 이상이면, 아세탈화물이 완전히 용해되어 외관이 양호한 시트를 얻기 쉽고, 또한, 휘발성 물질의 발생을 억제하기 쉽다. 또한, 휘발성 물질을 효율적으로 제거하기 위하여, 감압에 의해 압출기의 벤트구로부터 휘발성 물질을 제거하는 것이 바람직하다.

[0246] 〔접합 유리용 중간막〕

[0247] 본 발명의 수지 시트는 접합 유리용 중간막(이하, 간단히 중간막이라고도 함)으로서 적합하게 사용된다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 수지 시트로 이루어지는 접합 유리용 중간막을 포함한다. 본 발명의 접합 유리용 중간막은 자동차 등의 이동체, 건축물, 태양 전지 등의 각종 용도로 적합하게 사용된다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 접합 유리용 중간막은 투명성, 자립성과, 유리 등의 기재에 대한 접착성이 우수하기 때문에, 구조 재료용 접합 유리용 중간막으로서 특히 적합하게 사용된다.

[0248] 〔접합 유리〕

[0249] 본 발명은 2개의 유리판과, 상기 2개의 유리판 사이에 배치된 본 발명의 접합 유리용 중간막을 갖는 접합 유리도 포함한다. 본 발명의 접합 유리는 본 발명의 수지 시트로 이루어지는 접합 유리용 중간막을 포함하기 때문에, 우수한 투명성을 갖는다.

[0250] 중간막과 적층시키는 유리판으로는 예를 들면, 플로트 유리, 강화 유리, 망입 판유리, 열선 흡수 판유리 등의 무기 유리 이외에, 폴리메타크릴산메틸, 폴리카보네이트 등의 종래 공지의 유기 유리 등을 사용할 수 있다. 이들은 무색 또는 유색 중 어느 하나일 수 있다. 이들은 1종을 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다. 또한, 1매의 유리판의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 1 내지 10㎜일 수 있고, 바람직하게는 2 내지 6㎜일 수 있다. 또한, 2매의 유리판의 두께는 같아도, 달라도 좋다.

[0251] 본 발명의 접합 유리는 종래 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 진공 라미네이터 장치를 사용하는 방법, 진공 백을 사용하는 방법, 진공 링을 사용하는 방법, 닙 롤을 사용하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방법에 의해 가접착한 후에, 오토 클레이브에 투입하여 본접착해도 좋다.

[0252] 진공 라미네이터 장치를 사용하는 경우, 예를 들면, 1×10^{-6} 내지 1×10^{-1}MPa의 감압하, 60 내지 200℃, 특히 80 내지 160℃에서 유리판, 중간막 및 임의의 층(예를 들면, 접착성 수지층 등)을 라미네이트함으로써, 접합 유리를 제조할 수 있다. 진공 백 또는 진공 링을 사용하는 방법은 예를 들면, 유럽 특허 제1235683호 명세서에 기재되어 있으며, 2×10^{-2} 내지 3×10^{-2}MPa 정도의 압력하, 100 내지 160℃에서 유리판, 중간막 및 임의의 층을 라미네이트함으로써 접합 유리를 제조할 수 있다.

[0253] 닙 롤을 사용하는 제조방법의 예로서는 유리판, 중간막 및 임의의 층을 적층하여, 아세탈화물의 유동 개시 온도 이하의 온도에서 1회째 가접착을 한 후, 추가로 유동 개시 온도와 가까운 온도에서 압착을 실시하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 적외선 히터 등으로 30 내지 70℃로 가열한 후, 롤로 탈기하고, 추가로 50 내지 120℃로 가열한 후 롤로 압착시켜, 접착 또는 가접착하는 방법을 들 수 있다.

[0254] 가접착 후에 오토 클레이브에 투입하여, 추가로 압착을 실시하는 경우, 오토 클레이브 공정의 운전 조건은 접합 유리의 두께나 구성에 의해 적절히 선택되지만, 예를 들면, 1 내지 1.5MPa의 압력하, 130 내지 145℃에서 1 내지 3시간 처리하는 것이 바람직하다.

[0255] 본 발명의 접합 유리는 본 발명의 수지 시트를 접합 유리용 중간막으로서 갖기 때문에, 우수한 투명성을 갖는다. 본 발명의 접합 유리의 헤이즈는 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 헤이즈가 작을수록 접합 유리의 투명성이 높아지기 때문에, 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 0.01%일 수 있다. 또한, 접합 유리의 헤이즈는 헤이즈미터를 사용하여, JIS K 7136:2000에 준거하여 측정된다.

[0256] 본 발명의 접합 유리는 140℃까지 가열한 후, 140℃로부터 0.1℃/분의 속도로 23℃까지 서냉한 후의 투명성(서냉 시의 투명성)도 우수하다. 서냉 시의 투명성은 서냉 시의 헤이즈(서냉 헤이즈)에 의해 평가할 수 있다. 본 발명의 접합 유리의 서냉 헤이즈는 바람직하게는 5% 이하, 보다 바람직하게는 4% 이하, 더욱 바람직하게는 3%

이하, 더욱 더 바람직하게는 2% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 헤이즈가 작을수록 접합 유리의 투명성이 높아지기 때문에, 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 0.01% 이상일 수 있다. 상기 서냉 헤이즈는 접합 유리를 140℃까지 가열한 후, 140℃로부터 0.1℃/분의 속도로 23℃까지 서냉한 후의 헤이즈를, 헤이즈미터로 JIS K 7136:2000에 준거하여 측정함으로써 구할 수 있으며, 예를 들면, 실시예에 기재된 방법으로 구할 수 있다.

[0257] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 접합 유리는 유리판과 중간막과의 접착력이 우수한 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 국제 공개 제1999/058334호에 기재된 압축 전단 강도 시험(Compressive shear strength test)에 의해 측정되는 최대 전단 응력은 바람직하게는 20MPa 이상, 보다 바람직하게는 22MPa 이상, 더욱 바람직하게는 24MPa 이상, 특히 바람직하게는 25MPa 이상일 수 있다. 또한, 상기 최대 전단 응력은 바람직하게는 40MPa 이하, 보다 바람직하게는 38MPa 이하, 더욱 바람직하게는 36MPa 이하일 수 있다. 상기 최대 전단 응력이 상기 하한 이상이면, 접착력이 충분히 높기 때문에, 유리 파손 시에 유리의 비산을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또한, 상기 상한 이하이면, 유리 파손 시에 내관통성 저하를 억제하기 쉽다. 접합 유리가 박리되었을 때의 최대 전단 응력은 접합 유리의 유리와 중간막과의 저온 접착성 지표로서 사용할 수 있다. 최대 전단 응력이 높을수록, 유리와 중간막과의 저온 접착성이 높은 것을 나타낸다.

[0258] 본 발명의 접합 유리는 자동차용 앞 유리, 자동차용 옆 유리, 자동차용 선루프, 자동차용 뒷 유리, 헤드 업 디스플레이용 유리, 외관, 외벽 및 지붕을 위한 라미네이트, 패널, 문, 창, 벽, 지붕, 선루프, 차음벽, 표시창, 발코니, 난간벽 등의 건재, 회의실의 구획 유리 부재, 솔라 패널 등에 적합하게 사용할 수 있지만, 이들 용도에 한정되는 것은 아니다.

[0259] **실시예**

[0260] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다.

[0261] 실시예 및 비교예에서 원료로서 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체(EVOH) 및 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 분석 방법 및 각 물성의 측정 방법과, 수지 시트 및 접합 유리의 평가 방법을 이하에 나타낸다.

[0262] <각 단량체 단위의 함유량 및 아세탈화도>

[0263] 실시예 및 비교예에서 원료로서 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체, 및 실시예 및 비교예에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물에 대해서, 상기 에틸렌비닐알코올 공중합체 및 이의 아세탈화물에서 에틸렌 단위, 비닐알코올 단위 및 아세탈화된 비닐알코올 단위인 아세탈 단위의 함유량(단위: 몰%), 및 아세탈화도 분석을 이하와 같이 하여 실시하였다.

[0264] 에틸렌비닐알코올 공중합체를 디메틸 설폭사이드(DMSO)에 120℃에서 용해시켜, 얻어진 DMSO 용액을 실온에 냉각하였다. 그후, 상기 DMSO 용액에 N, N-디메틸-4-아미노피리딘 및 무수 아세트산을 첨가하고, 1시간 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응액으로부터 이온 교환수 및 아세톤을 사용하여 공중합체를 재침전시켜 세정하고, 추가로 건조시켜, 에틸렌 아세트산비닐 공중합체를 얻었다. 얻어진 에틸렌 아세트산비닐 공중합체의 중수소화 디메틸 설폭사이드(DMSO-d6) 용액을, 400MHz의 프로톤 NMR 측정 장치로, 적산 회수 256회로 측정하였다. 얻어진 스펙트럼에 있어서, 상기 에틸렌 아세트산비닐 공중합체에서 에틸렌 단위 및 아세트산비닐 단위에서 유래하는 메틴 프로톤의 피크(1.1 내지 1.9ppm의 피크), 및 아세트산비닐 단위에서 유래하는 말단 메틸 프로톤의 피크(2.0ppm의 피크)의 강도비로부터, 에틸렌비닐알코올 공중합체를 구성하는 전체 단량체 단위에 대한 에틸렌 단위의 함유량(n)을 산출하였다.

[0265] 에틸렌 단위는 아세탈화 반응에 의한 영향을 받지 않기 때문에, 에틸렌비닐알코올 공중합체에서의 에틸렌 단위의 함유량(n)은, 이의 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화 후에 얻어지는 EVOH의 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위에 대한 에틸렌 단위의 함유량(n)과 같다.

[0266] 이하의 방법에 의해, EVOH의 아세탈화물을 구성하는 전체 단량체 단위에 대한 비닐알코올 단위의 함유량(l), 아세트산비닐 단위의 함유량(m) 및 아세탈 단위의 함유량(k)을 구하였다. EVOH의 아세탈화물의 DMSO-d6 용액을, 400MHz의 프로톤 NMR 측정 장치로, 적산 회수 256회로 측정하였다. 얻어진 스펙트럼으로부터, 에틸렌 단위, 비닐알코올 단위 및 아세트산비닐 단위에서 유래하는 메틴 프로톤의 피크(1.0 내지 1.8ppm의 피크), 및 아세탈 단위에서 유래하는 말단 메틸 프로톤의 피크(0.8 내지 1.0ppm의 피크)의 강도비, 및 에틸렌비닐알코올 공중합체의 에틸렌 단위의 함유량(n)을 사용하여, 각 단량체 단위의 함유량을 산출하였다.

[0267] EVOH의 아세탈화물의 아세탈화도는 상기에서 구한 비닐알코올 단위의 함유량(l), 아세트산비닐 단위의 함유량(m) 및 아세탈 단위의 함유량(k)을 사용하여, 하기 수학식에 의해 구하였다.

[0268] 아세탈화도(몰%) = {k/(k + l + m)}×100

[0269] <시메트리 계수($W_{0.05h}$/2f)>

[0270] 실시예 및 비교예에서 얻어진 아세탈화물의 시메트리 계수는 JIS K 0124:2011에 준거하여, 이하의 조건 하에, 물-에탄올 용리액에 의한 역상 분배 구배 고속 액체 크로마토그래피(HPLC) 분석을 실시함으로써 구하였다. 상기 시메트리 계수에서 「$W_{0.05h}$」는 HPLC 분석에 의해 얻어진 측정 피크의 베이스 라인으로부터의 피크 높이의 1/20 높이(피크 5% 높이 위치)에서의 피크 폭을 나타내고, 「f」는 피크 5% 높이 위치에서의 피크 폭을, 피크 정점을 포함하는 수선으로 2분하였을 때의 피크의 상승 측 거리를 나타낸다.

[0271] (HPLC 분석의 측정 조건)

[0272] 시료 농도: 1.5mg/1g

[0273] 시료 용매: EtOH(99.5%)/이온 교환수 = 9/1wt% 혼합 용매

[0274] 주입량: 20㎕

[0275] 검출기: Varian 380-LC, EVAP 80℃(전단 가열), NEB 50℃(2단째 가열), Gas 1.5(SLM), 데이터 입력 간격 1,000m초, 필터 1㎛

[0276] ODS 실리카 컬럼: 시마즈 제작소 제조 「Shimpack G-ODS(옥타데실기 수식 구형 전체 다공성 실리카 겔, 내경 4㎜×길이 10㎜, 입자 직경 5㎛)」

[0277] 컬럼 온도: 45℃

[0278] 송액 유량: 총 유량 0.4㎖/분

[0279] (HPLC 분석 순서)

[0280] 이동상 (A)로서 물, 이동상 (B)로서 에탄올(99.5%)을 사용하였다. 샘플 주입 전 시점에서는, HPLC 시스템의 컬럼 내부는 이동상(A)/이동상(B)이 체적비로 95/5의 혼합 용매로 채워진 상태이다. 이 상태에서 샘플을 주입한다. 그리고, 이하와 같은 조건으로 용매를 흘린다.

[0281] 0 내지 5분(B농도; 5% 일정)

[0282] 5 내지 25분(B농도; 5 내지 100%)

[0283] 25 내지 30분(B농도; 100% 일정)

[0284] 30 내지 31분(B농도; 100 내지 5%)

[0285] 31 내지 55분(B농도; 5% 일정)

[0286] <Tm/Tg(K/K)>

[0287] 실시예 및 비교예에서 얻어진 아세탈화물을 시차 주사 열량계(DSC)(Mettler Toledo사 제조, TGA/DSC1 Star System)를 사용하여, 25℃로부터 230℃까지 승온 속도 10℃/분으로 가열하여 융해시킨 샘플을, 230℃로부터 -30℃까지 강온 속도 10℃/분으로 냉각 후, 승온 속도 10℃/분으로 다시 -30℃로부터 230℃까지 승온하였을 때에 측정되는 융해 피크 온도 Tm(℃) 및 중간점 유리 전이 온도 Tg(℃)를 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정하였다. 얻어진 값을 각각 켈빈(K) 단위로 환산하여, Tm/Tg(K/K)를 산출하였다.

[0288] <메소/라세모 비율>

[0289] Bruker의 분광계 AV600형을 사용하여 13C-NMR 측정을 실시하였다. 직경 10㎜의 NMR관 내에서, 실시예 및 비교예에서 얻어진 아세탈화물을 중수소화 디메틸설폭사이드(DMSO)에 용해시켜, 12중량% 아세탈화물 용액을 제조하였다. 완화제로서 크롬(III) 아세틸아세토네이트를 0.9중량%의 양으로 첨가하였다. NMR 측정은 게이트 디커플링 모드로 80℃에서 실시하였다. 얻어진 스펙트럼으로부터, 메소형을 갖는 6원 부티랄환의 아세탈 부분의 메틴 C원자에서 유래하는 피크(98.0 내지 102ppm의 피크), 및 라세모형을 갖는 6원의 부티랄환의 아세탈 부분의 메틴 C원자에서 유래하는 피크(91.0 내지 95.0ppm의 피크)의 강도비로부터 메소/라세모 비율을 산출하였다.

[0290] <SP 값>

[0291] 실시예 및 비교예에서 얻어진 아세탈화물의 SP 값 및 실시예 및 비교예에서 사용한 가소제의 SP 값은 Fedors의 계산 수법에 따라 계산하였다.

[0292] <Tms>

[0293] 실시예 및 비교예에서 얻어진 아세탈화물 함유 조성물을 시차 주사 열량계(DSC)(Mettler Toledo사 제조, TGA/DSC1 Star System)를 사용하여, 25℃로부터 230℃까지 승온 속도 10℃/분으로 가열하여 융해시킨 샘플을, 230℃로부터 -30℃까지 강온 속도 10℃/분으로 냉각 후, 승온 속도 10℃/분으로 다시 -30℃로부터 230℃까지 승온하였을 때에 측정되는 융해 피크 온도(Tms)(℃)를 JIS K 7121:2012에 준거하여 측정하였다.

[0294] <멜트 플로우 레이트(MFR)>

[0295] 실시예 및 비교예에서 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 멜트 플로우 레이트를 JIS K 7210:2014에 준거하여, 190℃, 2.16kg 하중의 조건으로 측정하였다.

[0296] <세공의 메디안 직경, 세공 표면적>

[0297] 후술하는 각 제조예에서 얻어진 EVOH 다공질체 또는 실시예 및 비교예에서 얻어진 EVOH 아세탈화물을 -80℃에서 동결 건조한 후, 0.5g을 표준 5cc 분체용 셀(스템 용적 0.4cc)로 취하여, 초기압 2.6kPa의 조건으로, 마이크로메리틱스 세공 분포 측정 장치(주식회사 시마즈 제작소 제조, 오토 포어 V9620)를 사용하여, 세공 직경이 0.005 내지 100㎛ 범위 내인 세공의 메디안 직경 및 세공 표면적을 측정하였다. 세공의 메디안 직경은, Log 미분 세공 용적 분포에서, 세공 직경이 0.005 내지 100㎛의 범위 내인 모든 세공에 대한 메디안 직경(d50)이다. 또한, 수은 파라미터는 수은 접촉각 130degrees, 수은 표면 장력 485hynes/㎝로 하였다.

[0298] <다공질체의 중심부에서의 세공의 유무>

[0299] 후술하는 제조예 1 내지 5에서 얻어진 EVOH 다공질체의 중심을 지나는, 세공의 배향 방향(압출 방향)에 대해서 수직 방향의 다공질체 단면을, 액체 질소로 동결시킨 상태로 외날 면도칼에 의해 제작하였다. 제작한 다공질체 단면을 주사 전자 현미경(SEM, 주식회사 히타치 하이테크 제조, SU-70)으로 관찰하여, 각 다공질체가 중심부에 세공을 갖는지 여부를 평가하였다.

[0300] <평균 입자 직경>

[0301] 후술하는 제조예 1 내지 5에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체 100g에 대해서, 바더 사이언티픽사의 「CAMSIZER XT」를 사용하여, 측정용 시료(동결 건조된 EVOH 다공질 펠릿)의 평균 입자 직경을 측정하였다. ISO 13322-2(2006년)에 준거한 동적 화상 해석법에 따라 산출된 원 상당 입자 직경의 소립자 직경 측으로부터의 적산 입도 분포가 50%(체적 기준)가 되는 입자 직경(Q3 50.0%)을 평균 입자 직경으로 하였다.

[0302] <$\Delta H_{AH}/H_A$>

[0303] 실시예 및 비교예에서 얻어진 아세탈화물 및 조성물의 용융 혼련물을 시차 주사 열량계(DSC)(Mettler Toledo사 제조, TGA/DSC1 Star System)를 사용하여, 25℃로부터 140℃까지 승온 속도 10℃/분으로 가열한 후, 140℃에서 30분간 홀딩하고, 140℃로부터 -30℃까지 강온 속도 4℃/분으로 냉각 후, 승온 속도 10℃/분으로 다시 -30℃로부터 200℃까지 승온하였을 때에 측정되는 결정 융해 열량(ΔH_A)을 측정하였다.

[0304] 얻어진 ΔH_A를 145℃에서 피크 분할하였을 때의 고온측의 결정 융해 열량을 ΔH_{AH}로 하여, $\Delta H_{AH}/H_A$를 계산하였다. 도 2에 실시예 1에서 얻어진 측정 결과를 나타낸다.

[0305] <투명성>

[0306] (수지 시트의 헤이즈)

[0307] 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 시트로부터 세로 20㎜×가로 5㎜의 시험편을 잘라내어 시험편을 얻었다. 얻어진 시험편의 헤이즈를 헤이즈미터(일본 덴쇼쿠 공업 주식회사 제조, SH7000)를 사용하여, JIS K 7136:2000에 준거하여 측정하였다.

[0308] (접합 유리의 서냉 시의 헤이즈(서냉 헤이즈))

[0309] 실시예 및 비교예에서 얻어진 접합 유리를 25㎜×25㎜ 크기로 절단하여 시험 샘플을 얻었다. 얻어진 시험 샘플

을 140℃로 가열한 후, 0.1℃/분의 속도로 23℃까지 서냉하였다. 서냉 조작 후 시험 샘플의 헤이즈를 헤이즈미터(일본 덴쇼쿠 공업 주식회사 제조, SH7000)를 사용하여, JIS K 7136:2000에 준거하여 측정하였다.

[0310] <고온 환경 하에서의 자립성(80℃에서의 저장 탄성률)>

[0311] 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 시트의 고온 환경 하에서의 자립성 평가를, 80℃에서의 저장 탄성률에 의해 평가하였다. 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 시트로부터 세로 20㎜×가로 5㎜의 시험편을 잘라내어, 동적 점탄성 측정 장치(주식회사 UBM 제조)를 사용하여, 측정 온도 80℃, 주파수 1Hz의 조건으로 저장 탄성률(E')을 측정하였다.

[0312] <내크리프성(장시간 완화 탄성률)>

[0313] 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 시트를 23℃, 50% RH 분위기 하에 1주간 이상 정치한 후에, 세로 40㎜×가로 5㎜의 시험편을 잘라내어, (주)UBM 제조 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 동적 점탄성 측정과 시간-온도 환산칙으로부터 얻어지는, 기준 온도 50℃의 합성 곡선(마스터 커브)으로부터 장시간 완화 탄성률을 구하고, 이의 값을 장시간 경과 후의 수지 시트 강도의 지표로 삼았다. 장시간 완화 탄성률이 높을수록, 장시간 경과 후의 수지 시트 강도가 높은 것을 나타낸다.

[0314] 동적 점탄성 측정은 JIS K 0129:2005에 준거한 방법에 따라, 온도 50 내지 100℃, 주파수 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100Hz의 조건 하에 인장 측정을 실시하여, 얻어진 저장 탄성률의 측정 결과로부터, 온도 시간 환산칙을 사용하여, 기준 온도를 50℃로 하여 마스터 커브를 작성하고, 주파수 3.2×10^{-9}Hz에서의 저장 탄성률(E'(t1)) 및 주파수 1.6×10^{-9}Hz에서의 손실 탄성률(E''(t2))을 판독하여, 푸아송의 비를 0.5로 고정시키고, 하기 수학식 (A)에 의해, 50℃, 3.2×10^{8}초 후의 완화 탄성률 G(t)를 구하였다.

[0315] $G(t) = E'(t1)/3 - 0.4\times E''(t2)/3 \cdots (A)$

[0316] 또한, 이러한 일련의 계산은 (주)UBM 제조 동적 점탄성 측정 장치에 첨부된 계산 소프트 「RheoStation」((주)UBM)을 사용하여 실시하였다.

[0317] 마찬가지로, JIS K 0129:2005에 준거한 방법에 따라, 온도 80 내지 140℃, 주파수 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100Hz의 조건 하에 인장 측정을 실시하여, 얻어진 저장 탄성률의 측정 결과로부터, 온도 시간 환산칙을 사용하여, 기준 온도를 80℃로 하여 마스터 커브를 작성하고, 주파수 4.0×10^{-7}Hz에서의 저장 탄성률(E'(t1)) 및 주파수 2.0×10^{-7}Hz에서의 손실 탄성률(E''(t2))을 판독하여, 푸아송의 비를 0.5로 고정시키고, 수학식 (A)에 의해, 80℃에서 2.6×10^{6}초 후의 완화 탄성률을 구하였다.

[0318] <내관통성>

[0319] 실시예 및 비교예에서 얻어진 아세탈화물 및 조성물의 용융 혼련물을, 200℃가열 하에, 50kgf/㎠의 압력으로 5분간 압축 성형하여, 두께 0.8㎜의 수지 시트를 얻었다. 상기 수지 시트로부터 세로 60㎜×가로 60㎜의 시험편을 잘라내어, 낙추식 충격 시험기(인스트롱사 제조, 「CEAST9350」)를 사용하여, ASTM D3763-18에 준거하여, 측정 온도 23℃, 하중 2kg, 충돌 속도 9m/sec의 조건으로 시험을 실시하여, 시험편 관통 시, 스트라이커 선단이 시험편에 접한(시험력을 감지한) 순간부터 관통하기(시험력이 제로로 돌아오기)까지의 SS 커브 면적으로부터 관통 에너지를 산출하였다.

[0320] <낙구 시험>

[0321] 실시예 및 비교예에서 얻어진 접합 유리의 가장자리를 지지 틀에 고정시켜서 수평으로 유지하고, 이의 위에서 2.26kg의 강구를, 1.5m 높이로부터 시험편인 접합 유리 중앙부에 자유 낙하시켰다. 10회 반복 시험을 실시하여, 이하의 기준으로 평가하였다. 낙구 시험 결과가 A 또는 B인 경우, 접합 유리가 보다 우수한 내관통성을 갖는 것을 나타낸다. 또한, 이 시험은 접합 유리의 온도를 20℃로 유지하여 실시하였다.

[0322] (낙구 시험의 평가 기준)

[0323] A: 5회 이상 강구의 관통을 막을 수 있었다.

[0324] B: 강구의 관통을 방해할 수 있던 것은 5회 미만, 2회 이상이었다.

[0325] C: 강구의 관통을 방해할 수 있던 것은 2회 미만이었다.

[0326] <제막성>

[0327] 후술하는 방법으로 얻어진 아세탈화물 및 조성물을 40㎜ 직경의 풀 플라이트 1축 압출기, 60㎝ 폭의 코팅 행거 다이를 사용하여, 배럴 온도 200℃의 조건으로 제막하여 두께 0.8㎜, 폭 50㎝의 수지 시트를 제조하였다. 이 때의 제막 안정성을 관찰하고, 이하의 기준에 의해 평가하여, 제막성 지표로 삼았다.

[0328] (제막성 평가 기준)

[0329] A: 문제 없이 연속 제막이 가능하고 외관이 양호한 수지 시트를 얻을 수 있었다.

[0330] B: 수지 시트의 단부 일부에 파단이나 이완 등의 문제가 생겼으나, 연속 제막이 가능하여, 비교적 외관이 양호한 수지 시트를 얻을 수 있었다.

[0331] C: 수지 시트의 파단이나 이완 등의 문제가 발생하여, 연속 제막이 불가능하여, 외관이 양호한 수지 시트를 얻지 못하였다.

[0332] <저온 접착성(최대 전단 응력)>

[0333] 실시예 및 비교예에서 얻어진 접합 유리의 최대 전단 응력을, 국제 공개 제1999/058334호에 기재된 압축 전단 강도 시험(Compressive shear strength test)으로서 기재되어 있는 방법에 따라 측정하였다. 얻어진 최대 전단 응력을 유리와 수지 시트와의 저온 접착성 평가 지표로 삼았다. 평가 기준을 이하에 나타낸다.

[0334] A: 최대 전단 응력이 25MPa 이상

[0335] B: 최대 전단 응력이 20MPa 이상 25MPa 미만

[0336] C: 최대 전단 응력이 20MPa 미만

[0337] 실시예 및 비교예에서는, 이하의 방법으로 제조한 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체(EVOH1 내지 EVOH5)를 각각 원료로서 사용하였다.

[0338] <제조예 1>

[0339] 에틸렌 단위 함유량 44몰%, 비누화도 99.98몰%의 EVOH 100질량부, 메탄올 60질량부 및 물 40질량부를 포함하는 EVOH 용액을, 탑 직경 0.3m, 단수 10단의 선반 탑의 최상단으로부터 연속적으로 공급하고, 최하단으로부터 수증기를 불어넣어, EVOH 용액과 수증기를 역류로 접촉시켰다. 탑 내 온도는 130℃, 탑 내 압력은 0.3MPa였다. 수증기를 역류로 접촉시켜서, 얻어진 함수 EVOH를 탑 바닥으로부터 뽑아냈다. 얻어진 함수 EVOH의 온도는 120℃이고, 함수율은 52.4질량%였다. 또한, 메탄올 함유율은 0.02질량%였다.

[0340] 함수 EVOH를 백 슬릿을 갖는 2축 압출기에 42㎏/hr로 공급하여, 압출기 선단에 장착된 구멍 직경 3.0㎜, 8개의 구멍을 갖는 다이스로부터 하기 조건으로 압출하였다. 압출된 이의 용융물을 다이스로부터의 거리 0.05㎜인 곳에서, 2매의 칼날을 갖는 핫 커터로 절단하여, 편평구 펠릿형 EVOH 다공질체를 얻었다. 커터 순환수의 유량은 300리터/분이고, 커터날의 회전수는 3,000rpm였다. 이 때의 수지 온도(출구)는 95℃이고, 함수율은 34질량%였다.

[0341] <2축 압출기의 조건>

[0342] L/D: 14

[0343] 구경: 30㎜

[0344] 스크류: 풀플라이트

[0345] 회전수: 300rpm

[0346] 실린더 온도: 90℃

[0347] 다이스 온도: 120℃

[0348] 얻어진 EVOH 다공질체를, 아세트산나트륨이 나트륨 환산으로 0.002질량% 이하가 될 때까지 50℃에서 수세하고, 세정수를 여과 제거함으로써, 편평구 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 다공질체(EVOH1)를 얻었다.

[0349] 얻어진 EVOH1은 평균 입자 직경 3.2㎜의 편평 구형 펠릿이었다. EVOH1의 펠릿은 직경 0.003㎛ 내지 100㎛의 세공을 가지며, 세공의 메디안 직경이 0.07㎛였다. 전자 현미경으로 관찰한 결과, 다공질체의 중심부에 세공을

갖는 것, 및 다공질체의 중심을 지나는 다공질체 단면에 있어서, 상기 단면의 중심으로부터 다공질체 표면까지의 거리까지 중 가장 짧은 거리를 거리(L)라 하였을 때, 단면의 중심으로부터 상기 거리(L)의 10% 이내 영역에 세공을 갖는 것으로 확인되었다. 얻어진 EVOH1의 세공의 메디안 직경, 평균 입자 직경 및 세공 표면적을 표 1에 나타낸다.

[0350] <제조예 2>

[0351] 제조예 1의 에틸렌 함유량을 32몰%로 한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 다공질체(EVOH2)를 얻었다.

[0352] 얻어진 EVOH2의 펠릿은 평균 입자 직경 3.2㎜의 편평 구형이었다. EVOH2의 펠릿은 직경 0.003㎛ 내지 100㎛의 세공을 가지며, 세공의 메디안 직경이 0.11㎛였다. 전자 현미경으로 관찰한 결과, 다공질체의 중심부에 세공을 갖는 것 및 다공질체 단면의 중심으로부터 거리(L)의 10% 이내 영역에 세공을 갖는 것으로 확인되었다.

[0353] 얻어진 EVOH2의 세공의 메디안 직경, 평균 입자 직경 및 세공 표면적을 표 1에 나타낸다.

[0354] <제조예 3>

[0355] 제조예 1에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체(EVOH1)를 2축 압출기에 투입하여, 토출구의 수지 온도 100℃에서 펠렛타이즈하였다. EVOH1의 단위시간당 투입량은 10kg/hr였다. 2축 압출기의 사양을 이하에 나타낸다.

[0356] <2축 압출기의 조건>

[0357] L/D: 45.5

[0358] 구경: 30㎜Φ

[0359] 스크류: 동방향 완전 치합형

[0360] 회전수: 300rpm

[0361] 다이스 구경: 3.0㎜Φ

[0362] 다이스 홀수: 5

[0363] 얻어진 펠릿을 유동 건조기를 사용하여 100℃에서 15시간 건조시키고, 계속해서 정치 건조기를 사용하여 100℃에서 15시간 건조시켜, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체(EVOH3)를 얻었다.

[0364] 얻어진 EVOH3의 펠릿은 평균 입자 직경 2.9㎜의 구형이며, 전자 현미경으로 관찰한 결과, EVOH3이 세공을 갖는 것은 확인되지 않았다. 얻어진 EVOH3의 평균 입자 직경 및 세공 표면적을 표 1에 나타낸다.

[0365] <제조예 4>

[0366] 제조예 1의 에틸렌 함유량을 27몰%로 한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 다공질체(EVOH4)를 얻었다.

[0367] 얻어진 EVOH4의 펠릿은 평균 입자 직경 3.2㎜의 편평 구형이었다. EVOH4의 펠릿은 직경 0.003㎛ 내지 100㎛의 세공을 가지며, 세공의 메디안 직경이 0.11㎛였다. 전자 현미경으로 관찰한 결과, 다공질체의 중심부에 세공을 갖는 것, 및 다공질체 단면의 중심으로부터 거리(L)의 10% 이내 영역에 세공을 갖는 것으로 확인되었다.

[0368] 얻어진 EVOH4의 세공의 메디안 직경, 평균 입자 직경 및 세공 표면적을 표 1에 나타낸다.

[0369] <제조예 5>

[0370] 제조예 1의 에틸렌 함유량을 15몰%로 한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 다공질체(EVOH5)를 얻었다.

[0371] 얻어진 EVOH5의 펠릿은 평균 입자 직경 3.2㎜의 편평 구형이었다. EVOH5의 펠릿은 직경 0.003㎛ 내지 100㎛의 세공을 가지며, 세공의 메디안 직경은 0.05㎛였다. 전자 현미경으로 관찰한 결과, 다공질체의 중심부에 세공을 갖는 것, 및 다공질체 단면의 중심으로부터 거리(L)의 10% 이내 영역에 세공을 갖는 것으로 확인되었다.

[0372] 얻어진 EVOH5의 세공의 메디안 직경, 평균 입자 직경 및 세공 표면적을 표 1에 나타낸다.

[0373] <제조예 6>

[0374] 제조예 1의 에틸렌 함유량을 38몰%로 한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 다공질체(EVOH6)를 얻었다.

[0375] 얻어진 EVOH6의 펠릿은 평균 입자 직경 3.2㎜의 편평 구형이었다. EVOH6의 펠릿은 직경 0.003㎛ 내지 100㎛의 세공을 가지며, 세공의 메디안 직경은 0.08㎛였다. 전자 현미경으로 관찰한 결과, 다공질체의 중심부에 세공을 갖는 것, 및 다공질체 단면의 중심으로부터 거리(L)의 10% 이내 영역에 세공을 갖는 것으로 확인되었다.

[0376] 얻어진 EVOH6의 세공 표면적은 33(㎡/g)이었다.

[0377] <실시예 1>

[0378] (에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 합성)

[0379] 제조예 2에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH2) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 20.0질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 4시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체 내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하고, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-1)을 113질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물의 에틸렌 단위는 32몰%, 아세탈화도는 29몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH2와 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0380] 상기에서 얻은 EVOH의 아세탈화물을 라보플라스트 밀(주식회사 도요 세이키 제작소 제조, 「4M150」)을 사용하여, 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0381] 얻어진 용융 혼련물을 210℃ 가열 하에, 50kgf/㎠(50MPa)의 압력으로 5분간 압축 성형하여, 두께 0.8㎜의 수지 시트를 얻었다.

[0382] 얻어진 시트를 두께 2.7㎜의 플로트 유리 2매에 끼우고, 진공 라미네이터(닛신보 메카트로닉스 주식회사 제조 1522N)에 투입하여, 100℃에서 진공 라미네이터 내를 1분간 감압하였다. 감압 및 온도를 유지한 채로 30kPa로 5분간 프레스하여 가접착체를 얻었다. 얻어진 가접착체를 오토 클레이브에 투입하고, 140℃, 1.2MPa에서 30분간 처리하여, 접합 유리를 얻었다.

[0383] <실시예 2 내지 4>

[0384] 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 종류 및 알데하이드의 첨가량을 표 1에 나타내는 대로에 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물 (A-2), (A-3) 및 (A-4)를 얻었다. 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물은 각각 원료의 에틸렌비닐알코올 공중합체와 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다. 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0385] <비교예 1>

[0386] 원료로서 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 종류 및 알데하이드의 첨가량을 표 1에 나타내는 대로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-2)을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0387] <비교예 2>

[0388] 원료로서 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 종류 및 알데하이드의 첨가량을 표 1에 나타내는 대로 변경하고, 알데하이드의 함침을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-3)을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를

얻었다.

[0389] <비교예 3>

[0390] 제조예 1에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH1) 100질량부를 500질량부의 메탄올 및 50질량부의 이온 교환수의 혼합 용매 중에 분산시키고, 이어서 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 얻어진 분산액의 온도를 교반 하에 60℃까지 승온하여, 칩을 완전히 용해시켰다. 그후, 에틸렌비닐알코올 공중합체의 균일 용액 상태에서, 이소부틸알데하이드 16.7질량부를 첨가하여 분산시킨 후, 60℃를 유지하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 반응 개시부터 3시간 유지한 시점에서 탄산나트륨 6.4질량부를 첨가하여 반응 정지시켜, 변성 비닐아세탈 수지를 포함하는 반응액을 얻었다.

[0391] 중화 후 반응액에 메탄올을 500질량부 첨가한 후, 이온 교환수 2,000질량부로 적하하여 수지를 석출시켰다. 석출한 수지를 여과한 후, 수지를 이온 교환수 중에 분산시키고, 23℃에서 15분 교반 수세하여 여과하였다. 상기 수세·여과 조작을 추가로 2회 반복하였다. 상기 석출부터 수세·여과까지의 세정 작업을 1세트로 하였다. 그후, 수지를 메탄올 1,000질량부에 용해시켜, 다시 세정 작업 1세트를 실시하였다. 그후, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 포함되는 변성 비닐아세탈 수지의 에틸렌 단위는 44몰%, 아세탈화도는 30몰%인 변성 비닐아세탈 수지 (B-1)을 얻었다.

[0392] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0393] <비교예 4>

[0394] 원료로서 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 종류 및 알데하이드의 첨가량을 표 1에 나타내는 대로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-4)을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0395] <비교예 5>

[0396] 원료로서 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 종류, 알데하이드의 첨가량 및 반응 시간을 표 1에 나타내는 대로 변경하고, 알데하이드의 함침을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-5)을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0397] 상기 방법에 따라 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 얻어진 아세탈화물, 수지 시트 및 접합 유리의 각종 물성을 평가하였다. 이의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

		실시예				비교예				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
에틸렌 비닐 알코올 공중합체 (EVOH)	에틸렌 단위 (몰 %)	EVOH2	EVOH1	EVOH4	EVOH1	EVOH3	EVOH1	EVOH1	EVOH5	EVOH4
	비닐 알코올 단위 (몰%)	32	44	27	44	44	44	44	15	27
	세공의 메디안 직경 (μm)	68	56	73	56	56	56	56	85	73
	세공 표면적(m^2/g)	0.11	0.07	0.11	0.07	—	0.07	0.07	0.05	0.11
	평균 입자 직경(mm)	36	33	32	33	18	33	33	35	32
	190℃,2.16kg MFR (g/10min)	3.2	3.2	3.2	3.2	2.9	3.2	3.2	3.2	3.2
반응 조건	원료 수지 (질량부)	1.6	5.5	8.0*	5.5	5.5	5.5	5.5	1.5	8.0*
	1 M 염산 (질량부) 1회째	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1 M 염산 (질량부) 2회째	10	10	10	10	10	10	40	10	40
	이소부틸알데하이드 (질량부)	40	40	40	40	40	40	—	40	—
	알데하이드 황침 조건	20.0	16.7	16.5	23.3	16.7	16.7	16.7	25.3	33
	1M NaOH (질량부)	60℃2h	60℃2h	60℃2h	60℃2h	60℃2h	—	—	60℃2h	—
	반응 시간 (시간)	75	75	75	75	75	75	60	75	60
		4	4	4	4	4	4	1	4	0.5
EVOH의 아세탈화물		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(B-2)	(B-3)	(B-1)	(B-4)	(B-5)
	아세탈화도 (몰%/PVA unit)	29	30	22	42	30	30	30	30	22
	에틸렌 단위 (몰%)	32	44	27	44	44	44	44	15	27
	비닐 알코올 단위 (몰%)	48	39	57	32	39	39	39	60	57
	시메트리 계수 (JIS K0124)	0.80	0.81	0.79	0.78	1.10	1.05	0.78	0.92	0.70
	Tg (℃) (JIS K7121:2012)	47	45	50	42	47	46	47	42	51
	Tm(℃) (JIS K7121:2012)	144	140	146	132	143	139	106	155	154
	Tm/Tg (K/K)	1.30	1.28	1.30	1.28	1.30	1.29	1.19	1.36	1.32
평가 결과	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	144	140	146	132	143	139	106	155	154
수지 시트	$\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.13	0.13	0.30	0.04	0.15	0.14	0.03	0.35	0.29
	헤이즈 (%)	0.5	0.3	0.7	0.3	2.7	20	0.8	2.5	2.8
	저장 탄성률 (MPa) @80℃	17.2	16.4	21.5	10.5	20.2	19.1	4.8	32	19.2
	완화 탄성률 (MPa) @50℃	2.0	1.8	3.0	1.5	2.9	2.8	0.2	3.1	2.8
	관통 에너지 (J)	14	15	11	16	14	13	18	9	8
	제막성	A	A	A	A	A	A	A	B	A
접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	0.6	0.4	0.9	0.4	5.2	32	1.1	4.2	5.5
	최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	A	A	A	A	B	A	A

*210℃, 2,160g 하중 조건에서 측정됨

[0398]

[0399] <실시예 5>

[0400] 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-1) 100질량부 및 페놀계 산화 방지제(BASF 재팬 주식회사 제조, 「Irganox1010」) 0.02질량부를 혼합하여 얻어진 조성물을, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0401] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0402] <실시예 6 및 7>

[0403] 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 표 2에 나타내는 대로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 5와

동일하게 하여, 조성물의 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0404] <실시예 8>

[0405] 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-2) 80질량부 및 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-1) 20질량부를 혼합하여 얻어진 조성물을, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0406] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0407] <실시예 9>

[0408] 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-4) 100질량부 및 디-(2-부톡시에틸)-아디프산에스테르(DBEA) 10질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0409] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0410] <실시예 10>

[0411] 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-2) 100질량부 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」) 22질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0412] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0413] <실시예 11>

[0414] (에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 합성)

[0415] 제조예 4에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH4) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 9.0질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 4시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체 내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물의 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하고, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-5)을 103질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물의 에틸렌 단위는 27몰%, 비닐알코올 단위는 68.6몰%, 아세탈화도는 12몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH4와 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0416] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-5)의 시메트리 계수는 0.79, Tg는 55℃, Tm은 151℃, Tm/Tg(K/K)는 1.29였다.

[0417] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-5) 100질량부 및 산화 방지제(BASF 재팬 주식회사 제조, 「Irganox1010」) 0.02질량부를 혼합하여 얻어진 조성물을, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0418] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0419] <실시예 12>

[0420] 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-5) 100질량부 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」) 20질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0421] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0422] <실시예 13>

[0423] 제조예 4에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH4) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 23.3질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 4시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체 내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하여, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-6)을 117질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물의 에틸렌 단위는 27몰%, 비닐알코올 단위는 56.9몰%, 아세탈화도는 22몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH4와 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0424] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-6)의 아세탈화도는 22몰%, 시메트리 계수는 0.79, Tg는 50℃, Tm은 146℃, Tm/Tg(K/K)는 1.30이었다.

[0425] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-6) 90질량부, 및 제조예 2에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체(EVOH2) 10질량부를 혼합하여 얻어진 조성물을, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0426] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0427] <비교예 6 내지 10>

[0428] 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 표 4에 나타내는 대로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 조성물의 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0429] 상기 방법에 따라 실시예 5 내지 13 및 비교예 6 내지 10에서 얻어진 조성물, 수지 시트 및 접합 유리의 각종 물성을 평가하였다. 이의 결과를 표 2 내지 표 4에 나타낸다.

표 2

[0430]

		실시예					
		5	6	7	8	9	10
조성물	아세탈화물 (A-1) (질량부)	100	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-2) (질량부)	-		-	80		100
	아세탈화물 (A-3) (질량부)	-	-	100	-	-	-
	아세탈화물 (A-4) (질량부)	-	100	-	-	100	-
	아세탈화물 (A-5) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-6) (질량부)						
	아세탈화물 (B-1) (질량부)	-	-	-	20	-	-
	아세탈화물 (B-2) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-4) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-5) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-6) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	에틸렌비닐 알코올 공중합체(EVOH2) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	0.02	0.02	0.02	-	-	-
	가소제 DBEA (질량부)	-	-	-	-	10	-
	가소제 PPG#400 (질량부)	-	-	-	-	-	22
평가 결과	수지 시트 Tms (℃) (JIS K7121:2012)	144	132	146	130	130	138
	수지 시트 $\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.13	0.04	0.30	0.06	0.03	0.12
	수지 시트 헤이즈 (%)	0.5	0.3	0.7	0.3	0.3	0.4
	수지 시트 저장 탄성률 (MPa) @80℃	17.2	10.1	21.5	13.4	9.3	10.2
	수지 시트 완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2×10^8sec	2.0	1.5	3.0	1.6	1.4	1.6
	수지 시트 관통 에너지 (J)	14	16	11	18	19	19
	수지 시트 제막성	A	A	A	A	A	A
	접합 유리 서냉 후 헤이즈 (%)	0.6	0.4	0.9	0.4	0.4	0.5
	접합 유리 최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	A	A	A	A

표 3

[0431]

		실시예		
		11	12	13
조성물	아세탈화물 (A-1) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (A-2) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (A-3) (질량부)	-		-
	아세탈화물 (A-4) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (A-5) (질량부)	100	100	-
	아세탈화물 (A-6) (질량부)	-	-	90
	아세탈화물 (B-1) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (B-2) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (B-4) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (B-5) (질량부)	-	-	-
	아세탈화물 (B-6) (질량부)	-	-	-
	에틸렌비닐 알코올 공중합체(EVOH2) (질량부)	-	-	10
	산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	0.02	-	-
	가소제 DBEA (질량부)	-	-	-
	가소제 PPG#400 (질량부)	-	20	-
평가 결과	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	151	150	148
수지 시트	$\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.32	0.31	0.31
	헤이즈 (%)	2.2	2.2	2.5
	저장 탄성률 (MPa) @80℃	32	18.8	30.0
	완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2×10^8sec	3.0	1.4	2.2
	완화 탄성률 (MPa) @80℃ 2.6×10^6sec	4.3	2.8	4.8
	관통 에너지 (J)	12	18	11
	제막성	A	B	B
접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	2.7	3.7	3.9
	최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	A

표 4

		비교예				
		6	7	8	9	10
조성물	아세탈화물 (A-1) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-2) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-3) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-4) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-5) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-6) (질량부)					
	아세탈화물 (B-1) (질량부)	-	-	100	-	-
	아세탈화물 (B-2) (질량부)	100	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	100	-	-	-
	아세탈화물 (B-4) (질량부)	-	-	-	100	-
	아세탈화물 (B-5) (질량부)	-	-	-	-	100
	아세탈화물 (B-6) (질량부)	-	-	-	-	-
	에틸렌비닐 알코올 공중합체(EVOH2)(질량부)	-	-	-	-	-
	산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	가소제 DBEA (질량부)	-	-	-	-	-
	가소제 PPG#400 (질량부)	-	-	-	-	-
평가 결과	수지 시트 Tms (℃) (JIS K7121:2012)	143	139	106	155	154
	수지 시트 T_{mA} (℃)	133	132	108	155	151
	수지 시트 $\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.15	0.14	0.03	0.35	0.29
	수지 시트 헤이즈 (%)	4.5	22	0.7	3.8	4.8
	수지 시트 저장 탄성률 (MPa) @80℃	20.2	19.1	4.8	32	19.2
	수지 시트 완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2×10^8sec	2.9	2.8	0.2	3.1	2.8
	수지 시트 관통 에너지 (J)	14	13	18	9	8
	수지 시트 제막성	A	A	A	C	A
	접합 유리 서냉 후 헤이즈 (%)	5.2	32	1.1	4.2	5.5
	접합 유리 최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	B	A	A

[0432]

[0433] <실시예 14 내지 17>

[0434] 반응 조건을 표 4에 나타내는 대로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물 (A-1') 내지 (A-4')를 얻었다. 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물은 각각 원료의 에틸렌비닐알코올 공중합체와 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다. 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0435] <비교예 11>

[0436] 반응 조건을 표 4에 나타내는 대로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-2')을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0437] <비교예 12>

[0438] 반응 조건을 표 4에 나타내는 대로 변경한 것 이외에는, 비교예 3과 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-1')을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0439] <비교예 13>

[0440] 반응 조건을 표 4에 나타내는 대로 변경한 것 이외에는, 비교예 4와 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-4')을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0441] <비교예 14>

[0442] 반응 조건을 표 4에 나타내는 대로 변경한 것 이외에는, 비교예 5와 같은 방법으로 EVOH의 아세탈화물(B-5')을 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 각각 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0443] 상기 방법에 따라 실시예 14 내지 17 및 비교예 11 내지 14에서 얻어진 아세탈화물, 수지 시트 및 접합 유리의 각종 물성을 평가하였다. 이의 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

		실시예				비교예				
		14	15	16	17	11	12	13	14	
에틸렌비닐 알코올 공중합체 (EVOH)		EVOH2	EVOH1	EVOH4	EVOH1	EVOH3	EVOH1	EVOH5	EVOH4	
	에틸렌 단위 (몰%)	32	44	27	44	44	44	15	27	
	비닐 알코올 단위 (몰%)	68	56	73	56	56	56	85	73	
	세공의 메디안 직경 (μm)	0.11	0.07	0.11	0.07	—	0.07	0.05	0.11	
	세공 표면적(m^2/g)	36	33	32	33	18	33	25	32	
	평균 입자 직경(mm)	3.2	3.2	3.2	3.2	2.9	3.2	3.2	3.2	
	190℃,2.16kg MFR (g/10min)	1.6	5.5	8.0*	5.5	5.5	5.5	1.5	8.0*	
반응 조건	원료 수지 (질량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	
	1 M 염산 (질량부) 1회째	10	10	10	10	10	40	10	40	
	1 M 염산 (질량부) 2회째	40	40	40	40	40	—	40	—	
	이소부틸알데하이드 (질량부)	20.0	16.7	23.3	23.3	16.7	16.7	25.3	33	
	알데하이드 함침 조건	60℃2h	60℃2h	60℃2h	60℃2h	60℃2h	—	60℃2h	60℃2h	
	1M NaOH (질량부)	75	75	75	75	75	60	75	75	
	반응 시간 (시간)	8	8	8	8	8	2	8	8	
EVOH의 아세탈화물		(A-1')	(A-2')	(A-3')	(A-4')	(B-2')	(B-1')	(B-4')	(B-5')	
	아세탈화도 (몰%/PVA unit)	29	30	30	42	30	30	30	2	
	에틸렌 단위 (몰%)	32	44	27	44	44	44	15	27	
	비닐 알코올 단위 (몰%)	48	39	57	32	39	39	60	71	
	시메트리 계수 (JIS K0124)	0.80	0.81	0.79	0.78	1.10	0.78	0.92	0.70	
	Tg (℃) (JIS K7121:2012)	55	45	55	42	47	47	55	59	
	Tm(℃) (JIS K7121:2012)	158	140	168	132	143	106	172	180	
	Tm/Tg (K/K)	1.31	1.30	1.34	1.28	1.30	1.19	1.36	1.36	
	메소/라세모 비율	2.9	2.1	3.5	1.4	1.1	20.9	5.5	8.0	
	SP값($(cal/cm^3)^{1/2}$)	12.4	11.7	12.6	11.2	11.7	11.7	13.3	13.9	
평가 결과	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	158	140	168	132	143	106	172	180	
수지 시트	$\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.13	0.13	0.30	0.04	0.15	0.03	0.35	0.29	
	헤이즈 (%)	0.5	0.3	0.7	0.3	2.7	0.8	2.5	5.1	
	저장 탄성률 (MPa) @80℃	17.2	16.4	21.5	10.5	20.2	4.8	32	19.2	
	완화 탄성률 (MPa) @50℃	2.0	1.8	3.0	1.5	2.9	0.2	3.1	2.8	
	관통 에너지 (J)	14	15	11	16	14	18	9	8	
	제막성	A	A	A	A	A	A	B	B	
접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	0.6	0.4	0.9	0.4	5.2	1.1	4.2	8.5	
	최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	A	A	A	B	A	A	
*210℃, 2,160g 하중 조건에서 측정됨										

[0444]

[0445] <실시예 18 내지 26>

[0446] 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 표 6 및 7에 나타내는 대로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 5 내지 13과 동일하게 하여, 조성물의 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0447] <비교예 15 내지 18>

[0448] 사용한 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물을 표 8에 도시하는 대로 각각 변경한 것 이외에는, 비교예 6 및 비교예 8 내지 10과 동일하게 하여, 조성물의 용융 혼련물, 수지 시트 및 접합 유리를 얻었다.

[0449] 상기 방법에 따라 실시예 18 내지 26 및 비교예 15 내지 18에서 얻어진 조성물, 수지 시트 및 접합 유리의 각종 물성을 평가하였다. 이의 결과를 표 6 내지 8에 나타낸다.

표 6

[0450]

		실시예					
		18	19	20	21	22	23
조성물	아세탈화물 (A-1') (질량부)	100	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-2') (질량부)	-		-	80		100
	아세탈화물 (A-3') (질량부)	-	-	100	-	-	-
	아세탈화물 (A-4') (질량부)	-	100	-	-	100	-
	아세탈화물 (A-5') (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-6') (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-7) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-8) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-9) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-1') (질량부)	-	-	-	20	-	-
	아세탈화물 (B-2') (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-4') (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-5') (질량부)	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-6') (질량부)	-	-	-	-	-	-
	에틸렌비닐 알코올 공중합체(EVOH2) (질량부)	-	-	-	-	-	-
	산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	0.02	0.02	0.02	-	-	-
	가소제 DBEA (질량부)	-	-	-	-	10	-
	가소제 PPG#400 (질량부)	-	-	-	-	-	22
평가 결과	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	158	132	168	130	130	138
수지 시트	$\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.13	0.04	0.30	0.06	0.03	0.12
	헤이즈 (%)	0.5	0.3	0.7	0.3	0.3	0.4
	저장 탄성률 (MPa) @80℃	17.2	10.1	21.5	13.4	9.3	10.2
	완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2×10^8sec	2.0	1.5	3.0	1.6	1.4	1.6
	관통 에너지 (J)	14	16	11	18	19	19
	제막성	A	A	A	A	A	A
접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	0.6	0.4	0.9	0.4	0.4	0.5
	최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	A	A	A	A

표 7

[0451]

			실시예		
			24	25	26
조성물		아세탈화물 (A-1') (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (A-2') (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (A-3') (질량부)	-		-
		아세탈화물 (A-4') (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (A-5') (질량부)	100	100	-
		아세탈화물 (A-6') (질량부)	-	-	90
		아세탈화물 (A-7) (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (A-8) (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (A-9) (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (B-1') (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (B-2') (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (B-4') (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (B-5') (질량부)	-	-	-
		아세탈화물 (B-6') (질량부)	-	-	-
		에틸렌비닐 알코올 공중합체(EVOH2) (질량부)	-	-	10
		산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	0.02	-	-
		가소제 DBEA (질량부)	-	-	-
		가소제 PPG#400 (질량부)	-	20	-
평가 결과	수지 시트	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	175	174	173
		$\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.32	0.31	0.31
		헤이즈 (%)	2.2	2.2	2.5
		저장 탄성률 (MPa) @80℃	32	18.8	30.0
		완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2×10^8sec	3.0	1.4	2.2
		완화 탄성률 (MPa) @80℃ 2.6×10^6sec	4.3	2.8	4.8
		관통 에너지 (J)	12	18	11
		제막성	A	B	B
	접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	2.7	3.7	3.9
		최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	A

표 8

		비교예			
		15	16	17	18
조성물	아세탈화물 (A-1') (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-2') (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-3') (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-4') (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-5') (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-6') (질량부)				
	아세탈화물 (A-7) (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-8) (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-9) (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-1') (질량부)	-	100	-	-
	아세탈화물 (B-2') (질량부)	100	-	-	-
	아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-4') (질량부)	-	-	100	-
	아세탈화물 (B-5') (질량부)	-	-	-	100
	아세탈화물 (B-6') (질량부)	-	-	-	-
	에틸렌비닐 알코올 공중합체(EVOH2)(질량부)	-	-	-	-
	산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	0.02	0.02	0.02	0.02
	가소제 DBEA (질량부)	-	-	-	-
	가소제 PPG#400 (질량부)	-	-	-	-
평가 결과 수지 시트	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	143	106	172	180
	T_{mA} (℃)	133	108	171	176
	$\Delta H_{AH}/\Delta H_A$	0.15	0.03	0.35	0.29
	헤이즈 (%)	4.5	0.7	3.8	4.8
	저장 탄성률 (MPa) @80℃	20.2	4.8	32	19.2
	완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2×10^8sec	2.9	0.2	3.1	2.8
	관통 에너지 (J)	14	18	9	8
	제막성	A	A	C	A
평가 결과 접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	5.2	1.1	4.2	5.5
	최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	B	A	A

[0452]

[0453] <실시예 27>

[0454] (에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 합성)

[0455] 제조예 1에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH1) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 19.5질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 6시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체 내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하고, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함

으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-7)을 103질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물의 에틸렌 단위는 44몰%, 비닐알코올 단위는 36.4몰%, 아세탈화도는 35몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH1과 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0456] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-7)의 시메트리 계수는 0.82, Tg는 44℃, Tm은 140℃, Tm/Tg(K/K)는 1.30, SP 값은 11.5(cal/㎤)$^{1/2}$, 메소/라세모 비율은 2.2였다.

[0457] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-7) 100질량부, 및 아디프산 비스(2-부톡시에틸)(도쿄 카세이사 제조: DBEA, SP 값 9.3(cal/㎤)$^{1/2}$) 11.5질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0458] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 1주간 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 또한, 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0459] <실시예 28>

[0460] 실시예 15에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-2') 100질량부, 아디프산 비스(2-부톡시에틸)(도쿄 카세이사 제조: DBEA) 4.0질량부 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」, SP 값 10.4(cal/㎤)$^{1/2}$) 10.0질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0461] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 1주간 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 또한, 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0462] <실시예 29>

[0463] 실시예 27에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-7) 100질량부, 모노프로필렌글리콜벤조에이트(DIC사 제조: PB-10, SP 값: 10.9(cal/㎤)$^{1/2}$) 17.5질량부 및 페놀계 산화 방지제(BASF 재팬 주식회사 제조, 「Irganox1010」) 0.02질량부를 혼합하여 얻어진 조성물을, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0464] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 1주간 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 또한, 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0465] <실시예 30>

[0466] 실시예 15에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-2') 100질량부, 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」, SP 값 10.4(cal/㎤)$^{1/2}$) 17.5질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0467] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 1주간 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 또한, 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0468] <실시예 31>

[0469] (에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 합성)

[0470] 제조예 6에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH6) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 18.5질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 6시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 수용액 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체

내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하고, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-8)을 103질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물의 에틸렌 단위는 38몰%, 비닐알코올 단위는 43.4몰%, 아세탈화도는 30몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH6과 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0471] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-8)의 시메트리 계수는 0.90, Tg는 50℃, Tm은 149℃, Tm/Tg(K/K)는 1.31, SP 값은 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$, 메소/라세모 비율은 2.1이었다.

[0472] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-8) 100질량부, 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」, SP 값 10.4$(cal/cm^3)^{1/2}$) 22.5질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0473] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 1주간 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 또한, 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0474] <실시예 32>

[0475] (에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 합성)

[0476] 제조예 6에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH6) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 21.6질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 4시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체 내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하고, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-9)을 103질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물의 에틸렌 단위는 38몰%, 비닐알코올 단위는 40.3몰%, 아세탈화도는 35몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH6과 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0477] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-9)의 시메트리 계수는 0.91, Tg는 47℃, Tm은 146℃, Tm/Tg(K/K)는 1.31, SP 값은 12.0$(cal/cm^3)^{1/2}$, 메소/라세모 비율은 3.9였다.

[0478] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-9) 100질량부, 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」, SP 값 10.4$(cal/cm^3)^{1/2}$) 17.5질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0479] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 1주간 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 또한, 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0480] <실시예 33>

[0481] 실시예 15에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-2') 100질량부 및 트리에틸렌글리콜디-2-에틸헥사노에이트(「3G8」, SP 값: 9.1$(cal/cm^3)^{1/2}$) 7.5질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0482] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 3일 정치 후에 블리드 아웃이 보였다. 수지

시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0483] <실시예 34>

[0484] 실시예 15에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(A-2') 100질량부 및 글리세린 모노 12-하이드록시스테아레이트(GMS-12)(리켄 비타민사 제조 「HC-12」, SP 값: 12.1(cal/㎤)$^{1/2}$) 10.0질량부를, 라보플라스트밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0485] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 3일 정치 후에 블리드 아웃이 보였다. 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0486] <비교예 19>

[0487] 비교예 12에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-1') 100질량부 및 아디프산 비스(2-부톡시에틸)(도쿄 카세이사 제조: DBEA) 4.0질량부를, 라보플라스트밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0488] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 3일 정치 후에 블리드 아웃이 보였다. 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0489] <비교예 20>

[0490] 비교예 12에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-1') 100질량부, 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」(SP 값 10.4))) 11.5질량부, 및 페놀계 산화 방지제(BASF 재팬 주식회사 제조, 「Irganox1010」) 0.02질량부를, 라보플라스트밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0491] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 7일 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0492] <비교예 21>

[0493] 비교예 13에서 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-4') 100질량부, 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」, SP 값 10.4(cal/㎤)$^{1/2}$) 10.0질량부를, 라보플라스트밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0494] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트 작성 직후에 가소제의 블리드 아웃이 확인되었으므로, 수지 시트 분석 및 접합 유리 제작은 실시하지 않았다.

[0495] <비교예 22>

[0496] (에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 합성)

[0497] 제조예 6에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH6) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 1.6질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 6시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체 내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하고, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-6)을 103질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의

아세탈화물의 에틸렌 단위는 38몰%, 비닐알코올 단위는 60.3몰%, 아세탈화도는 2.6몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH6과 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0498] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-6)의 시메트리 계수는 0.78, Tg는 54℃, Tm은 167℃, Tm/Tg(K/K)는 1.35, SP 값은 13.1, 메소/라세모 비율은 피크 강도가 낮아, 산출 불가였다.

[0499] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-6) 100질량부, 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」, SP 값 10.4$(cal/cm^3)^{1/2}$) 10.0질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0500] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트 작성 직후에 가소제의 블리드 아웃이 확인되었으므로, 수지 시트 분석 및 접합 유리 제작은 실시하지 않았다.

[0501] <비교예 23>

[0502] (에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물의 합성)

[0503] 제조예 1에서 얻어진 EVOH 다공질체(EVOH1) 100질량부를 377질량부의 수중에 분산시키고, 이소부틸알데하이드 33.0질량부를 첨가하여, 얻어진 분산액을 교반 하에 60℃로 승온하였다. 2시간 교반을 계속해서, 이소부틸알데하이드를 에틸렌비닐알코올 공중합체에 함침시켰다. 그후, 60℃에서, 상기 분산액에 1M 염산을 10질량부 첨가하여 아세탈화 반응을 실시하였다. 1회째 염산을 첨가하고나서 2시간 후에 1M 염산을 40질량부 첨가하여, 추가로 6시간 아세탈화 반응을 실시하였다. 아세탈화에 의해 생성된 아세탈화물은 고체 상태였다. 그후, 분산액에 1M의 수산화나트륨 75질량부를 첨가하여 중화함으로써 아세탈화 반응을 정지시켰다. 아세탈화물의 고체 내부까지 중화하기 위하여, 분산액을 60℃에서 추가로 8시간 교반하였다. 중화된 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써 아세탈화물을 세정하였다. 다시, 아세탈화물을 여과 추출하고, 상기 아세탈화물에 이온 교환수 500질량부를 첨가하여, 60℃에서 6시간 교반함으로써, 2회째 아세탈화물 세정을 실시하였다. 세정수를 여과 제거하고, 60℃에서 진공 건조를 8시간 실시함으로써, 펠릿형 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-7)을 103질량부(수율 100%) 얻었다. 얻어진 EVOH의 아세탈화물의 에틸렌 단위는 44몰%, 비닐알코올 단위는 24.4몰%, 아세탈화도는 56몰%였다. 또한, 얻어진 EVOH의 아세탈화물은 원료인 EVOH1과 동일한 세공 구조를 갖는 다공질체였다.

[0504] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-7)의 시메트리 계수는 0.89, Tg는 42℃, Tm은 125℃, Tm/Tg(K/K)는 1.26, SP 값은 10.7, 메소/라세모 비율은 6.7이었다.

[0505] 얻어진 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물(B-7) 100질량부, 및 폴리프로필렌글리콜(평균 분자량 400: 산요 카세이사 제조, 「산닉스 PP-400」, SP 값 10.4$(cal/cm^3)^{1/2}$) 10.0질량부를, 라보플라스트 밀을 사용하여 챔버 온도 200℃, 회전수 100rpm으로 3분간 용융 혼련하여, 챔버 내용물을 꺼내고, 냉각하여 용융 혼련물을 얻었다.

[0506] 얻어진 용융 혼련물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여 수지 시트를 얻었다. 수지 시트를 1주간 23℃, 50% RH의 항온 항습조에 정치하여, 가소제의 블리드 아웃을 확인한 바, 7일 정치 후에도 블리드 아웃은 보이지 않았다. 수지 시트를 사용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 접합 유리를 얻었다.

[0507] 상기 방법에 따라 실시예 27 내지 34 및 비교예 19 내지 23에서 얻어진 조성물, 수지 시트 및 접합 유리의 각종 물성을 평가하였다. 이의 결과를 표 9 및 10에 나타낸다.

표 9

[0508]

		실시예							
		27	28	29	30	31	32	33	34
조성물	아세탈화물 (A-1') (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-2') (질량부)	-	100	-	100	-	-	100	100
	아세탈화물 (A-7) (질량부)	100	-	100	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-8) (질량부)	-	-		-	100	-	-	-
	아세탈화물 (A-9) (질량부)	-	-	-	-	-	100	-	-
	아세탈화물 (B-1') (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-2') (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-4') (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-5') (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-6) (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	에틸렌비닐 알코올 공중합체(EVOH2) (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	-
	산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	-	-	0.02	-	-	-	-	-
	가소제 DBEA (질량부)	11.5	4.0	-	-	-	-	-	-
	가소제 PPG#400 (질량부)	-	10.0	-	17.5	22.5	17.5	-	-
	가소제 PB-10 (질량부)	-	-	17.5	-	-	-	-	-
	가소제 3G8 (질량부)	-	-	-	-	-	-	7.5	-
	가소제 GMS-12 (질량부)	-	-	-	-	-	-	-	10
평가 결과	블리드 아웃	A	A	A	A	A	A	B	B
수지 시트	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	139	140	139	140	148	148	-	-
	헤이즈 (%)	0.3	0.6	0.4	0.7	0.7	0.8	0.9	0.8
	저장 탄성률 (MPa) @80℃	9.6	15.2	9.2	13.0	13.2	9.3	15.8	16.2
	완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2x108sec	1.5	1.8	1.6	1.6	1.2	1.5	1.9	1.8
	관통 에너지 (J)	18	15	16	15	16	17	-	15
	제막성	A	A	A	A	A	A	-	A
접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	0.4	0.6	0.5	0.7	0.7	0.8	1.0	1.1
	최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	A	A	A	A	A	A
	낙구 시험 (1.5m)	A	A	A	A	A	A	B	B

표 10

		비교예				
		19	20	21	22	23
조성물	아세탈화물 (A-1') (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-2') (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-7) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-8) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (A-9) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-1') (질량부)	100	100	-	-	-
	아세탈화물 (B-2') (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-3) (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-4') (질량부)	-	-	100	-	-
	아세탈화물 (B-5') (질량부)	-	-	-	-	-
	아세탈화물 (B-6) (질량부)	-	-	-	100	
	아세탈화물 (B-7) (질량부)	-	-	-		100
	산화 방지제 Irganox1010 (질량부)	-	0.02	-	-	-
	가소제 DBEA (질량부)	4.0	-	-	-	-
	가소제 PPG#400 (질량부)	-	11.5	10.0	10.0	10.0
	가소제 PB-10 (질량부)	-	-	-	-	-
	가소제 3G8 (질량부)	-	-	-	-	-
	가소제 GMS-12 (질량부)	-	-	-	-	-
평가 결과	블리드 아웃	B	A	C	C	A
수지 시트	Tms (℃) (JIS K7121:2012)	106	105	-	-	125
	헤이즈 (%)	0.9	0.5	-	-	0.5
	저장 탄성률 (MPa) @80℃	4.6	3.8	-	-	7.2
	완화 탄성률 (MPa) @50℃ 3.2×108sec	0.2	0.2	-	-	0.4
	관통 에너지 (J)	16	16	-	-	15
	제막성	A	A	-	-	A
접합 유리	서냉 후 헤이즈 (%)	1.1	0.5	-	-	0.5
	최대 전단 응력 (N/mm^2)	A	A	-	-	B
	낙구 시험 (1.5m)	C	B	-	-	A

[0509]

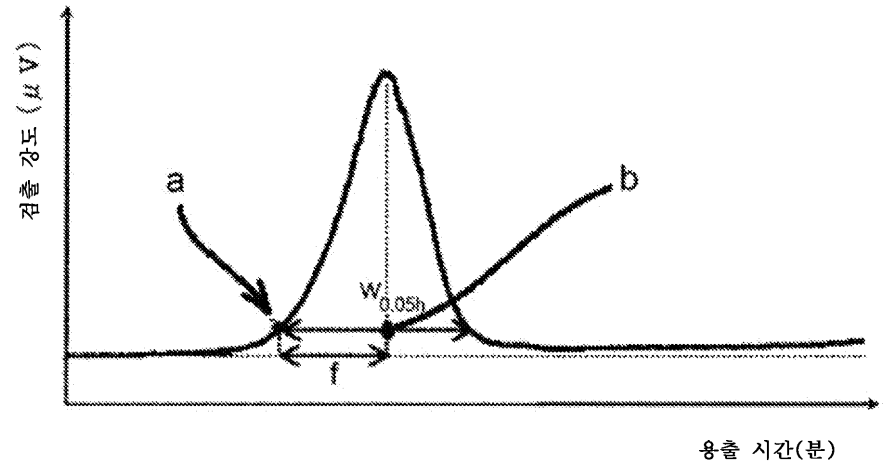
[0510] 표 1 내지 10에 나타내는 바와 같이, 실시예에서 얻어진 수지 시트는 비교예보다도 투명성, 내관통성 및 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 우수한 것으로 확인되었다. 특히, 실시예 1 내지 10, 14 내지 23은 서냉 헤이즈가 2% 이하로, 매우 높은 투명성을 가지며, 추가로 제막성도 양호하였다.

[0511] 따라서, 본 발명의 에틸렌비닐알코올 공중합체의 아세탈화물 및 조성물은 우수한 투명성 및 내관통성을 가지며, 고온 환경 하에서의 자립성 및 내크리프성이 우수한 수지 시트를 형성할 수 있다.

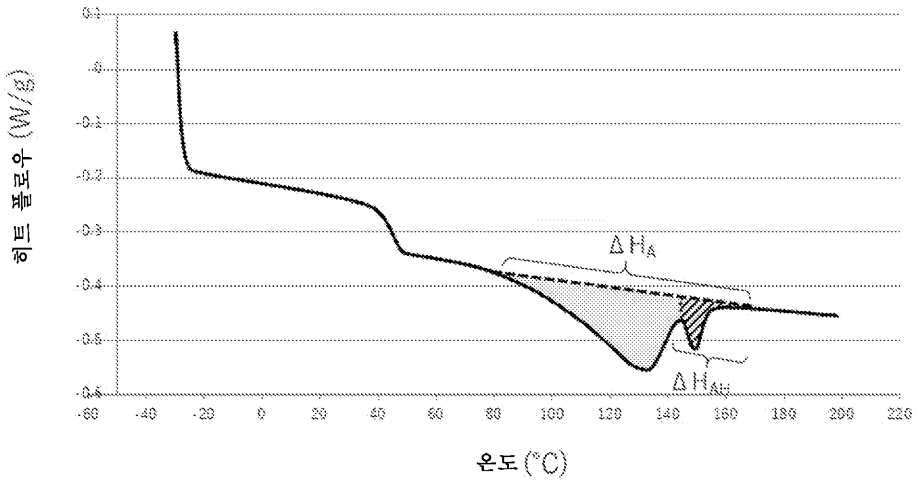
[0512] 또한, 표 9에 나타내는 바와 같이, 특정 SP 값을 갖는 가소제를 특정량 사용한 실시예 27 내지 32에서 얻어진 수지 시트는 내블리드 아웃성이 우수하고, 또한, 낙구 시험 결과가 양호하며, 접합 유리의 내관통성이 보다 우수한 것으로 확인되었다.

도면

도면1


검출 강도 (μV)
a
b
$W_{0.05h}$
f
용출 시간(분)

도면2


히트 플로우 (W/g)
ΔH_A
ΔH_{A1}
-60 -40 -20 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220
온도 (°C)