

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月15日 (15.11.2007)

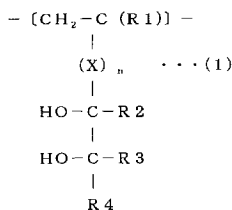
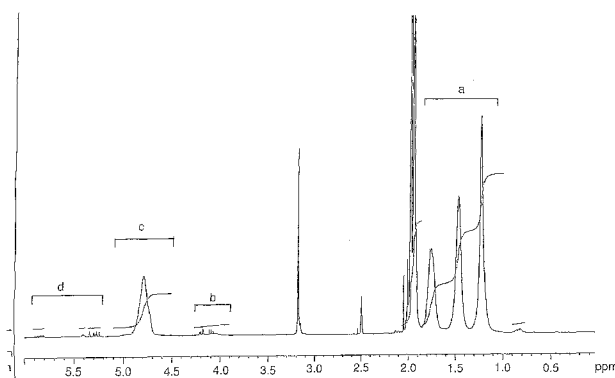
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/129371 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/08 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/308673
 - (22) 国際出願日: 2006年4月25日 (25.04.2006)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビルタワーイースト Osaka (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野馬 信司 (NOMA, Shinji). 前島 啓二 (MAEJIMA, Keiji). 守山 隆雅 (MORIYAMA, Takamasa). 井上 馨 (INOUE, Kaoru).
 - (74) 代理人: 内藤 照雄, 外 (NAITO, Teruo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: 多層フィルム



(57) Abstract: A multilayer film that even at high-speed film forming, excels in adhesion, appearance, transparency and pinhole prevention; and an oriented multilayer film excelling in gas barrier and pinhole prevention. There is provided a multilayer film characterized by having a layer containing an ethylene/vinyl alcohol copolymer containing the following structural unit (1) at its one major surface or both major surfaces laminated with a layer containing a thermoplastic resin. (1) wherein X is any bonding chain excluding ether bonds; each of R1 to R4 independently is an arbitrary substituent; and n is 0 or 1.

[続葉有]



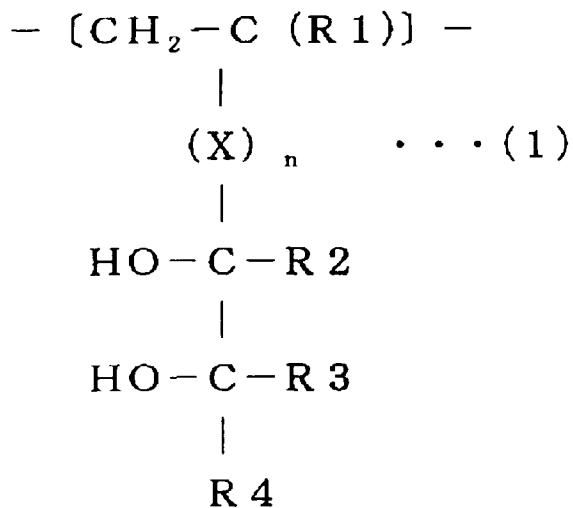
WO 2007/129371 A1



(57) 要約:

本発明は、高速製膜時でも接着性、外観性、透明性、耐ピンホール性に優れた多層フィルム、およびガスバリア性、耐ピンホール性に優れた多層延伸フィルムを提供することを目的とする。本発明は、下記の構造単位(1)を含有するエチレン-ビニルアルコール共重合体含有層の片面または両面に熱可塑性樹脂含有層を積層してなることを特徴とする多層フィルムに関する。

【化1】



(ここで、Xは結合鎖であってエーテル結合を除く任意の結合鎖で、R1~R4はそれぞれ独立して任意の置換基であり、nは0または1を表す。)

明 細 書

多層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体(以下、EVOHと略記する)と熱可塑性樹脂の多層フィルムに関し、更に詳しくは、接着性、外観性、耐屈曲性、延伸性、ガスバリア性に優れた多層フィルムおよびかかる多層フィルムを延伸して得られる多層延伸フィルムに関する。

背景技術

[0002] EVOHは透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、従来より、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、或いはチューブ、カップ、トレイ、ボトル等の容器に成形されて利用されている。

また、一般的に、EVOHの機械的特性や耐湿性を補うことを目的に他の熱可塑性樹脂と積層され多層フィルムとして使用されることが多く、特に耐湿性の高いポリオレフィン系の熱可塑性樹脂と積層されて使用されている。しかし、ポリオレフィン系樹脂とEVOHは接着力がない為にポリオレフィン系樹脂層とEVOH層の間に不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン等の接着樹脂層を介して積層して使用されているが、用途によっては、より一層の接着性が求められる場合があり、かかる対策として、1)EVOHにリン酸アルカリ金属塩を添加する方法(例えば、特許文献1。)や、2)EVOHに金属塩、リン化合物、ホウ素化合物を添加する方法(例えば、特許文献2。)、3)接着樹脂層としてエチレンー酢酸ビニル共重合樹脂にそのケン化物と粘着付与剤を添加する方法(例えば、特許文献3。)が提案されている。

[0003] さらに、かかる多層フィルムにおいては、他の熱可塑性樹脂の物性やEVOHのバリア性能を改善することを目的に延伸処理が施されることがある。

しかしながら、EVOHと他の熱可塑性樹脂、特にオレフィン系樹脂とでは理想的な延伸条件が大きく異なるため、積層された状態で同時に延伸処理することが難しく、その対策として4)EVOHに可塑剤をブレンドする方法(例えば、特許文献4～5参照

。)、5)EVOHに他樹脂をブレンドする方法(例えば、特許文献6～9参照。)、6)2種以上の組成の異なるEVOHをブレンドする方法(例えば、特許文献10～11参照。)による多層延伸フィルムが提案されている。

- [0004] 特許文献1:特開平01-135852号公報
特許文献2:特開平10-067898号公報
特許文献3:特開平07-108655号公報
特許文献4:特開昭53-088067号公報
特許文献5:特開昭59-020345号公報
特許文献6:特開昭52-141785号公報
特許文献7:特開昭58-036412号公報
特許文献8:特開昭63-125334号公報
特許文献9:特開昭63-179935号公報
特許文献10:特開平08-311276号公報
特許文献11:特開2000-336230号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、発明者らが多層フィルムに関する上記1)～3)の方法について詳細に検討したところ、いずれも一定の接着力の向上が見られるものの、近年、生産性の向上を目的として製膜速度を速くする傾向にあり、その場合、熔融状態でEVOHと接着樹脂が接する時間が短くなるためか接着力が低下したり、層乱れが発生し、多層フィルムの外観性や透明性が低下したり、耐屈曲性の低下が見られる等の問題があることが明らかとなった。

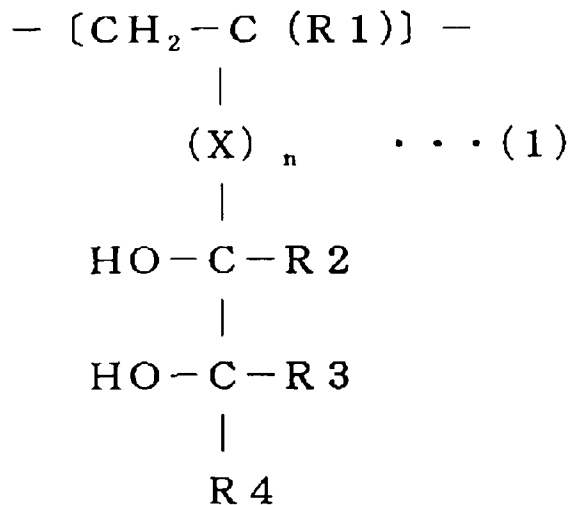
- [0006] また、多層延伸フィルムに関しては、上記の4)の方法によるものはガスバリア性が不十分であり、5)の方法によるものはEVOHと他の樹脂との相溶性が低いいためか、延伸によってガスバリア性が低下したり、フィルムの透明性が低下することがあり、6)の方法によるものは高倍率で延伸した場合にガスバリア性が低下することがあり、また、延伸によってEVOH層の柔軟性が低下するためか、繰り返し屈曲によってピンホールが生じ、ガスバリア性が低下することが明らかになった。

[0007] よって、接着性が良好で、外観性、耐屈曲性、延伸性、ガスバリア性、および耐屈曲性に優れた多層フィルム、およびかかる多層フィルムを延伸して得られる多層延伸フィルムが望まれるところである。

課題を解決するための手段

[0008] そこで、上記の実情を鑑みて鋭意研究した結果、下記の構造単位(1)を含有するEVOH含有層の片面または両面に熱可塑性樹脂含有層を積層してなる多層フィルム、およびかかる多層フィルムを延伸してなる多層延伸フィルムが上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。

[0009] [化1]



(ここで、Xは結合鎖であってエーテル結合を除く任意の結合鎖で、R1～R4はそれぞれ独立して任意の置換基であり、nは0または1を表す。)

[0010] 本発明においては熱可塑性樹脂がポリオレフィン系の熱可塑性樹脂であること、接着樹脂を介して積層されていること、上記の構造単位(1)を0.1～30モル%含有すること、ホウ素化合物をホウ素換算でEVOH100部に対して0.001～1重量部含有するEVOHに熱可塑性樹脂を積層してなる多層フィルムであること等が好ましい実施形態である。

発明の効果

[0011] 本発明の多層フィルムは、特定の構造単位を含有するEVOHの層を有しているた

め、高速製膜時でも接着性、外観性、透明性、耐屈曲性、延伸性、ガスバリア性、耐屈曲性に優れている。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]重合例1で得られたEVOHのケン化前の¹H-NMRチャートである。

[図2]重合例1で得られたEVOHの¹H-NMRチャートである。

発明を実施するための最良の形態

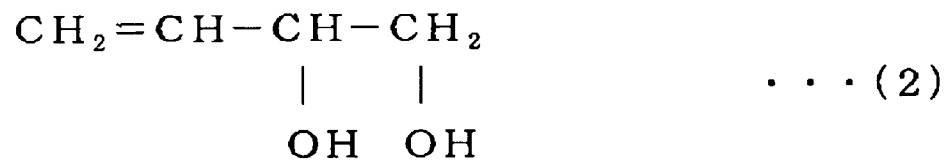
[0013] 以下に、本発明を詳細に述べる。

本発明の多層フィルムに使用されるEVOHは、上記の構造単位(1)、すなわち側鎖に1, 2-グリコール結合を有する構造単位を含有することを特徴とするEVOHで、その分子鎖と1, 2-グリコール結合構造とを結合する結合鎖(X)に関しては、エーテル結合を除くいずれの結合鎖を適応することも可能で、その結合鎖としては特に限定されないが、アルキレン、アルケニレン、アルキニレンの他、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素(これらの炭化水素はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていても良い)の他、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CSNR}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRNR}-$ 、 $-\text{HPO}_4-$ 、 $-\text{Si}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 、 $-\text{Ti}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2-$ 、 $-\text{OTi}(\text{OR})_2\text{O}-$ 、 $-\text{Al}(\text{OR})_3-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})_3-$ 、 $-\text{OAl}(\text{OR})_2\text{O}-$ 、等が挙げられるが(Rは各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基が好ましく、またmは自然数である)、エーテル結合は熔融成形時に分解し、EVOHの熱熔融安定性が低下する点で好ましくない。その中でも熱熔融安定性の点で結合種としてはアルキレンが好ましく、さらには炭素数が6以下のアルキレンが好ましい。また、EVOHのガスバリア性能が良好となる点で、炭素数はより少ないものが好ましく、n=0である1, 2-グリコール結合構造が直接、分子鎖に結合している構造が最も好ましい。また、R1~R4に関しては任意の置換基であり、とくに限定されないが水素原子、アルキル基がモノマーの入手が容易である点で好ましく、さらには水素原子がEVOHのガスバリア性が良好である点で好ましい。

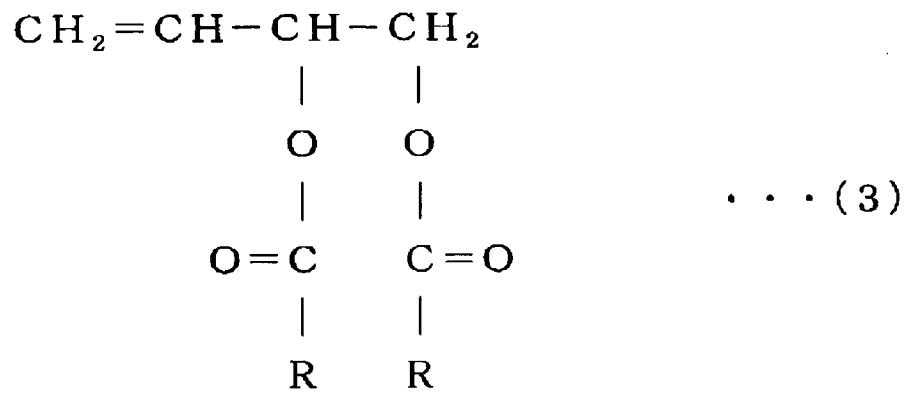
[0014] 上記のEVOHの製造方法については特に限定されないが、最も好ましい構造である主鎖に直接1, 2-グリコール結合構造を結合した構造単位を例とすると、3, 4-ジオール-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法、3, 4-ジアシロキシ-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法、3-アシロキシ-4-オール-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法、4-アシロキシ-3-オール-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法、3, 4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法、2, 2-ジアルキル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法、およびビニルエチレンカーボネート、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化、脱炭酸する方法があげられる。また、結合鎖(X)としてアルキレンを有するものとしては4, 5-ジオール-1-ペンテンや4, 5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4, 5-ジオール-3-メチル-1-ペンテン、4, 5-ジオール-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-ジオール-1-ヘキセン、5, 6-ジアシロキシ-1-ヘキセン等とビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法が挙げられるが、3, 4-ジアシロキシ-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法が共重合反応性に優れる点で好ましく、さらには3, 4-ジアシロキシ-1-ブテンとして、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンを用いることが好ましい。また、これらのモノマーの混合物を用いてもよい。また、少量の不純物として3, 4-ジアセトキシ-1-ブタンや1, 4-ジアセトキシ-1-ブテン、1, 4-ジアセトキシ-1-ブタン等を含んでも良い。また、かかる共重合方法について以下に説明するが、これに限定されるものではない。

[0015] なお、かかる3, 4-ジオール-1-ブテンとは、下記(2)式、3, 4-ジアシロキシ-1-ブテンとは、下記(3)式、3-アシロキシ-4-オール-1-ブテンは下記(4)式、4-アシロキシ-3-オール-1-ブテンは下記(5)式で示されるものである。

[0016] [化2]

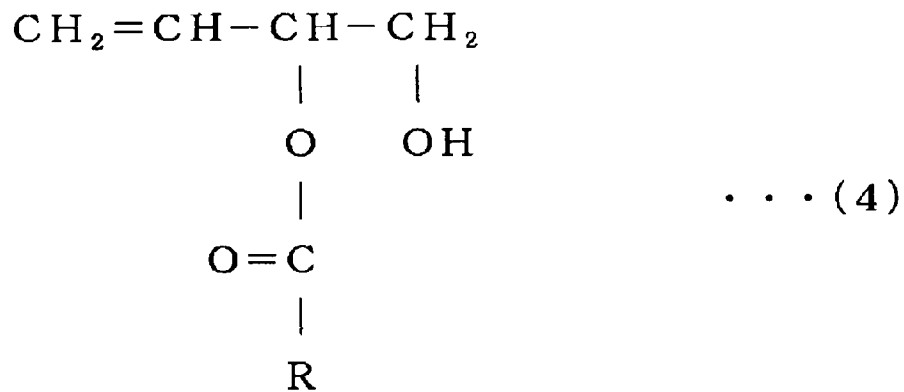


[0017] [化3]



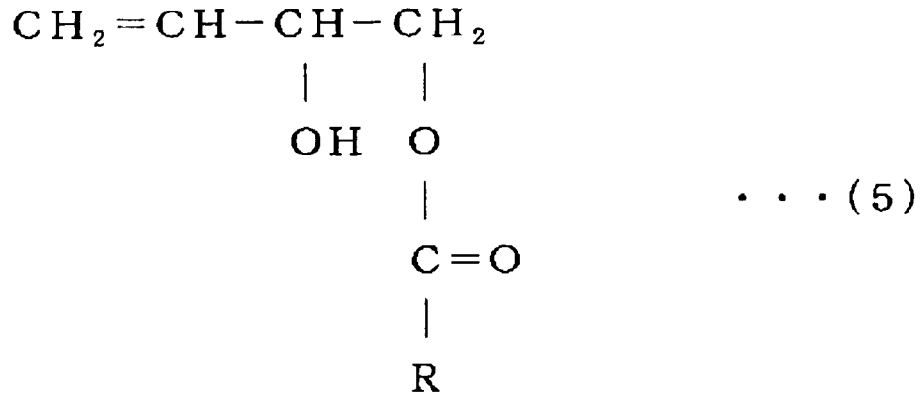
(ここで、Rはアルキル基であり、好ましくはメチル基である。)

[0018] [化4]



(ここで、Rはアルキル基であり、好ましくはメチル基である。)

[0019] [化5]



(ここで、Rはアルキル基であり、好ましくはメチル基である。)

なお、上記の(2)式で示される化合物は、イーストマンケミカル社から、上記(3)式で示される化合物はイーストマンケミカル社やアクロス社から入手することができる。

[0020] また、ビニルエステル系モノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済的にみて中でも酢酸ビニルが好ましく用いられる。

[0021] 3, 4-ジアシロキシ-1-ブテン等と、ビニルエステル系モノマー及びエチレンを共重合するに当たっては、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、分散重合、またはエマルジョン重合等の公知の方法を採用することができるが、通常は溶液重合が行われる。

[0022] 共重合時のモノマー成分の仕込み方法としては特に制限されず、一括仕込み、分割仕込み、連続仕込み等任意の方法が採用される。

また、共重合体中にエチレンを導入する方法としては通常のエチレン加圧重合を行えばよく、その導入量はエチレンの圧力によって制御することが可能であり、目的とするエチレン含有量により一概にはいえないが、通常は25~80kg/cm²の範囲から選択される。

[0023] かかる共重合で用いられる溶媒としては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコールやアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられ、工業的には、メタノールが好適に使用される。

溶媒の使用量は、目的とする共重合体の重合度に合わせて、溶媒の連鎖移動定数を考慮して適宜選択すればよく、例えば、溶媒がメタノールの時は、 $S(\text{溶媒})/M(\text{モノマー})=0.01\sim 10$ (重量比)、好ましくは $0.05\sim 7$ (重量比)程度の範囲から選択される。

[0024] 共重合に当たっては重合触媒が用いられ、かかる重合触媒としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等の公知のラジカル重合触媒や t -ブチルパーオキシネオデカノエート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 α 、 α' ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル類、ジ- n -プロピルパーオキシジカーボネート、ジ- iso -プロピルパーオキシジカーボネート]、ジ- sec -ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジイソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類などの低温活性ラジカル重合触媒等が挙げられ、重合触媒の使用量は、触媒の種類により異なり一概には決められないが、重合速度に応じて任意に選択される。例えば、アゾビスイソブチロニトリルや過酸化アセチルを用いる場合、ビニルエステル系モノマーに対して $10\sim 2000\text{ppm}$ が好ましく、特には $50\sim 1000\text{ppm}$ が好ましい。

また、共重合反応の反応温度は、使用する溶媒や圧力により $40^{\circ}\text{C}\sim$ 沸点程度の範囲から選択することが好ましい。

[0025] 本発明では、上記触媒とともにヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸を共存させることも好ましく、該ヒドロキシラクトン系化合物としては、分子内にラクトン環と水酸基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、L-アスコルビン酸

、エリソルビン酸、グルコノデルタラクトン等を挙げることができ、好適にはL-アスコルビン酸、エリソルビン酸が用いられ、また、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸等を挙げることができ、好適にはクエン酸が用いられる。

- [0026] かかるヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸の使用量は、回分式及び連続式いずれの場合でも、酢酸ビニル100重量部に対して0.0001~0.1重量部(さらには0.0005~0.05重量部、特に0.001~0.03重量部)が好ましく、かかる使用量が0.0001重量部未満では共存の効果が十分に得られないことがあり、逆に0.1重量部を越えると酢酸ビニルの重合を阻害する結果となって好ましくない。かかる化合物を重合系に仕込むにあたっては、特に限定はされないが、通常は低級脂肪族アルコールや酢酸ビニルを含む脂肪族エステルや水等の溶媒又はこれらの混合溶媒で希釈されて重合反応系に仕込まれる。
- [0027] なお、3,4-ジアシロキシー-1-ブテン等の共重合割合は特に限定されないが、前述の構造単位(1)の導入量に合わせて共重合割合を決定すればよい。
- [0028] また、本発明では、上記の共重合時に本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエー

テル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、ビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、グリセリンモノアリルエーテル、エチレンカーボネート等が挙げられる。

[0029] さらに、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2-アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、3-ブテントリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有単量体、アセトアセチル基含有単量体等も挙げられる。

[0030] さらにビニルシラン類としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメトキシジブトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシヘキシロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジオクチロキシシラン、ビニルジメトキシオクチロキシシラン、ビニルトリオクチロキシシラン、ビニルメトキシジラウロキシシラン、ビニルジメトキシラウロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシラン等を挙げることができる。

[0031] 得られた共重合体は、次いでケン化されるのであるが、かかるケン化にあたっては、上記で得られた共重合体をアルコール又は含水アルコールに溶解された状態で、アルカリ触媒又は酸触媒を用いて行われる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、tert-ブタノール等が挙げられるが、メタノールが特に好ましく用いられる。アルコール中の共重合体の濃度は系の粘度により適宜選択されるが、通常は10~60重量%の範囲から選ばれる。ケン化に使用される触媒としては、水酸化

ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、リチウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒、硫酸、塩酸、硝酸、メタスルホン酸、ゼオライト、カチオン交換樹脂等の酸触媒が挙げられる。

[0032] かかるケン化触媒の使用量については、ケン化方法、目標とするケン化度等により適宜選択されるが、アルカリ触媒を使用する場合は通常、ビニルエステル系モノマー及び3, 4-ジアシロキシ-1-ブテンの合計量に対して0.001~0.1当量、好ましくは0.005~0.05当量が適当である。

また、ケン化時の圧力は目的とするエチレン含有量により一概に言えないが、2~7 kg/cm²の範囲から選択され、このときの温度は80~150℃、好ましくは100~130℃から選択される。

[0033] かくして、本発明に使用されるEVOHが得られるのであるが、本発明においては、得られたEVOHのエチレン含有量やケン化度は、特に限定されないが、エチレン含有量は10~60モル% (さらには20~50モル%、特には25~48モル%)、ケン化度は90モル%以上 (さらには95モル%以上、特には99モル%以上) のものが好適に用いられ、該エチレン含有量が10モル%未満では高湿時のガスバリア性や外観性が低下する傾向にあり、逆に60モル%を越えるとガスバリア性が低下する傾向にあり、さらにケン化度が90モル%未満ではガスバリア性や耐湿性等が低下する傾向にあり好ましくない。

[0034] さらに、得られたEVOH中に導入される上記の構造単位(1) (1, 2-グリコール結合を有する構造単位) 量としては特に制限はされないが、0.1~30モル% (さらには0.5~25モル%、特には1~20モル%) が好ましく、かかる導入量が0.1モル%未満では本発明の効果が十分に発現されず、逆に30モル%を越えるとガスバリア性が低下する傾向にあり好ましくない。また、1, 2-グリコール結合を有する構造単位量を調整するにあたっては、1, 2-グリコール結合を有する構造単位の導入量の異なる少なくとも2種のEVOHをブレンドして調整することも可能であり、そのうちの少なくとも1種が1, 2-グリコール結合を有する構造単位を有していなくても構わない。

このようにして1, 2-グリコール結合量が調整されたEVOHに関しては、1, 2-グ

リコール結合量は重量平均で算出しても差し支えなく、またそのエチレン含有量についても重量平均で算出させても差し支えないが、正確には後述する¹H-NMRの測定結果より、エチレン含有量、1, 2-グリコール結合量を算出することができる。

[0035] かかる方法で得られた構造単位(1)を有するEVOHはそのままで用いることもできるが、さらに、本発明の目的を阻害しない範囲において、酢酸、リン酸等の酸類やそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属塩、あるいはホウ素化合物としてホウ酸またはその金属塩を添加させることが樹脂の熱安定性を向上させる点で好ましい。

酢酸の添加量としてはEVOH100重量部に対して0.001~1重量部(さらには0.005~0.2重量部、特には0.010~0.1重量部)とすることが好ましく、かかる添加量が0.001重量部未満ではその含有効果が十分に得られないことがあり、逆に1重量部を越えると得られる成形物の外観が悪化する傾向にあり好ましくない。

[0036] ホウ酸金属塩としてはホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ

、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)があげられる。またホウ素化合物の添加量としては、組成物中の全EVOH100重量部に対してホウ素換算で0.001~1重量部(さらには0.002~0.2重量部、特には0.005~0.1重量部)とすることが好ましく、かかる添加量が0.001重量部未満ではその含有効果が十分に得られないことがあり、逆に1重量部を越えると得られる成形物の外観が悪化する傾向にあり好ましくない。

[0037] また、かかる金属塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸や、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の金属塩が挙げられ、好適には酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩である。また、該金属塩の添加量としては、EVOH100重量部に対して金属換算で0.0005~0.1重量部(さらには0.001~0.05重量部、特には0.002~0.03重量部)とすることが好ましく、かかる添加量が0.0005重量部未満ではその含有効果が十分に得られないことがあり、逆に0.1重量部を越えると得られる多層フィルムの外観が悪化する傾向にあり好ましくない。尚、EVOHに2種以上のアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の塩を添加する場合は、その総計が上記の添加量の範囲にあることが好ましい。

[0038] EVOHに酸類やその金属塩を添加する方法については、特に限定されず、ア)含水率20~80重量%のEVOHの多孔性析出物を、酸類やその金属塩の水溶液と接触させて、酸類やその金属塩を含有させてから乾燥する方法、イ)EVOHの均一溶液(水/アルコール溶液等)に酸類やその金属塩を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、さらに乾燥処理をする方法、ウ)EVOHと酸類やその金属塩を一括して混合してから押出機等で溶融混練する方法、エ)EVOHの製造時において、ケン化工程で使用したアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を酢酸等の酸類で中和して、残存する酢酸等の酸類や副生成する酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属塩の量を水洗処理により調整したりする方法等を挙げることができる。本発明の効果をより顕著に得るためには、酸類やその金属塩の分散性に優れるア)、イ)またはエ)の方法が好ましい。

。

[0039] 上記ア)、イ)またはエ)の方法で得られたEVOH組成物は、塩類や金属塩が添加された後、乾燥が行われる。

かかる乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能である。例えば、実質的にペレット状のEVOHが、機械的にもしくは熱風により攪拌分散されながら行われる流動乾燥や、実質的にペレット状のEVOHが、攪拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる静置乾燥が挙げられ、流動乾燥を行うための乾燥器としては、円筒・溝型攪拌乾燥器、円管乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器等が挙げられ、また、静置乾燥を行うための乾燥器として、材料静置型としては回分式箱型乾燥器が、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、竪型乾燥器等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。流動乾燥と静置乾燥を組み合わせで行うことも可能である。

[0040] 該乾燥処理時に用いられる加熱ガスとしては空気または不活性ガス(窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等)が用いられ、該加熱ガスの温度としては、40～150℃が、生産性とEVOHの熱劣化防止の点で好ましい。該乾燥処理の時間としては、EVOHの含水量やその処理量にもよるが、通常は15分～72時間程度が、生産性とEVOHの熱劣化防止の点で好ましい。

[0041] 上記の条件でEVOH組成物が乾燥処理されるのであるが、該乾燥処理後のEVOH組成物の含水率は0.001～5重量%(さらには0.01～2重量%、特には0.1～1重量部)になるようにするのが好ましく、該含水率が0.001重量%未満では、ロングラン成形性が低下する傾向にあり、逆に5重量%を越えると、押出成形時に発泡が発生する虞があり好ましくない。

[0042] かくして本発明に使用されるEVOHあるいはその組成物(以下、まとめてEVOH組成物と記す)が得られるわけであるが、かかるEVOH組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲において、多少のモノマー残査(3,4-ジオール-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-オール-1-ブテン、4-アシロキシ-3-オール-1-ブテン、4,5-ジオール-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジオール-3-メチル-1-ペンテン、4,5-ジオール-3

ーメチルー1ーペンテン、5, 6ージオールー1ーヘキセン、5, 6ージアシロキシー1ーヘキセン、4, 5ージアシロキシー2ーメチルー1ーブテン等)やモノマーのケン化物(3, 4ージオールー1ーブテン、4, 5ージオールー1ーペンテン、4, 5ージオールー3ーメチルー1ーペンテン、4, 5ージオールー3ーメチルー1ーペンテン、5, 6ージオールー1ーヘキセン等)を含んでいてもよい。

[0043] また、本発明で使用されるEVOHは、構造単位(1)を含有するEVOHとこれと異なる他のEVOHのブレンド物であることもガスバリア性と耐圧性を良好とする点で好ましく、かかる他のEVOHとしては、構造単位が異なるもの、エチレン含有量が異なるもの、ケン化度が異なるもの、分子量が異なるものなどを挙げることができる。

構造単位(1)を有するEVOHと構造単位が異なるEVOHとしては、例えばエチレン構造単位とビニルアルコール構造単位のみからなるEVOHや、EVOHの側鎖に2ーヒドロキシエトキシ基などの官能基を有する変性EVOHを挙げることができる。

また、エチレン含有量が異なるものを用いる場合、その構造単位は同じであっても異なっても良いが、そのエチレン含有量差は1モル%以上(さらには2モル%以上、特には2~20モル%)であることが好ましい。かかるエチレン含有量差が大きすぎると透明性が不良となる場合があり、好ましくない。

[0044] かくして得られたEVOH組成物のメルトフローレート(MFR)(210°C、荷重2160g)については特に限定はされないが、0.1~100g/10分(さらには0.5~50g/10分、特には1~30g/10分)が好ましく、該メルトフローレートが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となる傾向にあり、また該範囲よりも大きい場合には、外観性やガスバリア性が低下する傾向にあり好ましくない。

[0045] また、本発明に使用されるEVOHおよびその組成物は、このままで熔融成形等に供することができるが、本発明においては、かかるEVOHおよびその組成物に本発明の目的を阻害しない範囲において、飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪族アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪族アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、脂肪酸金属塩(例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500~10,000程度の低

分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等)などの滑剤、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、酸素吸収剤(例えば無機系酸素吸収剤として、還元鉄粉類、さらにこれに吸水性物質や電解質等を加えたもの、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等が、有機化合物系酸素吸収剤として、アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、ヒドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビス-サリチルアルデヒド-イミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルト-シッフ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミン-コバルト錯体等の含窒素化合物と遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等が、高分子系酸素吸収剤として、窒素含有樹脂と遷移金属との配位結合体(例:MXDナイロンとコバルトの組合せ)、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例:ポリプロピレンとコバルトの組合せ)、炭素-炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例:ポリブタジエンとコバルトの組合せ)、光酸化崩壊性樹脂(例:ポリケトン)、アントラキノン重合体(例:ポリビニルアントラキノン)等や、さらにこれらの配合物に光開始剤(ベンゾフェノン等)や過酸化補足剤(市販の酸化防止剤等)や消臭剤(活性炭等)を添加したものなど、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、充填材(例えば無機フィラー等)、他樹脂(例えばポリオレフィン、ポリアミド等)等を配合しても良い。

[0046] かくして本発明の多層フィルムに使用されるEVOH組成物が得られるわけであるが、多層フィルムを作成するにあたっては、他の熱可塑性樹脂と積層される。他の熱可塑性樹脂と積層するときの積層方法としては、例えば本発明のEVOH組成物のフィルム、シート等に他の熱可塑性樹脂を接着樹脂を介して溶融押出ラミネートする方法、逆に他の熱可塑性樹脂フィルム、シート等にEVOH組成物を接着樹脂を介して溶融押出ラミネートする方法、EVOH組成物と熱可塑性樹脂を接着樹脂を介する形で共押出する方法等が挙げられるが、多層フィルムの接着性が良好で、生産性が高い共押出する方法が好ましい。

[0047] かかる共押出法としては、具体的には、マルチマニーホールダイ法、フィードプロ

ック法、マルチスロットダイ法、ダイ外接着法等の公知の方法を採用することができる。ダイスの形状としてはTダイス、丸ダイス等を使用することができ、熔融押出時の熔融成形温度は、150～300℃が好ましい。

[0048] かかる熱可塑性樹脂としてはポリオレフィン系樹脂が有用で、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン(ブロックおよびランダム)共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4～20の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。特に多層フィルムの物性(特に強度)等の実用性の点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましく用いられる。

[0049] さらに、EVOH組成物のフィルムに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、かかる基材としては、前記の熱可塑性樹脂以外にも任意の基材(紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシートおよびその無機物蒸着物、織布、不織布、金属綿状、木質等)が使用可能である。

[0050] 多層フィルムの層構成は、該EVOH含有層をa(a1、a2、・・・)、熱可塑性樹脂含有層をb(b1、b2、・・・)とするとき、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等任意の組み合わせが可能であり、さらには、少なくとも該EVOH組成物と熱可塑性樹脂の混合物からなるリグラインド層をRとするとき、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能であり、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯(a)-鞘(b)型、芯(b)-鞘(a)型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。なお、上記の層構成において、EVOH含有層と熱可塑性樹脂含有層の層間には、接着性樹脂層が配され、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することもでき、bの樹脂の種類によって異なり一

概に言えないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(上述の広義のポリオレフィン系樹脂)に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン(ブロックおよびランダム)共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、熱可塑性樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001~3重量%が好ましく、さらに好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.03~0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、本発明のEVOH組成物や他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはb層の樹脂等をブレンドすることも可能である。

[0051] 多層フィルムの各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や包装形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は2~500 μm (さらには3~200 μm)、b層は10~5000 μm (さらには30~1000 μm)、接着性樹脂層は1~400 μm (さらには2~150 μm) 程度の範囲から選択される。

また、かくして得られた多層フィルムの屈曲試験後の酸素透過度は $10\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、さらには $5\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが好ましい。

[0052] また、熱可塑性樹脂含有層に従来知られているような酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等を含んでも良い。

[0053] また、かくして得られた多層フィルムは、その用途、目的に応じて延伸され、多層延伸フィルムとして用いられる。かかる(加熱)延伸処理とは、熱的に均一に加熱されたフィルム、シート状の積層体をチャック、プラグ、真空力、圧空力、ブローなどにより、チューブ、フィルム状に均一に成形する操作を意味し、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率(縦および/または横そ

れぞれ1.5～9倍程度)の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラや偏肉等の生じない、ガスバリア性に優れ、さらに耐ピンホール性に優れた多層延伸フィルムが得られる。

[0054] 延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が40℃未満では延伸性が不良となり、170℃を越えると安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0055] かくして延伸が終了した後、次いで熱固定を行う。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～180℃、好ましくは100～165℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

[0056] 延伸多層フィルムの各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や包装形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は1～300 μm (さらには2～150 μm)、b層は5～3000 μm (さらには15～500 μm)、接着性樹脂層は0.5～200 μm (さらには1～100 μm)程度の範囲から選択される。

また、得られた多層延伸フィルムの23℃、80%RHにおける酸素透過度は、7cc/m²・day・atm以下、さらには6cc/m²・day・atm以下、特には5cc/m²・day・atm以下であることが好ましい。

[0057] かくして得られた多層フィルムは良好なガスバリア性を有し、接着性、外観性、耐屈曲性(屈曲試験後のガスバリア性)に優れ、さらにかかる多層フィルムを延伸して得られる多層延伸フィルムは良好なガスバリア性と耐ピンホール性を有し、食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用である。

実施例

[0058] 以下に、実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。なお、以下「%」とあるのは、特にことわりのない限り、重量基準を意味する。

[0059] 重合例1

下記の方法によりEVOH組成物(A1)を得た。

冷却コイルを持つ1m³の重合缶に酢酸ビニルを500kg、メタノール35kg、アセチルパーオキシド500ppm(対酢酸ビニル)、クエン酸20ppm、および3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンを14kgを仕込み、系を窒素ガスで一旦置換した後、次いでエチレンで置換して、エチレン圧が45kg/cm²となるまで圧入して、攪拌した後、67℃まで昇温して、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンを15g/分で全量4.5kgを添加しながら重合し、重合率が50%になるまで6時間重合した。その後、重合反応を停止してエチレン含有量38モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

[0060] 該エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液を棚段塔(ケン化塔)の塔上部より10kg/時の速度で供給し、同時に該共重合体中の残存酢酸基に対して、0.012当量の水酸化ナトリウムを含むメタノール溶液を塔上部より供給した。一方、塔下部から15kg/時でメタノールを供給した。塔内温度は100~110℃、塔圧は3kg/cm²Gであった。仕込み開始後30分から、1, 2-グリコール結合を有する構造単位を有するEVOHのメタノール溶液(EVOH30%、メタノール70%)が取出された。かかるEVOHの酢酸ビニル成分のケン化度は99.5モル%であった。

[0061] 次いで、得られた該EVOHのメタノール溶液をメタノール/水溶液調整塔の塔上部から10kg/時で供給し、120℃のメタノール蒸気を4kg/時、水蒸気を2.5kg/時の速度で塔下部から仕込み、塔頂部よりメタノールを8kg/時で留出させると同時に、ケン化で用いた水酸化ナトリウム量に対して6当量の酢酸メチルを塔内温度95~110℃の塔中部から仕込んで塔底部からEVOHの水/アルコール溶液(樹脂濃度35%)を得た。

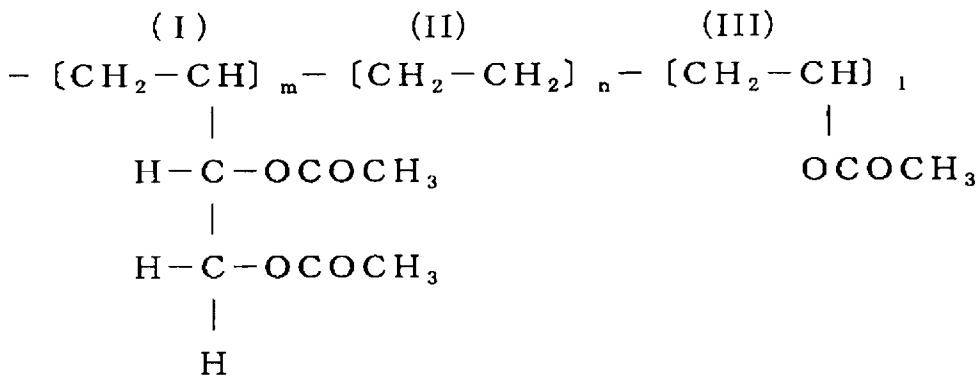
[0062] 得られたEVOHの水/アルコール溶液を、孔径4mmのノズルより、メタノール5%、水95%よりなる5℃に維持された凝固液槽にストランド状に押し出して、凝固終了後、ストランド状物をカッターで切断し、直径3.8mm、長さ4mmの含水率45%のEVOHの多孔性ペレットを得た。

該多孔性ペレット100部に対して水100部で洗浄した後、0.032%のホウ酸及び0.007%のリン酸二水素カルシウムを含有する混合液中に投入し、30℃で5時間攪拌した。さらにかかる多孔性ペレットを回分式通気箱型乾燥器にて、温度70℃、水分

含有率0.6%の窒素ガスを通過させて12時間乾燥を行って、含水率を30%とした後に、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、温度120℃、水分含有率0.5%の窒素ガスで12時間乾燥を行って目的とするEVOH組成物のペレットを得た。かかるペレットは、EVOH100重量部に対して、ホウ酸およびリン酸二水素カルシウムをそれぞれ0.015重量部(ホウ素換算)および0.005重量部(リン酸根換算)含有し、MFR(210℃、2160g)は4.0g/10分であった。

[0063] また、1,2-グリコール結合の導入量は、ケン化前のエチレン-酢酸ビニル共重合体を¹H-NMR(内部標準物質:テトラメチルシラン、溶媒:d6-DMSO)で測定して算出したところ、2.5モル%であった。なお、NMR測定には日本ブルカー社製「AVANCE DPX400」を用いた。

[0064] [化6]



[0065] [¹H-NMR](図1参照)

1. 0~1.8ppm:メチレンプロトン(図1の積分値a)
- 1.87~2.06ppm:メチルプロトン
- 3.95~4.3ppm:構造(I)のメチレン側のプロトン+未反応の3,4-ジアセトキシ-1-ブテンのプロトン(図1の積分値b)
- 4.6~5.1ppm:メチンプロトン+構造(I)のメチン側のプロトン(図1の積分値c)
- 5.2~5.9ppm:未反応の3,4-ジアセトキシ-1-ブテンのプロトン(図1の積分値d)

[0066] [算出法]

- 5.2~5.9ppmに4つのプロトンが存在するため、1つのプロトンの積分値はd/4

、積分値bはジオールとモノマーのプロトンが含まれた積分値であるため、ジオールの1つのプロトンの積分値(A)は、 $A=(b-d/2)/2$ 、積分値cは酢酸ビニル側とジオール側のプロトンが含まれた積分値であるため、酢酸ビニルの1つプロトンの積分値(B)は、 $B=1-(b-d/2)/2$ 、積分値aはエチレンとメチレンが含まれた積分値であるため、エチレンの1つのプロトンの積分値(C)は、 $C=(a-2\times A-2\times B)/4=(a-2)/4$ と計算し、構造単位(1)の導入量は、 $100\times\{A/(A+B+C)\}=100\times(2\times b-d)/(a+2)$ より算出した。

[0067] また、ケン化後のEVOHに関しても同様に¹H-NMR測定を行った結果を図2に示す。1.87~2.06ppmのメチルプロトンに相当するピークが大幅に減少していることから、共重合された3,4-ジアセトキシ-1-ブテンもケン化され、1,2-グリコール構造となっていることは明らかである。

[0068] 重合例2

下記の方法によりEVOH組成物(A2)を得た。

重合例1の3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの代わりに3,4-ジアセトキシ-1-ブテンと3-アセトキシ-4-オール-1-ブテンと1,4-ジアセトキシ-1-ブテンの70:20:10の混合物を用いた以外は同様に行い、1,2-グリコール結合を有する構造単位の導入量が2.0モル%、エチレン含有量38モル%、ホウ酸含有量0.015重量部(ホウ素換算)、リン酸二水素カルシウム0.005重量部(リン酸根換算)含有、MFRが3.7g/10分のEVOH組成物(A2)を得た。

[0069] 重合例3

下記の方法によりEVOH組成物(A3)を得た。

重合例1のメタノールの仕込量を20kgとし、ホウ酸を含有しない液で処理して、エチレン含有量38モル%、1,2-グリコール結合を有する構造単位の導入量が2.5モル%で、エチレン含有量38モル%、ホウ酸を含有せず、リン酸二水素カルシウム0.005重量部(リン酸根換算)含有、MFRが5.2g/10分のEVOH組成物(A3)を得た。

[0070] 別途、エチレン含有量38モル%、ケン化度99.5モル%、MFI=3.5g/分(210℃、2160g)、ホウ酸の含有量(ホウ素換算)0.015重量部、リン酸二水素カルシウム

の含有量0.005重量部(リン酸根換算)の構造単位(1)を含有しないEVOH組成物(A4)を用意した。

[0071] [多層フィルム]

実施例1

上記で得られたEVOH組成物(A1)をフィードブロック3種5層の多層Tダイを備えた多層押出装置に供給して、低密度ポリエチレン(日本ポリエチレン製『ノバテックLD LF441MD』)層/接着樹脂(三菱化学製『モディックAP L504』)層/EVOH組成物(A1)層/接着樹脂層(同左)/ポリエチレン層(同左)の層構成(厚み40/5/10/5/40 μ m)の多層フィルムを製膜速度20m/分(低速)、50m/分(高速)の条件で製膜した。

[0072] 得られた多層フィルムに関して、高速製膜時の接着性、外観性、透明性、耐ピンホール性について以下の要領で評価した。

(接着性)

20m/分の製膜速度で成形した時のEVOH層と接着樹脂層との接着力をX(g/15mm)、50m/分の製膜速度で成形した時のEVOH層と接着樹脂層との接着力をY(g/15mm)として、以下の基準で判定した。

○… Y/X > 0.4

△… Y/X = 0.2~0.4

×… Y/X < 0.2

[0073] (外観性)

製膜速度50m/分で得られた多層フィルムを目視評価により以下の基準で判定を行った。

○…フィルム中にスジがほとんど認められず、写像性が良好。

×…フィルム中に深いスジが認められ、写像性が悪い。

[0074] (透明性)

製膜速度50m/分で得られた多層フィルムをヘイズメーターでヘイズを測定し、以下の基準で判定を行った。

○…ヘイズ値が3未満

△・・・ヘイズ値が3~10

×・・・ヘイズ値が10超

[0075] (屈曲試験後の酸素透過度)

製膜速度50m/分で得られた多層フィルムをゲルボフレックステスター(理学工業社製)を用いて、23℃、50%RHの雰囲気中で、440°捻り(3.5インチ)+直進(2.5インチ)の繰り返し往復運動を、500回行った後、酸素透過度測定装置(MOCON社製「OXTRAN2/21」)を用いて、23℃、80%RHの条件下で該多層フィルムの酸素透過度(cc/m²・day・atm)を測定した。

[0076] 実施例2

実施例1において、EVOH組成物(A1)の代わりにEVOH組成物(A2)を使用した以外は同様に多層フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0077] 実施例3

実施例1において、EVOH組成物(A1)の代わりにEVOH組成物(A3)を使用した以外は同様に多層フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0078] 比較例1

実施例1において、EVOH組成物(A1)に変えて、EVOH組成物(A4)を用いた以外は同様に多層フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0079] 実施例及び比較例の評価結果を表1にまとめて示す。

[0080] (表1)

	接着性	外観性	透明性	屈曲試験後の酸素透過度
実施例1	○	○	○	5.0
実施例2	○	○	○	6.2
実施例3	○	○	○	5.8
比較例1	×	×	△	12.3

注)酸素透過度の単位は、cc/m²・day・atm

[0081] [多層延伸フィルム]

実施例4

上記で得られたEVOH組成物(A1)をフィードブロック3種5層の多層Tダイを備え

た多層押出装置に供給して、ポリプロピレン(日本ポリプロ社製『ノバテックPP FL6 H』)層/接着樹脂(三菱化学社製『モディックAP P604V』)層/EVOH組成物(A1)層/接着樹脂層(同左)/ポリプロピレン層(同左)の層構成(厚み160/50/80/50/160 μ m)の多層フィルムを得て、150°Cで1分間予熱し、同じ温度で100mm/secの延伸速度で、縦方向に4倍、横方向に6.5倍の順(延伸倍率:26倍)で逐次二軸延伸を行い、延伸の後、155°Cで3分間の熱処理を行って、本発明の多層延伸フィルムを得た。多層延伸フィルムを作成する際の延伸性、得られた多層フィルムのガスバリア性、耐ピンホール性を以下の要領で評価した。

[0082] (延伸性)

得られた積層体を目視観察して、その外観性を以下のとおり評価した。

○・・・延伸ムラ、偏肉が認められず、外観良好である。

△・・・延伸ムラ、偏肉が若干認められるものの、使用可能。

×・・・延伸時に破断し、延伸フィルムを得る事ができない。

[0083] (ガスバリア性)

延伸後の多層フィルムの酸素透過度についてMOCON社製「OXTRAN2/21」を用いて23°C、80%RHの条件下で測定した。

また、多層延伸フィルムをゲルボフレックステスター(理学工業社製)を用いて、23°C、50%RHの雰囲気中で、440°捻り(3.5インチ)+直進(2.5インチ)の繰り返し往復運動を、500回行うことにより屈曲試験を行った後、酸素透過度測定装置(MOCON社製「OXTRAN2/21」)を用いて、23°C、80%RHの条件下で該多層延伸フィルムの酸素透過度(cc/m²·day·atm)を測定し、屈曲を与える前の酸素透過度との比較で評価した。

[0084] 実施例5

実施例4において、EVOH組成物(A1)の代わりにEVOH組成物(A2)を使用した以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0085] 実施例6

実施例4において、EVOH組成物(A1)の代わりにEVOH組成物(A3)を使用した以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0086] 比較例2

実施例1において、EVOH組成物(A1)に変えて、EVOH組成物(B1)を用いた
 以外は同様にして多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0087] 比較例3

実施例1において、EVOH組成物(A1)に変えて、EVOH組成物(B2)を用いた
 以外は同様にして多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0088] 比較例4

実施例1において、EVOH組成物(A2)に変えて、EVOH組成物(B3)を用いた
 以外は同様にして多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

[0089] 実施例及び比較例の評価結果を表2にまとめて示す。

[0090] (表2)

<u>ガスバリア性</u>			
	<u>延伸性</u>	<u>未処理品</u>	<u>屈曲試験後</u>
実施例4	○	5.1	1.0倍(5.1)
実施例5	○	4.8	1.1倍(5.3)
実施例6	○	4.6	1.0倍(4.6)
比較例2	×	—	—
比較例3	×	—	—
比較例4	○	7.5	2.5倍(18.8)

注)ガスバリア性の単位は、cc/m²・day・atm

—は延伸フィルムが得られなかった為、測定不可

[0091] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年9月28日出願の日本特許出願(特願2004-282133、特願2004-282139)、2005年9月28日出願の日本特許出願(特願2005-281241、特願2005-281914)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

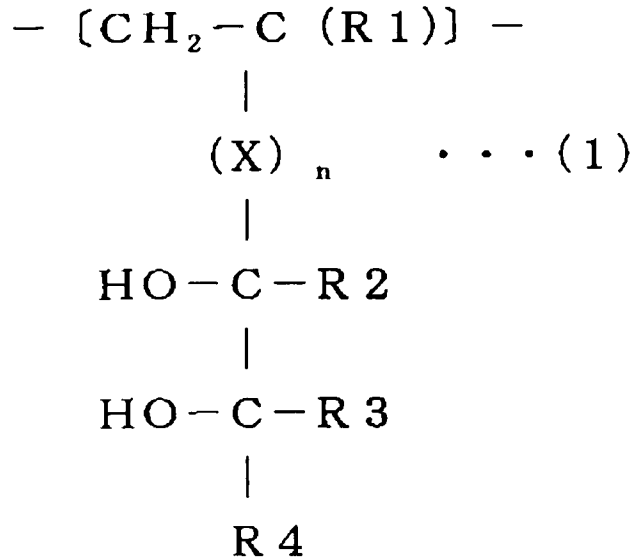
産業上の利用可能性

[0092] 本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムは、側鎖に1, 2-グリコール結合を有する構造単位(1)を含有するEVOHの層を有しており、高速製膜時でも接着性、外観性、透明性、耐ピンホール性に優れており、食品や医療品、工業薬品、薬品、農薬、電子部品、機械部品等の包装材料として有用である。

請求の範囲

- [1] 下記の構造単位(1)を含有するエチレン-ビニルアルコール共重合体含有層の片面または両面に熱可塑性樹脂含有層を積層してなることを特徴とする多層フィルム。

[化1]



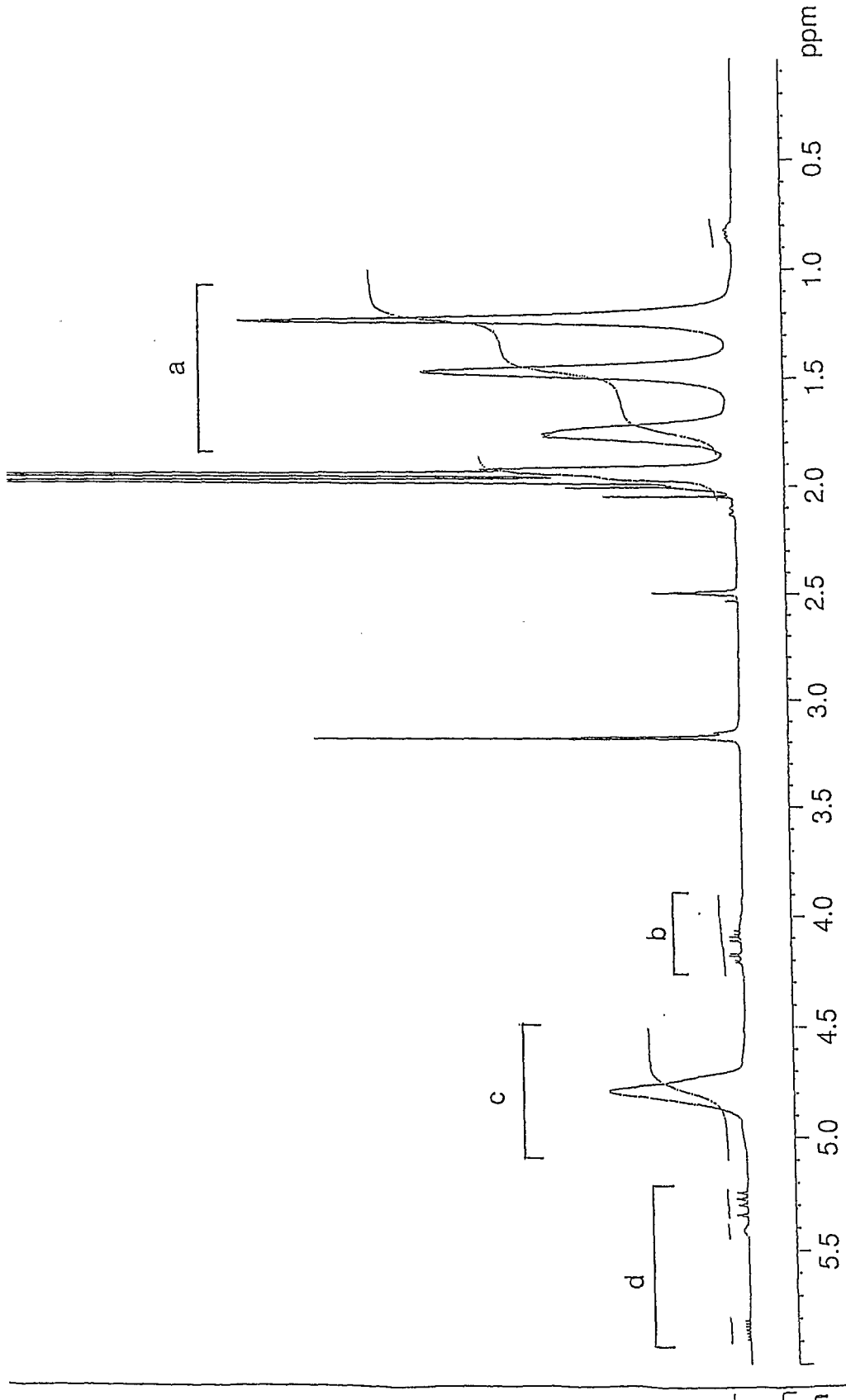
(ここで、Xは結合鎖であってエーテル結合を除く任意の結合鎖で、R1~R4はそれぞれ独立して任意の置換基であり、nは0または1を表す。)

- [2] 熱可塑性樹脂含有層中の熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂であり、かつ接着樹脂層を介してエチレン-ビニルアルコール共重合体含有層と積層されてなることを特徴とする請求項1記載の多層フィルム。
- [3] 熱可塑性樹脂含有層中の熱可塑性樹脂がポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2記載の多層フィルム。
- [4] 構造単位(1)のR1~R4がそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~8の炭化水素基、炭素数3~8の環状炭化水素基又は芳香族炭化水素基のいずれかであることを特徴とする請求項1~3いずれか記載の多層フィルム。
- [5] 構造単位(1)のR1~R4がいずれも水素原子であることを特徴とする請求項1~4いずれか記載の多層フィルム。
- [6] 構造単位(1)のXが炭素数6以下のアルキレン基であることを特徴とする請求項1~5

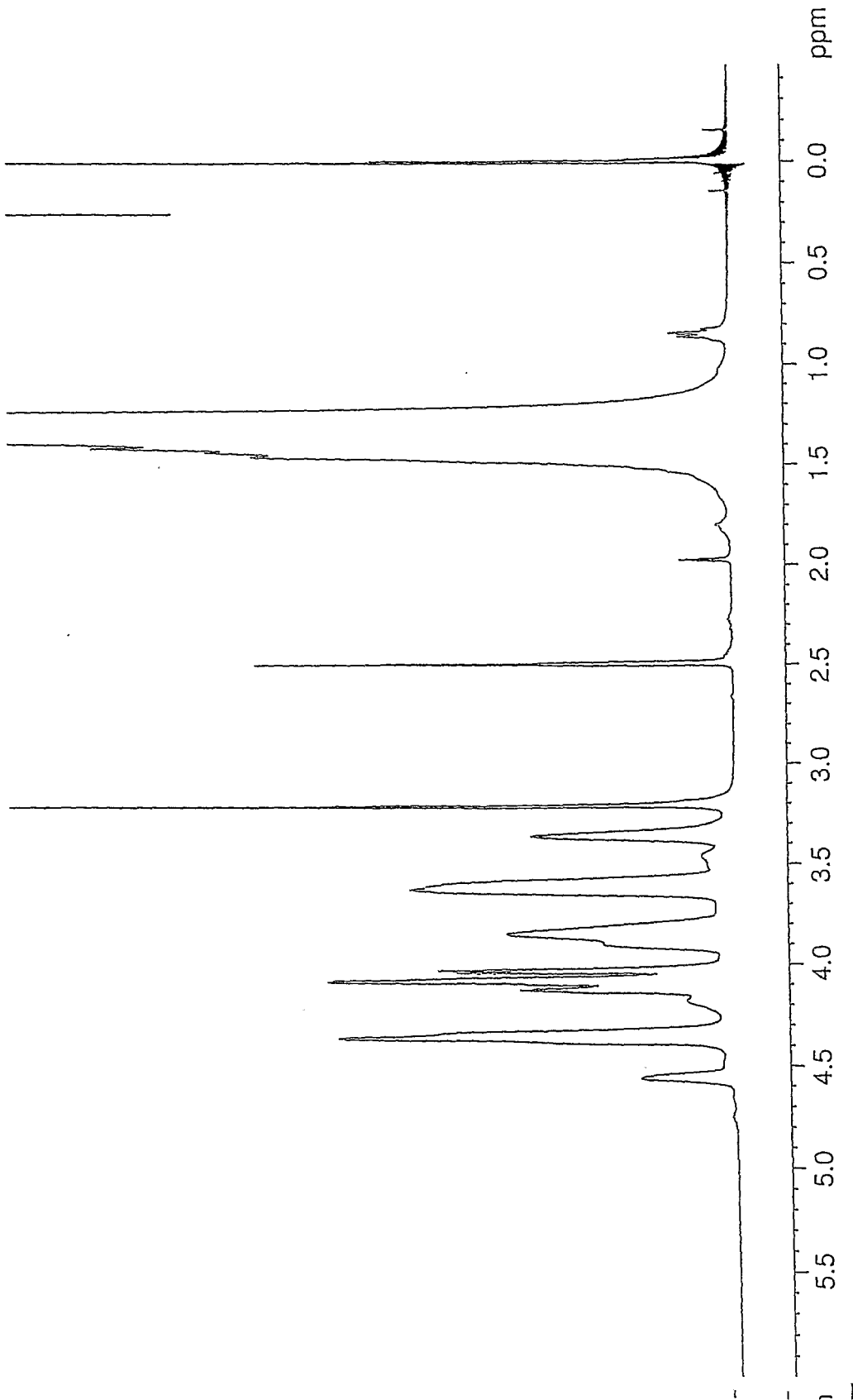
いずれか記載の多層フィルム。

- [7] 構造単位(1)のnが0であることを特徴とする請求項1~5いずれか記載の多層フィルム。
- [8] 構造単位(1)が共重合によりエチレン-ビニルアルコール共重合体の分子鎖中に導入されたものであることを特徴とする請求項1~7いずれか記載の多層フィルム。
- [9] エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量が10~60モル%であることを特徴とする請求項1~8いずれか記載の多層フィルム。
- [10] エチレン-ビニルアルコール共重合体の分子鎖中に構造単位(1)を0.1~30モル%含有することを特徴とする請求項1~9いずれか記載の多層フィルム。
- [11] エチレン-ビニルアルコール共重合体が3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンの共重合体をケン化して得られたものであることを特徴とする請求項1~10いずれか記載の多層フィルム。
- [12] エチレン-ビニルアルコール共重合体が3,4-ジアセトキシ-1-ブテン、ビニルエステル系モノマーおよびエチレンの共重合体をケン化して得られたものであることを特徴とする請求項1~11いずれか記載の多層フィルム。
- [13] エチレン-ビニルアルコール共重合体中にエチレン-ビニルアルコール共重合体100重量部に対してホウ素化合物をホウ素換算で0.001~1重量部含有することを特徴とする請求項1~12いずれか記載の多層フィルム。
- [14] 構造単位(1)を含有するエチレン-ビニルアルコール共重合体含有層の厚さが2~500 μ mであることを特徴とする請求項1~13いずれか記載の多層フィルム。
- [15] 屈曲試験後の23 $^{\circ}$ C、80%RHにおける酸素透過度が10cc/m²·day·atm以下であることを特徴とする請求項1~14いずれか記載の多層フィルム。
- [16] 請求項1~15いずれか記載の多層フィルムを延伸してなる多層延伸フィルムであることを特徴とする多層フィルム。
- [17] 23 $^{\circ}$ C、80%RHにおける酸素透過度が7cc/m²·day·atm以下であることを特徴とする請求項16記載の多層フィルム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/28 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/28, C08F216/06, C08L29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-359965 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims; Par. Nos. [0022] to [0023], [0033] to [0037] (Family: none)	1-17
X	JP 2006-96816 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 13 April, 2006 (13.04.06), Claims; Par. Nos. [0042] to [0047] (Family: none)	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2006 (24.07.06)

Date of mailing of the international search report
01 August, 2006 (01.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-96815 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 13 April, 2006 (13.04.06), Claims; Par. Nos. [0043] to [0048] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/28, C08F216/06, C08L29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

W P I L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2 0 0 4 - 3 5 9 9 6 5 A (日本合成化学工業株式会社)、2004. 12. 24、 特許請求の範囲、0022-0023、0033-0037 (ファミリーなし)	1-17
X	J P 2 0 0 6 - 9 6 8 1 6 A (日本合成化学工業株式会社)、2006. 04. 13、 特許請求の範囲、0042-0047 (ファミリーなし)	1-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 07. 2006

国際調査報告の発送日

01. 08. 2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-96815 A (日本合成化学工業株式会社)、2006.04.13、 特許請求の範囲、0043-0048 (ファミリーなし)	1-17