

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0014351 (43) 공개일자 2014년02월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 8/28</i> (2006.01) <i>C08F 16/38</i> (2006.01) <i>C08F 2/00</i> (2006.01) <i>C08L 29/14</i> (2006.01)		(71) 출원인 솔루티아인코포레이티드 미합중국 미주리주 세인트 루이스시 매리빌 센터 드라이브 575
(21) 출원번호 10-2011-7024030	(22) 출원일자(국제) 2010년04월16일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 타오 링 미국 콜로라도주 80227 레이크우드 웨스트 바서 플레이스 10641
(85) 번역문제출일자 2011년10월12일	(86) 국제출원번호 PCT/US2010/031355	다엔 폴 벨기에 케셀로 베-3010 펠렌버그스트라트 179 (뒷면에 계속)
(87) 국제공개번호 WO 2010/121105 국제공개일자 2010년10월21일	(30) 우선권주장 12/426,246 2009년04월18일 미국(US)	(74) 대리인 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **폴리(비닐 부티랄)의 연속 제조**

(57) 요약

본 발명은 폴리(비닐 부티랄)의 아세탈화가 상승 온도에서 고전단 믹서(high shear mixer)의 혼합 영역에 제공되는 폴리(비닐 알코올) 바니시를 이용하여 수행되는 폴리(비닐 부티랄)의 연속 제조를 위한 방법을 제공하며, 적어도 하나의 냉각 및 가열 사이클이 제거되고, 또는 에너지 회복을 보다 간단하게 하기 때문에 통상의 가공에 비해 요구되는 에너지 양을 감소시킨다.

(72) 발명자

모니오트 필립

벨기에 헤른 21 루 세인트 마틴

반 리에르데 폴

벨기에 헤른 베-3150 랑거하이데 16

특허청구의 범위

청구항 1

고전단 믹서(high shear mixer)를 제공하는 단계;

상기 고전단 믹서에 폴리(비닐 알코올)의 연속 스트림을 첨가하는 단계;

상기 고전단 믹서에 부티르알데히드의 연속 스트림을 첨가하는 단계;

상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림 및 상기 부티르알데히드의 스트림을 상기 고전단 믹서의 영역 내에서 혼합하는 단계(이때, 상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림은 95℃보다 높은 온도에 있음); 및

상기 고전단 믹서로부터 폴리(비닐 부티랄) 수지를 가공하는 단계를 포함하는 폴리(비닐 부티랄) 수지의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림은 105℃보다 높은 온도에 있는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림은 115℃보다 높은 온도에 있는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림은 110℃ 내지 170℃의 온도에 있는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림은 120℃ 내지 160℃의 온도에 있는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

물의 연속 스트림을 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 고전단 믹서는 20파스칼(Pascal) 이상의 전단력을 부여하는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 고전단 믹서는 30파스칼 이상의 전단력을 부여하는 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 고전단 믹서는 40파스칼 이상의 전단력을 부여하는 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 혼합하는 단계 전 또는 혼합하는 단계 동안에 산 촉매를 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 산 촉매는 무기 산인 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 혼합하는 단계는 5분 내에 일어나는 방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 혼합하는 단계는 3분 내에 일어나는 방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 폴리(비닐 부티랄)을 연속적으로 혼합된 반응기 시스템을 통과시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 폴리(비닐 부티랄) 수지를 세정하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 혼합하는 단계에서의 전단 속도는 20초^{-1} 이상인 방법.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 혼합하는 단계에서의 전단 속도는 30초^{-1} 이상인 방법.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 혼합하는 단계에서의 전단 속도는 40초^{-1} 이상인 방법.

청구항 19

고전단 믹서를 제공하는 단계;

상기 고전단 믹서에 폴리(비닐 알코올)의 연속 스트림을 첨가하는 단계;

상기 고전단 믹서에 부티르알데히드의 연속 스트림을 첨가하는 단계;

상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림 및 상기 부티르알데히드의 스트림을 상기 고전단 믹서의 영역 내에서 혼합하는 단계(이때, 상기 폴리(비닐 알코올)의 스트림은 95°C 보다 높은 온도에 있음); 및

상기 고전단 믹서로부터 폴리(비닐 부티랄) 수지를 가공하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되는 폴리(비닐 부티랄) 수지.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 2009년 4월 18일에 출원된 미국 출원 번호 제12/426,246호가 계속된 것이다. 상기 출원에 개시된 모든 내용은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0003] 본 발명은 폴리(비닐 부티랄) 제조에 관한 것이고, 보다 상세하게는 본 발명은 연속 제조 기법을 이용하는 폴리(비닐 부티랄) 제조에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 폴리(비닐 부티랄)(PVB)은 일반적으로 안전 유리 또는 폴리머성 적층체와 같은 광-투과 적층체에서 중간층으로서 사용될 수 있는 폴리머 시트의 제조시에 사용된다. 안전 유리는 종종 2장의 유리 사이에 배치되는 폴리(비닐 부티랄) 시트를 포함하는 투명 적층체를 의미한다. 안전 유리는 종종 건축 및 자동차의 뚫려진 부분에 투명 배리어를 제공하는데 사용된다. 안전 유리의 주요 기능은 뚫린 부분을 통한 침투 또는 유리 조각의 분산을 허용하지 않으면서 대상으로부터의 타격에 의해 유발되는 것과 같은 에너지를 흡수함으로써, 밀폐된 영역 내에서 대상 또는 사람에 대한 피해 또는 부상을 최소화시키는 것이다.

[0005] 폴리(비닐 부티랄)은 일반적으로 통상적인 배치 공정(batch process)을 이용하여 제조되며, 이는 대부분의 배치 공정들과 같이 반응물 첨가, 혼합, 비움 및 세정의 반복되는 사이클을 필요로 한다. 하나의 통상적인 방법은 4 시간 이상의 배치 사이클 시간을 필요로 할 수 있다.

[0006] 연속 방법을 이용하는 폴리(비닐 부티랄)의 제조가 시도되었으나, 이들 통상적인 시도는 종종 예를 들어, 부합하지 않는 폴리(비닐 부티랄) 조성물을 갖는 수지 및 혼합기의 제한으로 인해 바람직하지 않은 응집체를 함유하는 폴리(비닐 부티랄)을 제조하는 공정을 포함하는 결코 만족스럽지 않은 결과를 낳았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 효율적이고 확장 가능(scalable)하며, 지속적으로 고품질의 폴리(비닐 부티랄)을 제조하는 연속 공정을 이용하여 폴리(비닐 부티랄)을 제조하기 위해 더욱 개선된 방법이 요망된다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 폴리(비닐 부티랄)의 아세탈화가 상승 온도에서 고전단 믹서(high shear mixer)의 혼합 영역에 제공되는 폴리(비닐 알코올) 바니시를 이용하여 수행되는 폴리(비닐 부티랄)의 연속 제조를 위한 방법을 제공하며, 적어도 하나의 냉각 및 가열 사이클이 제거되고, 또는 에너지 회복을 보다 간단하게 하기 때문에 통상의 가공에 비해 요구되는 에너지 양을 감소시킨다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명은 고전단 믹서 및 높은 가공 온도를 이용함으로써 폴리(비닐 부티랄) 수지의 연속 제조를 위한 폴리(비닐 부티랄) 제조 공정을 제공하며, 보다 비용 효율이 높고, 효율적이며, 통상의 배치 공정에 비해 적응력 있는 제조 시스템을 제공한다.

[0010] 폴리(비닐 부티랄)의 통상의 배치 제조는 전형적으로 용매(예를 들어 물이 될 수 있음) 내에 폴리(비닐 알코

을)을 용해시키는 것으로 개시된다. 용액의 온도는 전형적으로 폴리(비닐 알코올) 용액을 실온 이하로 냉각시켜 산 촉매의 존재 하에서 부티르알데히드와 반응시켜서 폴리(비닐 부티랄)을 형성한 후에, 폴리(비닐 알코올) 용액이 완전히 용해되도록 하기 위해 약 90℃로 한다. 그런 다음, 형성된 폴리(비닐 부티랄)을 세정 전에 더욱 가열함으로써 최종 생성물을 형성한다. 상기 공정은 모두 시간 소모적이며 에너지 집약적이다.

[0011] 본 발명의 방법은 고전단 믹서의 영역 내에서 가열된 폴리(비닐 알코올)의 연속 스트림과 부티르알데히드의 연속 스트림을 직접 반응시킴으로써 공정을 단순화시키고, 그에 따라 배치 공정에서 일반적인 냉각 및 재가열 단계를 제거할 뿐만 아니라, 에너지 소비 및 제조 시간을 감소시킨다.

[0012] 본 발명의 다양한 구현예에서, 적합한 용매, 바람직하게는 물에 용해되는 폴리(비닐 알코올)인 폴리(비닐 알코올) 스트림은 폴리(비닐 알코올)의 용해 단계가 혼합 전에 즉시 수행되는 경우와 같이 고전단 믹서에 들어가기 전에 가열되거나, 또는 믹서에 들어갈 때 가열된다. 후자의 구현예는 예를 들어 폴리(비닐 알코올) 용액이 초기 용해와 고전단 믹서에 투입 사이에 냉각되는 경우에 이용될 수 있다. 어느 경우이나 가열된 폴리(비닐 알코올) 스트림은 고전단 믹서의 혼합 영역 내에서 부티르알데히드의 연속 스트림과 혼합된다. 산 촉매는 이러한 혼합이 일어나는 것과 같이 이러한 혼합이 일어나기 전에 투입되거나, 또는 혼합은 이미 시작되었으나 완료되기 전에 투입된다. 스크류 타입의 고전단 믹서에서는 예를 들면, 산 촉매를 혼합 영역 또는 연속 스트림 중 하나에 투입하기 위한 포트가 제공될 수 있다. 폴리(비닐 알코올) 스트림, 부티르알데히드 스트림 및 산 촉매의 조합은 고전단 혼합에 따라서 폴리(비닐 부티랄) 수지를 형성하고, 그런 다음 압출, 세정 및 건조하여 용이하게 취급되는 건조된 형태의 폴리(비닐 부티랄) 수지를 형성할 수 있다.

[0013] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "고전단 믹서"는 적어도 $20s^{-1}$, $30s^{-1}$ 또는 $40s^{-1}$, 또는 $20s^{-1}$ 내지 $400s^{-1}$, $20s^{-1}$ 내지 $300s^{-1}$, 또는 $20s^{-1}$ 내지 $200s^{-1}$ 의 전단 속도로 적어도 20초, 30초 또는 40초, 또는 20초 내지 500초, 20초 내지 200초, 또는 20초 내지 100초의 지속 기간 동안 적용될 수 있는 영역에 폴리(비닐 알코올) 및 부티르알데히드 스트림을 투입할 수 있는 임의의 믹서를 포함한다. 본 발명의 다양한 구현예에서는, 적어도 20파스칼(Pascal), 30파스칼 또는 40파스칼, 또는 20파스칼 내지 400파스칼, 20파스칼 내지 300파스칼, 또는 20파스칼 내지 200파스칼의 전단력이 적용된다. 고전단 혼합 후, 입자 크기는 50미크론 내지 200미크론, 60미크론 내지 150미크론, 또는 80미크론 내지 120미크론이 될 수 있다.

[0014] 본 발명의 고전단 믹서는 스크류 압출기, 트윈 스크류 압출기, 인-라인 믹서(예로서 Typhoon® 믹서를 포함), 디스인터그레이터(disintegrator)(예로서 IKA 또는 Si Iverson 믹서를 포함), 스태틱(static) 믹서(예로서 Kenics 또는 Sulzer 믹서를 포함), 및 고전단 흐름 장(field)이 충분히 긴 체류 시간과 조합될 수 있는, 바람직하게는 플러그 흐름 타입의 흐름 체제로 조합될 수 있는 임의의 기타 장치를 포함한다. 본 발명의 고전단 믹서는 연속 제조할 수 있으며, 이는 고전단 믹서가 반응 생성물을 연속으로 방출하기도 하면서 반응물의 연속 주입 스트림을 받을 수 있음을 의미한다. 부티르알데히드의 농도는 90.0% 내지 99.9%, 95.0% 내지 99.9%, 또는 99.0% 내지 99.9%일 수 있다. 폴리(비닐 알코올) 바니시의 농도는 5% 내지 20%, 8.0% 내지 18.0%, 또는 10.0% 내지 15.0%일 수 있다.

[0015] 본 발명 방법의 다양한 구현예에서, 폴리(비닐 알코올) 스트림의 온도는 95℃, 105℃ 또는 115℃, 또는 120℃ 내지 160℃, 또는 110℃ 내지 170℃이고, 언급한 바와 같이 상기 온도는 폴리(비닐 알코올) 스트림을 고전단 믹서에 투입하기 전 또는 후에 설정할 수 있다. 본 발명의 폴리(비닐 알코올)은 임의의 적합한 공급원으로부터 유도될 수 있으며, 아래에 상세하게 설명하는 바와 같이, 다양한 구현예에서 폴리(비닐 알코올)은 가수분해된 폴리(비닐 아세테이트)로부터 유도된다. 부티르알데히드는 고전단 믹서에 바람직하게는 액체 형태로 첨가된다. 부티르알데히드의 온도는 압력 하에서 투입되는 경우 0℃ 내지 70℃, 또는 그보다 높은 온도 범위일 수 있으며, 대략 실온에서 유지될 수 있다.

[0016] 폴리(비닐 알코올) 스트림은 고전단 믹서의 영역으로 보내지는데, 이는 본 명세서에서 고전단 믹서의 "혼합 영역"을 의미하며, 부티르알데히드 연속 스트림 및 산 촉매의 혼합이 일어날 것이다. 다양한 구현예에서, 혼합 영역의 온도는 들어오는 폴리(비닐 알코올) 스트림의 온도와 동일하도록 설정되거나, 또는 그 값의 10% 또는 20% 이내로 설정된다.

[0017] 아세탈화 반응은 촉매로서의 역할을 하는 산 존재 하에서, 수성의 폴리(비닐 알코올) 상(phase)에 기초하여 예를 들어 0.1중량% 내지 5중량%, 바람직하게는 0.2중량% 내지 2.0중량% 사이의 농도 범위로 일어난다. 적합한 산 및 산의 혼합물은 HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, H₃PO₄ 등과 같은 강한 광산(mineral acid) 뿐만 아니라 방향족 또는 지방족 황산이다. 상기 산의 온도는 20℃ 내지 100℃의 범위일 수 있고, 바람직하게는 10℃ 또는 폴리(비닐 알

코올) 용액의 온도와 정확히 동일하다. 본 발명의 다양한 구현예에서, 산 촉매는 무기산이며, 바람직한 구현예에서 산 촉매는 질산이다.

- [0018] 첨가되는 부티르알데히드의 양은 첨가되는 각 1kg의 순수한 폴리(비닐 알코올)에 대해 0.25kg 내지 1.5kg, 또는 0.5kg 내지 0.75kg일 수 있다.
- [0019] 어떤 구현예에서, 2개의 별개의 혼합 영역이 고전단 믹서에 포함된다. 첫번째 혼합 영역에서, 폴리(비닐 알코올) 및 부티르알데히드는 고전단 영역에서 혼합된다. 첫번째 혼합 영역에서, 전단 속도의 범위는 20s^{-1} 내지 $10,000\text{s}^{-1}$, 50s^{-1} 내지 5000s^{-1} , 또는 100s^{-1} 내지 500s^{-1} 이다. 이러한 첫번째 혼합 영역 내에서 재료의 체류 시간은 10초와 60분 사이, 30초와 30분 사이, 또는 60초와 10분 사이일 수 있다. 두번째 혼합 영역에서, 전단 속도는 1s^{-1} 내지 500s^{-1} , 또는 5s^{-1} 내지 50s^{-1} 의 값으로 감소될 수 있다. 두번째 혼합 영역에서 체류 시간은 10분 내지 180분, 또는 20분 내지 60분일 수 있다. 이들 구현예에서, 각 혼합 영역에서의 온도는 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 첫번째 혼합 영역에서의 온도는 10°C 내지 120°C , 또는 40°C 내지 100°C 일 수 있다. 두번째 혼합 영역에서의 온도는 10°C 내지 120°C , 또는 60°C 내지 120°C 일 수 있다.
- [0020] 혼합 후, 폴리(비닐 부티랄) 수지는 혼합 영역으로부터 슬러리로 방출되고, 원하는 바에 따라 중화, 세정 및 건조되어서 용이하게 취급되고 폴리(비닐 부티랄) 수지로 수송되는 건조한 형태의 폴리(비닐 부티랄)이 되도록 할 수 있다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "상기 고전단 믹서로부터 상기 폴리(비닐 부티랄) 수지를 가공한다"는 것은 임의의 적합한 수단을 이용하여 폴리(비닐 부티랄) 수지가 고전단 믹서로부터 제거되도록 야기시키는 것을 의미하며, 예를 들어, 믹서 압력 또는 외부 압력을 이용하여 믹서로부터 다른 것들 사이에서 수지를 강제로 제거하는 것을 포함하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 세정 공정의 목적은 남아 있는 산 촉매 뿐만 아니라 미반응 부티르알데히드를 추출하기 위한 것이다. 세정은 연속적인 역류 세정 공정으로, 바람직하게는 추출 액으로서 물을 사용하여 수행될 수 있다. 이어서, 예를 들어 연속 여과 공정 또는 원심분리에 의해 모액으로부터 입자가 제거된다. 마지막으로 폴리(비닐 부티랄) 입자는 유동층 건조, 순환하는 유동층 건조, 플래쉬 건조, 또는 연속 가공 및 분말의 수송을 허용하는 임의의 기타 공정과 같은 연속 건조 공정을 이용하여 건조될 수 있다.
- [0023] 상기에 설명된 혼합 공정 동안 다양한 첨가제가 폴리(비닐 부티랄) 수지에 첨가될 수 있다. 이것들은 입자의 크기 분포 조절을 도와주고, 입자의 과도한 응집에 대응하는 계면활성제일 수 있으며(미국 특허 제5,238,994호 참조), 또는 폴리머 백본 상에 보다 긴 사슬의 아세탈기를 형성하며, 내부 가소화제로서 역할을 할 수 있는 긴 사슬 알데히드일 수 있다(미국 특허 제5,594,069호 참조).
- [0024] 본 발명의 연속 공정에 의해 제조되는 폴리(비닐 부티랄)은 미국 특허 제7,491,761호에 상세하게 설명된 바와 같이, 고전단 믹서의 혼합 영역 내에서 수지 형성 후에, 추가 첨가제 및 가소제와 함께 동일한 연속 공정에서 조정될 수 있고, 용이하게 저장되고 취급될 수 있는 펠릿으로 형성될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 방법에 의해 형성된 폴리(비닐 부티랄)은 적합한 임의의 물품으로 형성될 수 있다. 하나의 일반적인 적용에서 폴리(비닐 부티랄)은 예를 들어 자동차 및 건축 안전 유리 및 광전지 모듈에서 사용하기 위한 폴리머 시트의 제조를 위해 사용된다.
- [0026] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, "폴리머 시트"는 임의의 적합한 방법에 의해, 적층된 글레이징 패널에 적절한 내침투성 및 유리 보유 특성을 제공하는 중간층으로 사용하기 위해 적합한 단 하나의 층 또는 하나의 층 이상의 스택의 박막으로 형성되는 임의의 열가소성 폴리머 조성물을 의미한다.
- [0027] 본 발명은 본 명세서에 설명된 방법들 뿐만 아니라, 폴리(비닐 부티랄) 시트 및 수지 또는 시트로부터 제조되는 적층된 글레이징 및 광전지 모듈을 포함하여, 본 발명의 공정에 의해 제조되는 폴리머 수지 및 폴리머 수지로부터 제조되는 임의의 물품을 포함한다.
- [0028] 본 발명의 방법의 반응물의 다양한 파라미터에 대한 상세한 내용은 미국 특허 제2,282,057호와 제2,282,026호 및 B.E. Wade에 의한 Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, Volume 8, pages 381-399 (2003)의 Vinyl Acetal Polymers에 상세하게 설명되어 있다.
- [0029] 다양한 구현예에서, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 폴리(비닐 부티랄) 수지는 폴리(비닐 알코올)로서 계산되는 10 내지 35중량%(wt.%)의 히드록실기, 폴리(비닐 알코올)로서 계산되는 13 내지 30중량%의 히드록실기, 또는

폴리(비닐 알코올)로서 계산되는 15 내지 22중량%의 히드록실기를 포함한다. 폴리(비닐 부티랄) 수지는 또한 폴리(비닐 아세테이트)로서 계산되는 15중량%의 잔여 에스테르기, 13중량%, 11중량%, 9중량%, 7중량%, 5중량% 또는 3중량% 이하의 잔여 에스테르기를 포함할 수 있고, 나머지는 아세탈, 바람직하게는 부티르알데히드 아세탈이지만, 선택적으로 다른 아세탈기, 예를 들어 2-에틸 헥산알기를 소량으로 포함한다(미국 특허 제5,137,954호 참조).

[0030] 다양한 구현예에서, 제조되는 폴리(비닐 부티랄)은 적어도 30,000, 40,000, 50,000, 55,000, 60,000, 65,000, 70,000, 120,000, 250,000 또는 적어도 350,000그램/몰(g/mole 또는 달톤)의 분자량을 가질 수 있다. 소량의 디알데히드 또는 트리알데히드 또한 아세탈화 단계시 첨가됨으로써 분자량을 적어도 350,000g/mole로 증가시킬 수 있다(예를 들어, 미국 특허 제4,902,464호, 제4,874,814호, 제4,814,529호 및 제4,654,179호 참조). 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "분자량"이란 용어는 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0031] 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트 및 마그네슘염을 포함하여 다양한 유착 조절제(adhesion control agent)를 본 발명의 폴리(비닐 부티랄)에 첨가할 수 있다. 본 발명의 이들 구현예와 함께 사용될 수 있는 마그네슘염은 마그네슘 살리실레이트, 마그네슘 니코니네이트, 마그네슘 디-(2-아미노벤조에이트), 마그네슘 디-(3-히드록시-2-나프토에이트) 및 마그네슘 비스(2-에틸부티레이트)(chemical abstracts number 79992-76-0)와 같이 미국 특허 제5,728,472호에 개시된 것들을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 다양한 구현예에서, 마그네슘염은 마그네슘 비스(2-에틸부티레이트) 및 마그네슘 비스(2-에틸헥사노에이트)이다.

[0032] 최종 생성물의 성능을 증진시키기 위해 폴리(비닐 부티랄)에 다른 첨가제를 투입할 수 있다. 이러한 첨가제는 선행 문헌에서 알려진 바와 같은 염료, 안료, 안정화제(예를 들어, 자외선 안정화제), 산화방지제, IR 흡수제, 내연제, 상기한 첨가제들의 조합 등을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명의 폴리(비닐 부티랄) 수지에 임의의 적합한 가소제가 첨가할 수 있다. 가소제는 여럿 가운데서 다가 알코올 또는 다염기산의 에스테르를 포함할 수 있다. 적합한 가소제는 예를 들어, 트리에틸렌글리콜 디(2-에틸부티레이트), 트리에틸렌글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트), 트리에틸렌글리콜 디헥타노에이트, 테트라에틸렌글리콜 디헥타노에이트, 디헥실 아디페이트, 디옥틸 아디페이트, 헥실 시클로헥실아디페이트, 헵틸과 노닐 아디페이트의 혼합물, 디이소노닐 아디페이트, 헵틸노닐 아디페이트, 디부틸 세바케이트, 오일-개질된 세바식 알키드와 같은 폴리머성 가소제, 및 미국 특허 제3,841,890호에 개시된 것과 같은 포스페이트와 아디페이트의 혼합물 및 미국 특허 제4,144,217호에 개시된 것과 같은 아디페이트, 및 상기한 것들의 혼합물 및 조합을 포함한다. 사용될 수 있는 다른 가소제는 미국 특허 제5,013,779호에 기재된 C4 내지 C9 알킬 알코올 및 시클로 C4 내지 C10 알코올로부터 제조되는 혼합된 아디페이트, 및 헥실 아디페이트와 같은 C6 내지 C8 아디페이트 에스테르이다. 다른 구현예에서, 사용되는 가소제는 디헥실 아디페이트 및/또는 트리에틸렌글리콜 디-2-에틸헥사노에이트이다.

[0034] 본 발명의 다양한 구현예에서, 가소제와 혼합되는 예를 들어 시트 또는 펠릿 형태의 폴리(비닐 부티랄)은 수지 100부당(phr) 20 내지 60, 25 내지 60, 20 내지 80, 10 내지 70, 또는 10 내지 100부의 가소제를 포함할 수 있다.

[0035] 물론 특별한 적용을 위해 적합하도록 다른 양으로 사용될 수 있다. 어떤 구현예에서, 가소제는 20 탄소 원자보다 적은, 15 탄소 원자보다 적은, 12 탄소 원자보다 적은, 또는 10 탄소 원자보다 적은 탄화수소 세그먼트를 가진다.

[0036] 가소제의 양을 조정함으로써 폴리(비닐 부티랄) 생성물의 유리 전이 온도(Tg)에 영향을 줄 수 있다. 일반적으로, 많은 양의 가소제를 첨가함으로써 Tg가 감소된다. 본 발명의 폴리(비닐 부티랄) 폴리머 시트는 예를 들어 40℃ 이하, 35℃ 이하, 30℃ 이하, 25℃ 이하, 20℃ 이하 및 15℃ 이하의 Tg를 가질 수 있다.

[0037] 임의의 적합한 방법을 사용함으로써 본 발명의 수지로부터 본 발명의 폴리머 시트를 제조할 수 있다. 폴리(비닐 부티랄) 시트를 형성하는 하나의 예시적 방법은, 다이(예를 들어, 실질적으로 수직 차원에서보다 1차원에서 실질적으로 더 큰 개구부를 갖는 다이)를 통해 용융물을 강제로 밀어서 수지, 가소제 및 첨가제를 포함하는 용융된 폴리(비닐 부티랄)를 압출하는 단계를 포함한다. 폴리(비닐 부티랄) 시트를 형성하는 다른 예시적 방법은, 롤러 상에서 다이로부터 용융물을 주조하는 단계, 상기 수지를 고체화하는 단계 및 이어서 고체화된 수지를 시트로서 제거하는 단계를 포함한다. 다양한 구현예에서, 폴리머 시트는 예를 들어 0.1 내지 2.5mm, 0.2 내지 2.0mm, 0.25 내지 1.75mm 및 0.3 내지 1.5mm의 두께를 가질 수 있다.

[0038] 반응기 시스템은 고전단 믹서의 뒤에 위치할 수 있다. 상기 반응기 시스템은 충분한 전단을 제공하고, 온도를 충분히 조절할 수 있는 시스템을 통해 슬러리의 연속 흐름을 허용하는 임의의 유형의 장치일 수 있다. 예를 들

면, 진동 파이프 반응기, 충분히 긴 체류 시간을 제공하기 위해 서로 연결된 일련의 스테틱(예를 들면, Kenics®) 믹서, 또는 인접하는 챔버를 갖고 각각 교반기(agitator)를 갖는 다수의 챔버 믹서와 같은 관류 흐름 반응기(plug flow reactor)이며, 이때 폴리(비닐 부티랄)은 챔버 바닥의 포트와 챔버 윗부분의 포트에서 각 챔버를 교대로 통과한다. 연속 교반(stirred) 탱크 반응기 또한 효과적으로 이용될 수 있다.

[0039] **실시예**

[0040] 농도가 11.4w/w인 물 내의 폴리(비닐 알코올) 용액을 Typhoon® 인-라인 믹서(Typhoon® HSI-4; 회전 속도 = 2,650RPM)에 연속으로 주입한다. 실험하는 동안, 폴리(비닐 알코올) 용액의 온도 범위는 100℃와 105℃ 사이이다. 균질한 산-폴리(비닐 알코올) 용액 혼합물을 얻기 위해, Typhoon® 반응기 입구의 앞 부분에 위치하는 Kenics® 믹서 내의 폴리(비닐 알코올) 용액에 반응에 앞서 산 촉매를 첨가한다. Typhoon® 믹서 내에 있는 이러한 산-폴리(비닐 알코올) 용액 자체에 부티르알데히드를 첨가한다. 상이한 반응물의 각각의 흐름 속도는 다음과 같다: 폴리(비닐 알코올) 바니시 = 1,000g/분; 질산 용액(15%) = 87g/분; 부티르알데히드 = 63g/분이다.

[0041] 고온 반응을 종결시키기 위하여, Typhoon®로부터 형성된 슬러리를 보유 탱크(hold tank)에 주입했다. 연속 침전 반응을 폴리(비닐 알코올) 용액이 소비될 때까지 대략 25분간 수행한다. 고전단 혼합 후, 입자 크기의 범위는 80미크론과 120미크론의 사이이고, 잔여 히드록실 함량은 대략 25%이다. 입자 크기의 추가 성장은 보유 탱크 교반기의 회전 속도에 따라서 대략 350미크론까지 보유 탱크 내에서 나타낸다. 보유 탱크 내에서 히드록실 함량은 추가로 대략 20%로 감소된다.

[0042] 본 발명에 의해, 임의의 통상적인 폴리(비닐 부티랄)를 적용하는데 사용될 수 있는 고품질의 폴리(비닐 부티랄) 수지를 연속으로 제조하는 것이 이제 가능하다.

[0043] 본 발명이 예시적 구현예를 참조하여 기술되었으나, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 여러 변경이 행해질 수 있고 등가물로 요소가 대체될 수 있음을 당업자들은 알 것이다. 또한, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 특정 상황 혹은 물질을 발명의 교시된 바에 맞게 많은 수정이 행해질 수 있다. 그러므로, 이 발명을 실시하는 최선의 형태로서 개시된 특정 구현예로 발명을 제한하는 것이 아니라 발명은 첨부된 청구항의 범위 내의 모든 구현예를 포함할 것이다.

[0044] 또한, 본 발명의 임의의 단일 성분에 대해 주어진 범위, 값, 혹은 특징들 중 어느 것이든 본 명세서 전반에 주어진 것으로서 성분의 각각에 대해 정의된 값을 갖는 구현예를 형성하기 위해 호환되는 경우 발명의 다른 성분 중 어느 것에 대해 주어진 임의의 범위, 값, 혹은 특징과 상호교환적으로 사용될 수 있음을 알 것이며, 그에 따라 열거하기엔 너무 많지만 본 발명의 범위 내에 있는 많은 조합을 형성하다.

[0045] 요약서 또는 임의의 청구항 내에 주어진 임의의 도면 참조부호는 단지 예시하기 위한 것이며, 임의의 도면에 도시된 임의의 한 특정 구현예로 청구된 발명을 제한하는 것으로 해석하지 않아야 한다.

[0046] 도면은 달리 언급되지 않는 한 축척대로 도시된 것은 아니다.

[0047] 본 명세서에서 언급된 저널 논문, 특허, 출원, 및 책자를 포함한 각각의 참조문헌은 그 전문을 참조로 본 발명에 포함시킨다.