

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6973084号  
(P6973084)

(45) 発行日 令和3年11月24日(2021.11.24)

(24) 登録日 令和3年11月8日(2021.11.8)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO8J</b> 3/12	<b>(2006.01)</b>	CO8J	3/12	CEXZ
<b>CO8F</b> 216/06	<b>(2006.01)</b>	CO8F	216/06	
<b>CO8L</b> 29/04	<b>(2006.01)</b>	CO8L	29/04	S
<b>B32B</b> 27/28	<b>(2006.01)</b>	B32B	27/28	IO2

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-562386 (P2017-562386)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成29年11月29日(2017.11.29)		三菱ケミカル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/042812		東京都千代田区丸の内1-1-1
(87) 国際公開番号	W02018/116766	(74) 代理人	100079382
(87) 国際公開日	平成30年6月28日(2018.6.28)		弁理士 西藤 征彦
審査請求日	令和2年8月3日(2020.8.3)	(74) 代理人	100123928
(31) 優先権主張番号	特願2016-246508 (P2016-246508)		弁理士 井▲崎▼ 愛佳
(32) 優先日	平成28年12月20日(2016.12.20)	(74) 代理人	100136308
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 西藤 優子
(31) 優先権主張番号	特願2017-45642 (P2017-45642)	(72) 発明者	井上 耕太
(32) 優先日	平成29年3月10日(2017.3.10)		大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	橋本 穂果
			大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-ビニルアルコール系共重合体ペレット、樹脂組成物および多層構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水と、エチレン-ビニルアルコール系共重合体とを含有するペレットであって、上記エチレン-ビニルアルコール系共重合体の末端構造における、カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)に対するラクトン環含有割合(Y/Z)が60モル%以上であり、かつ上記ペレットの含水率が0.5重量%以下であることを特徴とするエチレン-ビニルアルコール系共重合体ペレット。

【請求項2】

上記カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)が、エチレン-ビニルアルコール系共重合体のモノマーユニットの合計量に対して0.01~0.3モル%であることを特徴とする請求項1記載のエチレン-ビニルアルコール系共重合体ペレット。

【請求項3】

上記ラクトン環の含有量(Y)が、エチレン-ビニルアルコール系共重合体のモノマーユニットの合計量に対して0.01~0.3モル%であることを特徴とする請求項1または2記載のエチレン-ビニルアルコール系共重合体ペレット。

【請求項4】

上記カルボン酸類の含有量(X)が、エチレン-ビニルアルコール系共重合体のモノマーユニットの合計量に対して0.01~0.3モル%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載のエチレン-ビニルアルコール系共重合体ペレット。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のエチレン - ビニルアルコール系共重合体ペレットに由来する樹脂成分を含有することを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のエチレン - ビニルアルコール系共重合体ペレットもしくは請求項 5 記載の樹脂組成物に由来する樹脂成分を含有する層を少なくとも 1 層有することを特徴とする多層構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体ペレットに関し、さらに詳しくは、ガスバリア性はもとより、高温での熱安定性に優れたエチレン - ビニルアルコール系共重合体ペレット、ならびにそれを用いた樹脂組成物、多層構造体に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレン - ビニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH」と略記することがある）、とりわけ、エチレン - 酢酸ビニル系共重合体ケン化物は、ガスバリア性、機械的強度等の諸性質に優れていることから、フィルム、シート、容器、繊維等の各種用途に多用されている。

なお、該ケン化物は、エチレンと酢酸ビニルを共重合し、未反応の酢酸ビニルを除去した後、得られたエチレン - 酢酸ビニル共重合体をケン化することによって製造される。

## 【0003】

かかる EVOH を用いて、各種の成形品を製造するためには、押出成形、射出成形のような熔融成形が行われるが、EVOH を熔融成形する際には、通常成形温度が 200 以上という高温となるため、熱劣化が生じやすく、フィッシュアイやゲル状塊（ブツ）が生じる等、成形品の品質を低下させることがあった。

## 【0004】

このような高温での熱劣化を改善する方法として、例えば、EVOH 中のエチレン単位、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位の合計に対する、EVOH の重合体末端におけるカルボン酸類単位とラクトン環単位の合計の比率が 0.12 モル% 以下である EVOH が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】国際公開 WO 2004 / 092234 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、上記特許文献 1 の開示技術では、熱劣化に対してある程度の改善効果はあるものの、その評価方法が 50 時間後のフィルムをサンプリングし、フィルム中のゲル状塊（ブツ）を肉眼で確認する程度のものであり、近年の技術の高度化に伴って、さらなる改善が求められている。例えば、高温においても熱分解抑制に優れ、高温で加工しても異臭や着色のない EVOH が求められている。

## 【0007】

そこで、本発明では、このような要求に応えるために、高温においても熱分解抑制に優れる等の熱安定性に優れ、高温で加工しても異臭や着色のない EVOH ペレットと、この EVOH ペレットを用いた樹脂組成物および多層構造体を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者等は上記事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、EVOH の末端構造において、カ

10

20

30

40

50

ルボン酸類よりもラクトン環をより多く含有させたEVOHペレットにおいて、そのEVOHペレットの含水率をごく低い割合に抑えることにより、非常に熱安定性に優れ、高温で加工した場合であっても異臭や着色のない原材料となるEVOHペレットが得られることを見出した。

【0009】

上記のことから、本発明は、水と、EVOHとを含有するペレットであって、上記EVOHの末端構造における、カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)に対するラクトン環含有割合(Y/Z)が60モル%以上であり、かつ上記ペレットの含水率が0.5重量%以下であるEVOHペレットを第1の要旨とする。

【0010】

また、本発明は、上記EVOHペレットに由来する樹脂成分を含有する樹脂組成物を第2の要旨とする。さらに、上記EVOHペレットもしくは上記樹脂組成物に由来する樹脂成分を含有する層を少なくとも1層有する多層構造体を第3の要旨とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明のEVOHペレットは、上記EVOHの末端構造において、カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)に対するラクトン環含有割合(Y/Z)が60モル%以上であり、しかも、上記ペレットの含水率が0.5重量%以下である。この構成によれば、EVOHが高温においても熱安定性に優れたものとなり、このEVOHペレットを高温で加工しても、異臭や着色が生じることがない。

【0012】

また、上記カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)が、EVOHのモノマーユニットの合計量に対して0.01~0.3モル%であると、熱安定性に一層優れるようになる。

【0013】

さらに、上記ラクトン環の含有量(Y)が、EVOHのモノマーユニットの合計量に対して0.01~0.3モル%であると、熱安定性に一層優れるようになる。

【0014】

そして、上記カルボン酸類の含有量(X)が、EVOHのモノマーユニットの合計量に対して0.01~0.3モル%であると、熱安定性に一層優れるようになる。

【0015】

そして、本発明の樹脂組成物は、熱安定性に優れた本発明のEVOHペレットに由来する樹脂成分を含有するものであるため、熱安定性に優れており、この樹脂組成物を用いて高温で加工した場合、異臭や着色のない高品質の成形品を提供することができる。

【0016】

また、本発明の多層構造体は、熱安定性に優れた本発明のEVOHペレットもしくは本発明の樹脂組成物に由来する樹脂成分を含有する層を少なくとも1層有するものであるため、熱安定性に優れ、その品質が熱に左右されにくいという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、典型的なEVOHのDMSO-D6溶媒での<sup>1</sup>H-NMR測定チャート図である。

【図2】図2は、典型的なEVOHの重水/エタノール-D6溶媒での<sup>1</sup>H-NMR測定チャート図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

つぎに、本発明の実施形態について詳しく説明する。ただし、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0019】

本発明のEVOHペレットは、EVOHの末端構造における、カルボン酸類の含有量(X)

10

20

30

40

50

X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)に対するラクトン環含有割合(Y/Z)が60モル%以上であることを第1の特徴とする。そして、上記ペレットが水を含有するものであり、ペレットに対する含水率が0.5重量%以下であることを第2の特徴とする。

#### 【0020】

すなわち、上記ラクトン環は、カルボン酸類と比較して化学的に安定なため、末端ラクトン環の多いEVOHペレットは、加熱時に生起する分解反応が進行しにくくなり、高温での熱安定性に優れると推測される。一方、水分子は、ラクトン環の加水分解を促進する作用を有する。しかも水分子自体が熱伝導体として働く。これらのことから、EVOHペレットにおける含水率が高いと、せっかくラクトン環をカルボン酸類よりも多く含有させても、高温での熱安定性が思うほど得られないことが判明した。そこで、本発明のEVOHペレットでは、ペレットの含水率をごく低い割合に限定することにより、ラクトン環の分解反応を抑制し、ラクトン環による高温での熱安定性が、十分に発揮されるようにしたものである。

10

#### 【0021】

まず、本発明のEVOHペレットに用いられるEVOHは、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合させた後にケン化させることにより得られる樹脂であり、一般的にエチレン-ビニルアルコール系共重合体やエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物と称される非水溶性の熱可塑性樹脂である。重合法も公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合を用いることができるが、一般的にはメタノールやエタノール等の低級アルコール、好ましくはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。得られたエチレン-ビニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行ない得る。

20

すなわち、上記EVOHは、エチレン構造単位とビニルアルコール構造単位を主とし、必要に応じてケン化されずに残存した若干量のビニルエステル構造単位を通常含むものである。

#### 【0022】

上記ビニルエステル系モノマーとしては、市場からの入手のしやすさや製造時の不純物の処理効率がよい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。その他、例えば、ギ酸ビニル、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、パーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等があげられ、通常炭素数3~20、好ましくは炭素数4~10、特に好ましくは炭素数4~7の脂肪族ビニルエステルである。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

30

#### 【0023】

上記EVOHにおけるエチレン構造単位の含有量は、ISO14663に基づいて測定した値であり、通常20~60モル%、好ましくは25~50モル%、特に好ましくは25~35モル%である。かかる含有量が少なすぎると、ガスバリア性用途の場合、高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に多すぎると、ガスバリア性が低下する傾向がある。

40

#### 【0024】

上記EVOHにおけるビニルエステル成分のケン化度は、JIS K6726(ただし、EVOHは水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶液として用いる)に基づいて測定した値であり、通常90~100モル%、好ましくは95~100モル%、特に好ましくは99~100モル%である。かかるケン化度が低すぎるとガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

#### 【0025】

また、上記EVOHのメルトフローレート(MFR)(210、荷重2160g)は、通常0.5~100g/10分であり、好ましくは1~50g/10分、特に好ましく

50

は2～35g/10分である。かかるMFRが大きすぎると、成膜性が不安定となる傾向があり、小さすぎると、粘度が高くなり過ぎて溶融押出が困難となる傾向がある。

【0026】

また、上記EVOHは、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば10モル%以下）で、以下に示すコモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい。

【0027】

上記コモノマーは、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類や、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、3,4-ジヒドロキシ-1-ブテン、5-ヘキセン-1,2-ジオール等の水酸基含有-オレフィン類や、そのエステル化物である、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン（特に、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン等）、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、2-アセトキシ-1-アリルオキシ-3-ヒドロキシプロパン、3-アセトキシ-1-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル等、アシル化物等の誘導体、2-メチレンプロパン-1,3-ジオール、3-メチレンペンタン-1,5-ジオール等のヒドロキシアルキルビニリデン類；1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等のビニリデンジアセテート類、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、メタアクリルアミド、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化合物類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類、アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類、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等のコモノマーがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0028】

さらに、本発明のEVOHとして、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたEVOHを用いることもできる。

【0029】

特に、水酸基含有-オレフィン類を共重合したEVOHは、二次成形性が良好になる点で好ましく、なかでも側鎖に1級水酸基を有するEVOH、特に、1,2-ジオール構造を側鎖に有するEVOHが好ましい。

【0030】

上記1,2-ジオール構造を側鎖に有するEVOHは、側鎖に1,2-ジオール構造単位を含むものであり、最も好ましい構造として、下記構造式(1)で示される構造単位を含むEVOHである。

【0031】

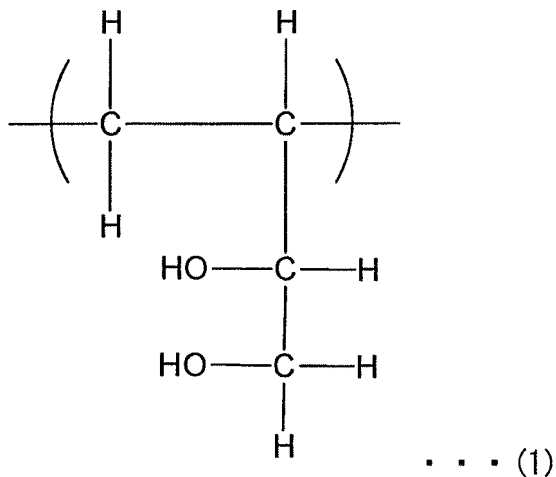
10

20

30

40

## 【化 1】



10

## 【0032】

特に、1, 2 - ジオール構造単位を含有する場合、その含有量は通常0.1 ~ 20モル%、さらには0.5 ~ 15モル%、特に1 ~ 10モル%のものが好ましい。

20

## 【0033】

ここで、一般的なEVOHは、通常、その末端構造がラクトン環となっているものや、カルボン酸類となっているものが存在する。本発明のEVOHペレットに用いられるEVOHは、すでに述べたとおり、その末端構造における、カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)に対するラクトン環含有割合(Y/Z)が60モル%以上であることが第1の特徴である。

## 【0034】

すなわち、本発明では、EVOHの末端構造における、ラクトン環をカルボン酸類よりも多く含有させることにより、高温での熱安定性に優れ、高温で加工した場合であっても異臭や着色のないEVOHを得ることができるのである。

30

## 【0035】

本発明において、上記ラクトン環含有割合(Y/Z)は、高温での熱安定性の点から60モル%以上であり、60 ~ 90モル%であることがより好ましい。そして、特に62 ~ 80モル%、殊には63 ~ 70モル%であることが好ましい。かかる含有割合(Y/Z)が小さすぎると熱安定性が低下することとなる。なお、含有割合が大きすぎる場合には、多層構造体としたときの接着性樹脂層との接着性が低下する傾向がある。

## 【0036】

また、本発明において、熱安定性の点から、EVOHの末端構造におけるカルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)がEVOHのモノマーユニットの合計量に対して0.01 ~ 0.3モル%であることが好ましく、特に0.03 ~ 0.28モル%、さらには0.05 ~ 0.25モル%、殊には0.1 ~ 0.24モル%、とりわけ0.17 ~ 0.23モル%が好ましい。かかる含有量が少なすぎると、多層構造体としたときの接着性樹脂層との接着性が低下する傾向があり、多すぎると熱安定性が低下する傾向がある。

40

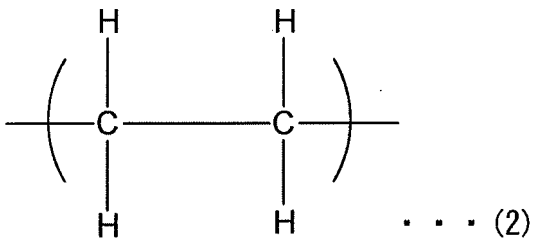
## 【0037】

ここで、モノマーユニットとは、下記化学式(2)のエチレンユニット、下記化学式(3)のビニルアルコールユニット、下記化学式(4)の酢酸ビニルユニット、その他の共重合されたモノマーユニットを指し、合計量とは、各々のユニットのモル数の合計量を指す。

## 【0038】

50

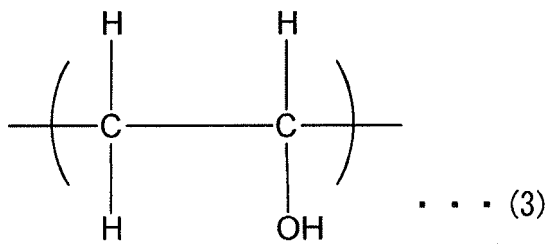
【化2】



10

【0039】

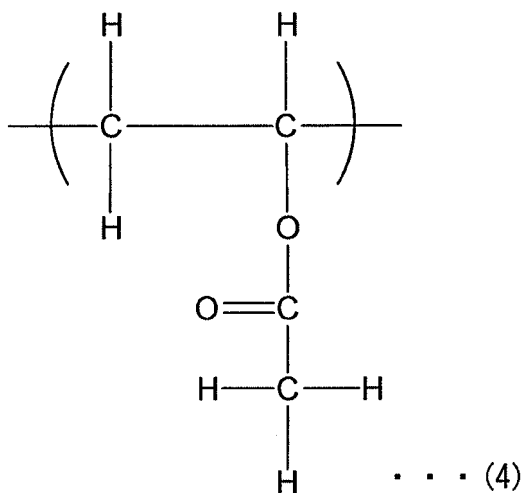
【化3】



20

【0040】

【化4】



30

40

【0041】

かかるEVOHのモノマーユニットの合計量に対するカルボン酸類の含有量(X)は、0.01~0.3モル%であることが熱安定性の点で好ましく、特には0.02~0.25モル%、さらには0.03~0.2モル%、殊には0.05~0.1モル%、さらには0.05~0.08モル%が好ましい。かかる含有量が少なすぎると、多層構造体としたときの接着性樹脂層との接着性が低下する傾向があり、多すぎると熱安定性が低下する傾

50

向がある。

【0042】

また、かかるEVOHのモノマーユニットの合計量に対するラクトン環の含有量(Y)は、0.01~0.3モル%であることが熱安定性の点で好ましく、特に0.02~0.25モル%、さらには0.03~0.2モル%、殊には0.05~0.15モル%が好ましい。かかる含有量が少なすぎると、多層構造体としたときの接着性樹脂層との接着性が低下する傾向があり、多すぎると熱安定性が低下する傾向がある。

【0043】

なお、上記カルボン酸類の含有量(X)、ラクトン環の含有量(Y)、ラクトン環含有割合(Y/Z)は、NMR測定により測定される。上記カルボン酸類にはカルボン酸、カルボン酸塩が含まれ、カルボン酸類の含有量(X)はそれらを合計した含有量として測定される。

10

上記NMR測定は、例えば下記のようにして行われる。なお、本発明において、ppmは全て重量基準である。

<測定条件>

装置名：(AVANCE III Bruker社製)

観測周波数：400MHz

溶媒：重水/エタノール-D6 [重水(35)/エタノール-D6(65)、重量比]、DMSO(ジメチルスルホキシド)-D6

ポリマー濃度：5重量%

20

測定温度：重水/エタノール-D6 70、DMSO-D6 50

積算回数：16回

パルス繰り返し時間：4秒

サンプル回転速度：20Hz

添加剤：トリフルオロ酢酸

【0044】

<解析方法>

(1-1)末端メチル量の測定

末端メチル量は<sup>1</sup>H-NMR測定(DMSO-D6、50で測定)を用いて算出する。すなわち、図1のチャート図に示すように、0.7~0.95ppmの末端メチルの積分値(I<sub>Me-1</sub>)、0.95~1.85ppmの末端基以外のメチレン(エチレンユニット、ビニルアルコールユニット、酢酸ビニルユニットのメチレンの合計)の積分値(I<sub>CH2</sub>)、1.9~2ppmの酢酸ビニルユニット中の末端メチルの積分値(I<sub>OAc</sub>)、3.1~4.3ppmのビニルアルコールユニット中のメチンの積分値(I<sub>CH</sub>)を用いて、下記の(式1)により末端メチル量を算出する。

30

【0045】

(式1)

末端メチル量(モル%)

$$= (I_{Me-1} / 3) / [ (I_{Me-1} / 3) + (I_{OAc} / 3) + I_{CH} + \{ I_{CH2} - 2 \times I_{CH} - 2 \times (I_{OAc} / 3) - 2 \times (I_{Me-1} / 3) \} / 4 ]$$

40

【0046】

(1-2)カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の測定

重合体末端のカルボン酸類およびラクトン環の含有量は、(1-1)で得られた末端メチル量(モル%)をもとに、<sup>1</sup>H-NMR測定(重水/エタノール-D6溶媒、70で測定)を用いて算出する。すなわち、図2のチャート図に示すように、0.7~1ppmの末端メチルの積分値(I<sub>Me-2</sub>)、2.15~2.32ppmのピークの積分値(I<sub>X</sub>)、2.5~2.7ppmのピークの積分値(I<sub>Y</sub>)を用いて、下記の(式2)、(式3)によりカルボン酸類の含有量(X)(モル%)およびラクトン環の含有量(Y)(モル%)をそれぞれ算出する。

【0047】

50

(式2)

カルボン酸類の含有量 (X) (モル%)  
 = 末端メチル量 (モル%) × (I<sub>X</sub> / 2) / (I<sub>Me-2</sub> / 3)

【0048】

(式3)

ラクトン環の含有量 (Y) (モル%)  
 = 末端メチル量 (モル%) × (I<sub>Y</sub> / 2) / (I<sub>Me-2</sub> / 3)

【0049】

(1-3) 末端構造における、カルボン酸類の含有量 (X) とラクトン環の含有量 (Y) の合計量 (Z) に対するラクトン環含有割合 (Y / Z) の算出

10

上記で得られたカルボン酸類の含有量 (X) とラクトン環の含有量 (Y) から下記(式4)によりラクトン環含有割合 (Y / Z) を算出する。

【0050】

(式4)

カルボン酸類の含有量 (X) とラクトン環の含有量 (Y) の合計量 (Z) に対するラクトン環含有割合 (Y / Z) (モル%)  
 = { Y / (X + Y) } × 100

【0051】

本発明において、EVOHの末端構造における、カルボン酸類の含有量 (X) とラクトン環の含有量 (Y) の合計量 (Z) に対するラクトン環含有割合 (Y / Z) を、60モル%以上にするには、例えば、エチレン - ビニルエステル系共重合体をケン化してEVOH中間体を得るケン化工程 [I]、前記EVOH中間体を化学処理液で化学処理する化学処理工程 [II]、前記化学処理EVOH中間体を乾燥する乾燥工程 [III] を含むEVOHの製造方法において、(1) 乾燥工程 [III] の乾燥温度を高くする方法、(2) 乾燥工程 [III] の乾燥時間を長くする方法、(3) 前記化学処理工程 [II] において、化学処理液中のカルボン酸濃度を高くする方法等があげられる。これら方法(1) ~ (3) は単独で採用してもよいし、適宜組み合わせてもよい。

20

【0052】

特には、上記(3)の方法において、エチレン - ビニルエステル系共重合体をケン化してEVOH中間体を得るケン化工程 [I]、前記EVOH中間体を化学処理液で化学処理する化学処理工程 [II]、前記化学処理EVOH中間体を乾燥する乾燥工程 [III] を含み、さらに、前記化学処理工程 [II] において、化学処理液中のカルボン酸濃度を後述のように高くすることが好ましく、具体的には、化学処理液に用いる化学処理剤としてカルボン酸およびカルボン酸金属塩を併用し、かつ化学処理液中の前記カルボン酸濃度を高くするとともに、前記カルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対する前記カルボン酸濃度の重量比率 (カルボン酸濃度 / 金属イオン濃度) を3.7以上とする方法が高温時の熱安定性の点で好ましい。

30

【0053】

以下、本発明に用いられるEVOHを得る工程を詳細に説明する。

【0054】

まず、上記ケン化工程 [I] は、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合させてなるエチレン - ビニルエステル系共重合体を、通常の公知の方法によりケン化する工程である。

40

なお、上記ケン化されたエチレン - ビニルエステル系共重合体 (EVOH中間体) は、その段階で、ペレットに成形して、以下の化学処理工程 [II] および乾燥工程 [III] に供することができる。

【0055】

上記EVOH中間体をペレット化する方法としては、従来公知の方法を採用でき、例えば、熔融状態のEVOH中間体を吐出口から押し出し、熔融状態でカットした後、冷却固化してペレットを作製するホットカット方式や、EVOH中間体の樹脂溶液またはスラリー

50

ー（EVOH含水組成物）を凝固浴中に押し出し、冷却固化により得られたEVOHストランドをカットするストランドカット方式があげられる。

【0056】

上記ペレットの形状は、通常、ペレットの製造方法に依存し、円柱状、球状、ラグビーボール状、立方体、直方体、不定形等、種々の形状のものであって差し支えない。また、上記ペレットのサイズは、使用する押出機のノズルの口径、カッター刃の枚数、カッター刃の回転数等によって、適宜調整することができる。

【0057】

つぎに、上記化学処理工程[II]は、前記EVOH中間体を、化学処理剤を含む化学処理液を用いて化学処理する工程であり、かかる工程は、熱安定性や接着性付与を目的として行うものである。かかる化学処理剤としては、各種化合物を用いることが可能であり、カルボン酸や、ホウ酸、リン酸等の無機酸、およびこれらカルボン酸、無機酸のエステルおよび金属塩があげられ、これらは一般的に水溶性化合物である。上記化学処理液はこれらを含む水溶液である。

10

上記化学処理剤として、具体的には、例えばカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸等があげられ、熱安定性の点から炭素数1～4の脂肪族カルボン酸が好ましく、さらには炭素数1～4の脂肪族1価カルボン酸が好ましく、特に好ましくは酢酸である。無機酸としては、ホウ酸、リン酸の他、炭酸、硫酸等があげられる。

【0058】

上記カルボン酸および無機酸の金属塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、周期表第4周期dブロック金属塩があげられる。アルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、カリウムがあげられ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウムがあげられ、周期表第4周期dブロック金属としては、チタン、マンガン、銅、コバルト、亜鉛等があげられる。好ましくはアルカリ金属塩であり、なかでもナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。

20

【0059】

上記カルボン酸金属塩としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸アルカリ金属塩、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム等のプロピオン酸アルカリ金属塩、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のステアリン酸アルカリ金属塩等のカルボン酸アルカリ金属塩、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等の酢酸アルカリ土類金属塩、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カルシウム等のプロピオン酸アルカリ土類金属塩、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸アルカリ土類金属塩等のカルボン酸アルカリ土類金属塩があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

30

【0060】

また、無機酸等の金属塩としては、無機酸アルカリ金属塩として、例えばホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム等のホウ酸アルカリ金属塩、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等のリン酸アルカリ金属塩があげられる。無機酸アルカリ土類金属塩として、例えばホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム等のホウ酸アルカリ土類金属塩、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム等のリン酸アルカリ土類金属塩があげられる。なお、リン酸塩においてはリン酸水素塩も含む。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

40

【0061】

そして、上記化学処理剤としては、熱安定性の点でカルボン酸およびカルボン酸金属塩を用いることが好ましく、さらにはカルボン酸、カルボン酸金属塩、無機酸、無機酸金属塩を用いることが好ましい。さらに具体的には、酢酸、酢酸金属塩、ホウ酸、リン酸塩を用いることが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0062】

なお、上記の化学処理剤として用いる化合物等を均一かつ迅速に含有させるには、含水率20～80重量%のEVOH中間体を用いることが好ましい。そして、かかる化合物の含有量の調整にあたっては、前述の化学処理液とEVOH中間体との接触処理において、

50

かかる化合物の水溶液濃度、接触処理時間、接触処理温度、接触処理時の攪拌速度や処理されるEVOH中間体の含水率等をコントロールすることができる。

【0063】

かかる化学処理工程[II]において、高温時の熱安定性の点から、化学処理液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度/金属イオン濃度）が3.7以上であることが好ましく、特には13以上、さらには22以上、とりわけ25以上、殊には30以上が好ましい。かかる比率が小さすぎると熱安定性が低下する傾向がある。なお、かかる比率の上限は通常100であり、好ましくは50である。

【0064】

上記EVOH中間体を化学処理液で化学処理する化学処理工程[II]は、高濃度のカルボン酸を含有する化学処理液を用いた一段階での化学処理工程であってもよいし、カルボン酸濃度の異なる複数の化学処理液をそれぞれの化学処理工程で用いてなる、多段階での化学処理工程であってもよい。なお、前述の化学処理工程[II]において、「化学処理液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度/金属イオン濃度）が3.7以上である」とは、上記一段階での化学処理工程においては、使用する高濃度のカルボン酸を含有する化学処理液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度/金属イオン濃度）が3.7以上であるという趣旨である。また、上記多段階での化学処理工程においては、後述のとおり、使用する複数の化学処理液のうちカルボン酸濃度が最も高い化学処理液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度/金属イオン濃度）が3.7以上であるという趣旨である。

【0065】

熱安定性に優れたEVOHを効率よく製造するという観点から、好ましくは、カルボン酸濃度の異なる複数の化学処理液をそれぞれの化学処理工程で用いてなる、多段階での化学処理工程があげられる。EVOH中間体を化学処理液で化学処理する化学処理工程[II]において、上記多段階での化学処理工程は、つぎのようにして行われる。まず、カルボン酸濃度の異なる複数の化学処理液を準備する。そして、上記複数の化学処理液をそれぞれの化学処理工程（多段階の化学処理工程）で用い、段階的にEVOH中間体を化学処理するという多段階の化学処理工程が行われる。この場合、上記複数の化学処理液のうちカルボン酸濃度が最も高い化学処理液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度/金属イオン濃度）が3.7以上であることが好ましい。

【0066】

また、本発明においては、化学処理液中の、カルボン酸濃度を1~50000ppm、特には10~10000ppm、殊には400~5000ppmとし、カルボン酸金属塩の金属イオン濃度を1~50000ppm、特には10~10000ppmとすることが処理効率とコストの点で好ましい。

【0067】

なお、本発明において、「カルボン酸濃度」とは、化学処理剤として使用したカルボン酸の、化学処理液中のカルボン酸濃度のことで、例えばカルボン酸として酢酸を含有する場合は化学処理液における酢酸の濃度を意味する。また、「カルボン酸金属塩の金属イオン濃度」とは、化学処理液に用いる化学処理剤として使用したカルボン酸金属塩の金属イオン濃度のことで、例えば化学処理液中に酢酸ナトリウムを含有する場合はナトリウムイオンの濃度を意味する。なお、化学処理剤としてカルボン酸とカルボン酸金属塩を併用する場合であっても、「カルボン酸濃度」にはカルボン酸金属塩が含有するカルボキシルイオンを考慮しない。すなわち、化学処理剤として酢酸と酢酸金属塩を併用する場合、かかる酢酸ナトリウムが含有する酢酸イオンは、上記「カルボン酸濃度」には算入しない。

【0068】

化学処理工程[II]における処理温度は、通常10~100、好ましくは15~8

10

20

30

40

50

0、さらに好ましくは20～60である。かかる処理温度が低すぎると所定量の酸やその塩をEVOH中間体中に含有させることが困難となる傾向があり、高すぎると溶液の取り扱いが難しく生産上不利となる傾向がある。

【0069】

化学処理工程[II]における処理時間は、通常1時間以上、好ましくは1.5～48時間、さらに好ましくは2～24時間である。かかる処理時間が短すぎるとEVOH中間体に色ムラが発生したり熱安定性が低下したりする傾向があり、長すぎるとEVOH中間体が着色する傾向がある。

【0070】

つぎに、上記乾燥工程[III]は、化学処理EVOH中間体を乾燥する工程であり、かかる乾燥条件については、乾燥温度80～150であることが好ましく、さらには90～140、特に100～130であることが好ましい。かかる乾燥温度が低すぎると乾燥時間が長くなる傾向があり、高すぎると着色が発生する傾向がある。また、乾燥時間は3時間以上であることが好ましく、さらには5時間以上、特に8時間以上であることが好ましい。かかる乾燥時間が短すぎると乾燥不十分となる傾向がある。なお、乾燥時間の上限は通常1000時間である。

【0071】

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化学処理EVOH中間体を、機械的にもしくは熱風により攪拌分散しながら乾燥する流動乾燥や、実質的にペレット状の化学処理EVOH中間体を、攪拌、分散等の動的な作用を与えることなく乾燥する静置乾燥があげられる。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あげられる。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あげられ、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、豎型乾燥器等をあげることができる。また、流動乾燥と静置乾燥を組み合わせることもでき、本発明においては、化学処理EVOH中間体の融着抑制の点から流動乾燥を行った後、静置乾燥を行うことが好ましい。

【0072】

上記乾燥方法について、より詳しく説明する。

上記流動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、化学処理EVOH中間体の揮発分に応じて40～150の任意の温度を選択できるが、高温で化学処理EVOH中間体が融着することを考慮すれば40～100、さらには40～90が好ましい。さらに、乾燥器内の加熱ガスの速度は、0.7～10m/秒、さらには0.7～5m/秒、特に1～3m/秒とすることが好ましく、かかる速度が遅すぎると化学処理EVOH中間体の融着が起こりやすく、逆に速すぎると化学処理EVOH中間体の欠けや微粉の発生が起こりやすくなる傾向がある。また、流動乾燥の時間としては、化学処理EVOH中間体の処理量にもよるが、通常は5分～36時間、さらには10分～24時間が好ましい。上記の条件で化学処理EVOH中間体が流動乾燥処理される場合、該乾燥処理後のEVOHの揮発分は5～60重量%、さらには10～55重量%とすることが好ましい。かかる揮発分が高すぎると後の静置乾燥処理時に化学処理EVOH中間体の融着が起こりやすくなる傾向があり、低すぎるとエネルギーロスが大きくなり工業的には好ましくない傾向がある。また、かかる流動乾燥処理において、揮発分を該処理前より5重量%以上、さらには10～45重量%低くすることが好ましく、該揮発分の低下が小さすぎると得られるEVOH中間体を熔融成形した場合に微小フィッシュアイが発生する傾向にある。

【0073】

上記のようにして化学処理EVOH中間体を乾燥処理することにより、本発明のEVOHペレットを得ることができる。乾燥によって得られるEVOHペレットの含水率は、すでに述べたとおり、0.5重量%以下でなければならない。すなわち、含水率が高すぎる

10

20

30

40

50

と、前述のように、ラクトン環に対する加水分解反応の促進作用や、水分子自身の熱伝導性によって、EVOHペレットの高温下での熱安定性が低下するおそれがある。ただし、水を全く含まないか、少なすぎると、EVOHペレットのロングラン成形性が低下する傾向がある。したがって、EVOHペレットの含水率は、0.05～5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～0.48重量%、特に好ましくは0.15～0.45重量%である。

【0074】

なお、上記含水率の基準となるEVOHペレットは、水だけでなく、水とともに必要に応じて配合される各種の添加剤等を含む、最終製品としてのEVOHペレットである。

10

【0075】

EVOHペレットの含水率を0.5重量%以下に調整する方法としては、例えば、上述の乾燥工程において、(1)乾燥温度を高くする方法、(2)乾燥時間を長くする方法、(3)乾燥ガスの湿度を低く調節する方法、等があげられる。

【0076】

本発明において、EVOHペレットの含水率は、以下の方法で測定することができる。

【0077】

<含水率の測定方法>

室温(25)下において、アルミカップ単体(重量:C1)の重量を測定した後、このアルミカップにEVOHペレットを10gとり、EVOHペレット(重量:P1)を入れたアルミカップの重量(C1+P1)を測定する。そして、EVOHペレットを入れたアルミカップを窒素置換、真空引きがなされていない市販の乾燥機(タバイエスベック社製『SAFETY OVEN SPH-100』)にて150、5時間加熱処理を行う。加熱処理後は乾燥機よりEVOHペレットを入れたアルミカップを取り出し、乾燥剤の入ったデシケーター内にて30分間静置してEVOHペレットの温度を室温(25)に戻し、加熱処理後のEVOHペレット(重量:P2)を入れたアルミカップの重量(C1+P2)を測定し、下記式(5)により、含水率(重量%)を算出する。

20

【0078】

(式5)

含水率(重量%)

$$= \{ [(C1 + P1) - (C1 + P2)] / [(C1 + P1) - C1] \} \times 100$$

$$= [(P1 - P2) / P1] \times 100$$

30

【0079】

また、本発明において、含水率を低く抑えることによる熱安定性向上効果は、とりわけ、EVOHの末端構造における、カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)に対するラクトン環含有割合(Y/Z)が60モル%以上である場合に、顕著な効果が得られるため、好適である。これは、ラクトン環含有割合が多ければ多いほど、水による加水分解促進作用を受けないラクトン環の割合が増えることによると考えられる。

【0080】

また、このようにして得られる本発明のEVOHペレットのメルトフローレート(MFR)(210、荷重2160g)は、通常0.1～100g/10分であり、特に好ましくは0.5～50g/10分、さらに好ましくは1～30g/10分である。該メルトフローレートが小さすぎると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、大きすぎると加熱延伸成形時の外観性やガスバリア性が低下する傾向にある。

40

かかるMFRの調整にあたっては、EVOH中間体の重合度を調整すればよく、さらには架橋剤や可塑剤を添加して調整することも可能である。

【0081】

なお、本発明においては、得られるEVOHペレットに、本発明の目的を阻害しない範

50

困において、飽和脂肪族アミド（例えばステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えばオレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（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500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等）等の滑剤、無機塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコール等）、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あげられ、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、アミノ酸類と水酸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あげられ、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（例えば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（例えば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（例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えばポリケトン）、アントラキノン重合体（例えば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）や過氧化物捕捉剤（市販の酸化防止剤等）や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等があげられる〕、熱安定剤、光安定剤、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）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

10

20

#### 【0082】

このようにして得られた本発明のEVOHペレットは、そのままペレットとして、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態の樹脂組成物として調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。本発明の効果がより効果的に得られる点で、溶融成形用ペレットが好ましい。

30

なお、本発明の樹脂組成物には、本発明のEVOHペレット以外の樹脂ペレットを混合して得られる樹脂組成物も含まれる。そして、かかる成形物としては、本発明のEVOHペレットもしくは本発明の樹脂組成物を用いて成形された単層フィルムをはじめとして、本発明のEVOHペレットもしくは本発明の樹脂組成物を用いて成形された層を少なくとも1層有する多層構造体として実用に供することができる。

#### 【0083】

以下、かかる多層構造体について説明する。

本発明の多層構造体を製造するにあたっては、本発明のEVOHペレットもしくは本発明の樹脂組成物を用いて成形された層の片面または両面に、他の基材（熱可塑性樹脂等）を積層することができる。積層方法としては、例えば、本発明のEVOHペレット等を用いて成形されたフィルム、シート等に他の基材を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材に本発明のEVOHペレット等を溶融押出ラミネートする方法、本発明のEVOHペレット等と他の基材とを共押出する方法、本発明のEVOHペレット等を用いてなるフィルム、シート等（層）と他の基材（層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等があげられる。上記の溶融押出時の溶融成形温度は、150～300の範囲から選ぶことが多い。

40

#### 【0084】

かかる他の基材としては、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等の各種ポリエチ

50

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（ブロックまたはランダム）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 - オレフィン（炭素数4～20の - 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または共重合体、あるいはこれらのオレフィンの単独または共重合体を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、さらにこれらを還元して得られるポリアルコール類、さらには本発明に用いられるEVOH以外の他のEVOH等があげられる。多層構造体の物性（特に強度）等の実用性の点から、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂が好ましく、さらには、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン（ブロックまたはランダム）共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）が好ましく用いられる。

10

**【0085】**

さらに、本発明のEVOHペレット等を用いて成形されたフィルムやシート等の成形物に、他の基材を押し出コートしたり、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したりする場合、かかる基材としては、前記の熱可塑性樹脂以外に、任意の基材（紙、金属箔、一軸または二軸延伸プラスチックフィルムまたはシートおよびその無機物蒸着物、織布、不織布、金属綿糸、木質等）も使用可能である。

20

**【0086】**

本発明の多層構造体の層構成は、本発明のEVOHペレットもしくは本発明の樹脂組成物を用いて成形された層をa（a1、a2、・・・）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb（b1、b2、・・・）とするとき、かかるa層を最内層とする構成で、[内側] a / b [外側]（以下同様）の二層構造のみならず、例えば、a / b / a、a1 / a2 / b、a / b1 / b2、a1 / b1 / a2 / b2、a1 / b1 / b2 / a2 / b2 / b1等任意の組み合わせが可能であり、さらには、少なくとも本発明のEVOHペレット等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、例えば、a / R / b、a / R / a / b、a / b / R / a / R / b、a / b / a / R / a / b、a / b / R / a / R / a / R / b等とすることも可能である。

30

**【0087】**

なお、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができる。かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することができるが、延伸性に優れた多層構造体を得られる点において、例えば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あげることができる。

**【0088】**

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あげられる。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また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すぎると接着性が低下する傾向があり、逆に多すぎると架橋反応を起こし、成形性が低下する傾向がある。

40

**【0089】**

50

また、これらの接着性樹脂には、本発明のEVOHペレットに由来するEVOH、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。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

**【0090】**

多層構造体の各層の厚みは、層構成、b層の種類、用途や成形物の形態、要求される物性等により一概にいえませんが、通常は、a層は5~500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~200 $\mu\text{m}$ 、b層は10~5000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは30~1000 $\mu\text{m}$ 、接着性樹脂層は5~400 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~150 $\mu\text{m}$ 程度の範囲から選択される。

10

**【0091】**

多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、上記多層構造体の物性を改善するためには加熱延伸処理を施すことも好ましい。ここで、「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、パリソン状の積層体をチャック、プラグ、真空力、圧空力、ブロー等の成形手段により、カップ、トレイ、チューブ、フィルム状に均一に成形する操作を意味する。そして、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、デラミ(delamination:層間剥離)等の生じない、ガスバリア性に優れた延伸成形物が得られる。

**【0092】**

20

上記多層構造体の延伸方法としては、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60~170、好ましくは80~160程度の範囲から選ばれる。延伸が終了した後、熱固定を行うことも好ましい。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80~170、好ましくは100~160で2~600秒間程度熱処理することによって、熱固定を行うことができる。

**【0093】**

また、生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50~130、好ましくは70~120で、2~300秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。

30

**【0094】**

このようにして得られる多層構造体の形状としては、任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、異型断面押出物等が例示される。また、上記多層構造体は、必要に応じて、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

**【0095】**

そして、上記多層構造体から得られるカップ、トレイ、チューブ等からなる容器や、上記多層構造体から得られる延伸フィルムからなる袋や蓋材は、食品、飲料、医薬品、化粧品、工業薬品、洗剤、農薬、燃料等を包装する、各種の包装材料として有用である。

40

**【実施例】****【0096】**

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の説明において「部」、「%」、「ppm」とあるのは、いずれも重量基準を意味する。ただし、「モル%」はそのまま「モル%」である。

また、各物性については下記の通り測定した。

**【0097】**

50

(1) EVOHの末端構造の定量：NMR法

<測定条件>

装置名：(AVANCE III Bruker社製)

観測周波数：400MHz

溶媒：重水/エタノール-D6 [重水(35)/エタノール-D6(65)、重量比]  
、DMSO-D6

ポリマー濃度：5%

測定温度：重水/エタノール-D6 70、DMSO-D6 50

積算回数：16回

パルス繰り返し時間：4秒

サンプル回転速度：20Hz

添加剤：トリフルオロ酢酸

10

【0098】

<解析方法>

(1-1) 末端メチル量の測定

末端メチル量は<sup>1</sup>H-NMR測定(DMSO-D6、50で測定)を用いて算出した(化学シフト値は、DMSOのピーク：2.50ppmを基準とした)。図1のチャート図に示すように、0.7~0.95ppmの末端メチルの積分値( $I_{Me-1}$ )、0.95~1.85ppmの末端基以外のメチレン(エチレンユニット、ビニルアルコールユニット、酢酸ビニルユニットのメチレンの合計)の積分値( $I_{CH_2}$ )、1.9~2ppmの酢酸

20

ビニルユニット中の末端メチルの積分値( $I_{OAc}$ )、3.1~4.3ppmのビニルアルコールユニット中のメチンの積分値( $I_{CH}$ )を用いて、下記の(式1)により末端メチル量を算出した。ここで積分値( $I_{Me-1}$ )、( $I_{CH_2}$ )、( $I_{OAc}$ )、( $I_{CH}$ )はそれぞれ、末端メチル、末端基以外のメチレン、酢酸ビニルユニット中の末端メチル、ビニルアルコールユニット中のメチン由来のピークに関するものである。

【0099】

(式1)

末端メチル量(モル%)

$$= (I_{Me-1} / 3) / [ (I_{Me-1} / 3) + (I_{OAc} / 3) + I_{CH} + \{ I_{CH_2} - 2 \times I_{CH} - 2 \times (I_{OAc} / 3) - 2 \times (I_{Me-1} / 3) \} / 4 ]$$

30

【0100】

(1-2) カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の測定

重合体末端のカルボン酸類およびラクトン環の含有量は、(1-1)で得られた末端メチル量(モル%)をもとに、<sup>1</sup>H-NMR測定(重水/エタノール-D6溶媒、70で測定)を用いて算出した(化学シフト値は、TMSのピーク：0ppmを基準とした)。

すなわち、図2のチャート図に示すように、0.7~1ppmの末端メチルの積分値( $I_{Me-2}$ )、2.15~2.32ppmのピークの積分値( $I_X$ )、2.5~2.7ppmのピークの積分値( $I_Y$ )を用いて、下記の(式2)、(式3)によりカルボン酸類の含有量(X)(モル%)およびラクトン環の含有量(Y)(モル%)をそれぞれ算出した。ここで、積分値( $I_{Me-2}$ )、( $I_X$ )、( $I_Y$ )はそれぞれ、末端メチル、カルボン酸類および末端ラクトン環由来のピークに関するものである。

40

【0101】

(式2)

カルボン酸類の含有量(X)(モル%)

$$= \text{末端メチル量(モル\%)} \times (I_X / 2) / (I_{Me-2} / 3)$$

【0102】

(式3)

ラクトン環の含有量(Y)(モル%)

$$= \text{末端メチル量(モル\%)} \times (I_Y / 2) / (I_{Me-2} / 3)$$

【0103】

50

(1 - 3) 末端構造における、カルボン酸類の含有量 (X) とラクトン環の含有量 (Y) の合計量 (Z) に対するラクトン環含有割合 (Y / Z) の算出

上記で得られたカルボン酸類の含有量 (X) とラクトン環の含有量 (Y) から下記 (式 4) によりラクトン環含有割合 (Y / Z) を算出した。

なお、EVOHとは異なる添加物、不純物等により、上述の計算が不可能な場合は、サンプルの洗浄等を適宜行ってもよい。サンプルの洗浄としては、例えば、以下のような方法を用いることができる。すなわち、試料を凍結粉碎したのち、水に浸けて超音波洗浄を行い、濾過後、濾残を乾燥することで行うことができ、かかる乾燥ののちにNMR測定を行う。

【0104】

(式4)

カルボン酸類の含有量 (X) とラクトン環の含有量 (Y) の合計量 (Z) に対するラクトン環含有割合 (Y / Z) (モル%)

$$= \{ Y / (X + Y) \} \times 100$$

【0105】

(2) 含水率 (%)

【0106】

<含水率の測定方法>

室温 (25) 下において、アルミカップ単体 (重量: C1) の重量を測定した後、このアルミカップにEVOHペレットを10gとり、EVOHペレット (重量: P1) を入れたアルミカップの重量 (C1 + P1) を測定する。そして、EVOHペレットを入れたアルミカップを窒素置換、真空引きがなされていない市販の乾燥機 (タバイエスベック社製『SAFETY OVEN SPH-100』) にて150、5時間加熱処理を行う。加熱処理後は乾燥機よりEVOHペレットを入れたアルミカップを取り出し、乾燥剤の入ったデシケーター内にて30分間静置してEVOHペレットの温度を室温 (25) に戻し、加熱処理後のEVOHペレット (重量: P2) を入れたアルミカップの重量 (C1 + P2) を測定し、下記式 (5) により、含水率 (%) を算出する。

【0107】

(式5)

含水率 (重量%)

$$= \{ [(C1 + P1) - (C1 + P2)] / [(C1 + P1) - C1] \} \times 100$$

$$= [(P1 - P2) / P1] \times 100$$

【0108】

(3) 熱安定性の評価

熱安定性は、EVOHペレット5mgを用い、熱重量測定装置 (Pyris 1 TGA、Perkin Elmer社製) により測定される、重量がもとの重量の95%まで減少したときの温度に基づき評価した。さらに、重量が95%から各EVOHペレットの含水率分だけ減少したときの温度についても評価した。

ここで、TGAによる測定は、窒素雰囲気下、気流速度: 20 mL / 分、昇温速度: 10 / 分、温度範囲: 30 ~ 550 の条件下で行った。

【0109】

[参考例1]

エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5モル%、MFR12g / 10分 (210、荷重2160g) のエチレン - ビニルアルコール共重合体中間体の水 / メタノール混合溶液 (水35 / メタノール65、重量比、EVOH樹脂濃度40%) を準備した。そして、このEVOH中間体の溶液を、冷水を収容した水槽内にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断して、円柱状のEVOH中間体ペレットを得た (EVOH中間体100部に対して水100部含有)。

【0110】

そして、上記EVOH中間体ペレットを、350ppmの酢酸、370ppmの酢酸ナ

10

20

30

40

50

トリウム、15 ppmのリン酸二水素カルシウム、および57 ppmのホウ酸を含有する水溶液中に投入し、30～35 で1時間攪拌した後、水溶液を入れ替え、同様に計5回の攪拌処理を施した(一段階目の化学処理工程)。上記一段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率(カルボン酸濃度/金属イオン濃度)は3.0であった。

#### 【0111】

つぎに、得られたEVOH中間体ペレットを、700 ppmの酢酸、370 ppmの酢酸ナトリウム、15 ppmのリン酸二水素カルシウム、および57 ppmのホウ酸を含有する水溶液中に投入し、30～35 で4時間攪拌することでEVOH中間体ペレット中の酢酸量を調整した(二段階目の化学処理工程)。上記二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率(カルボン酸濃度/金属イオン濃度)は6.7であった。

10

#### 【0112】

そして、得られたEVOH中間体ペレットを、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、75 の窒素ガスを3時間通過させることにより、含水率20%まで乾燥した。ついで、回分式箱型通気式乾燥器を用いて、125 の窒素ガスを18時間通過させて、本発明のEVOHペレット(直径2.3 mm、長さ2.4 mm)を得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、後記の表1に示す。

#### 【0113】

##### [実施例1]

参考例1の二段階目の化学処理工程において、水溶液中の酢酸量を700 ppmから1400 ppmに変え、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率(カルボン酸濃度/金属イオン濃度)を13.5とした以外は、参考例1と同様に行って、EVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、後記の表1に示す。

20

#### 【0114】

##### [実施例2]

参考例1の二段階目の化学処理工程において、水溶液中の酢酸量を700 ppmから2450 ppmに変え、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率(カルボン酸濃度/金属イオン濃度)を23.6とした以外は、参考例1と同様に行って、EVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、後記の表1に示す。

30

#### 【0115】

##### [実施例3]

参考例1の二段階目の化学処理工程において、水溶液中の酢酸量を700 ppmから2450 ppmに変え、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率(カルボン酸濃度/金属イオン濃度)を23.6にするとともに、乾燥工程において、回分式箱型通気式乾燥器における窒素ガスの温度を125 から150 に変えた。それ以外は参考例1と同様に行って、EVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、後記の表1に示す。

40

#### 【0116】

##### [実施例4]

参考例1の二段階目の化学処理工程において、水溶液中の酢酸量を700 ppmから3500 ppmに変え、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率(カルボン酸濃度/金属イオン濃度)を33.7とした以外は、参考例1と同様に行って、EVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、後記の表1に示す。

#### 【0117】

##### [実施例5]

参考例1の二段階目の化学処理工程において、水溶液中の酢酸量を700 ppmから3

50

500 ppmに変え、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度 / 金属イオン濃度）を33.7にするとともに、乾燥工程において、回分式箱型通気式乾燥器における窒素ガスの温度を125 から150 に変えた。それ以外は参考例1と同様に行って、EVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、後記の表1に示す。

【0118】

[比較例1]

参考例1の酢酸量調整において、水溶液中の酢酸量を700 ppmから350 ppmに変え、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中のカルボン酸金属塩の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度 / 金属イオン濃度）を3.4にするとともに、乾燥工程において、回分式箱型通気式乾燥器における窒素ガスの温度を125 から118 に変えた。それ以外は参考例1と同様に行って、EVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、後記の表1に示す。

【0119】

[比較例2]

参考例1において、乾燥条件を制御することにより、EVOHペレットの含水率を1.1%に調整した。それ以外は実施例1と同様に行って、EVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットの各種測定結果を、下記の表1に示す。

【0120】

【表1】

	カルボン酸類の含有量(X) (モル%)	ラクトン環の含有量(Y) (モル%)	ラクトン環含有割合(Y/Z) (モル%)	含水率 (%)	熱安定性(°C) [5%の重量減少]	熱安定性(°C) [5%+含水率分の重量減少]
参考例1	0.09	0.12	57	0.22	361	362
実施例1	0.08	0.13	60	0.21	363	364
実施例2	0.08	0.13	62	0.43	363	364
実施例3	0.08	0.12	61	0.26	362	364
実施例4	0.08	0.14	64	0.42	363	365
実施例5	0.09	0.14	62	0.13	363	363
比較例1	0.11	0.12	52	0.19	343	345
比較例2	0.09	0.12	57	1.1	345	350

【0121】

上記の結果より、EVOHの末端構造における、カルボン酸類の含有量(X)とラクトン環の含有量(Y)の合計量(Z)に対するラクトン環含有割合(Y/Z)と、含水率とが、本発明の要件を満足する実施例は、高温での熱安定性に優れている。一方、かかるラクトン環含有割合(Y/Z)を満足しない比較例1と、かかる含水率を満足しない比較例2は、ともに熱安定性(5%の重量減少)に劣っている。また、含水率分を加えた重量減少での熱安定性の評価においても、比較例1および比較例2は熱安定性に劣っている。

【0122】

なお、熱安定性の評価において、樹脂の酸化劣化や熱分解等は化学反応であり、通常、化学反応の反応速度は温度の上昇に伴い指数関数的に上昇するため、特に今回のような高

10

20

30

40

50

温での1以上の差異は、反応速度論の点から、実用時に非常に大きな差異となるものである。すなわち、工業用押出機で樹脂組成物を使用する場合、アダプターやフィードブロック、ダイ等、機械構造上避けることのできない樹脂の滞留個所が生じるのであり、滞留した樹脂は、上記評価条件と比べて、非常に過酷な条件下に晒されることになる。したがって、上記評価における実施例と比較例の差は、実用上、非常に大きな差となって現れると考えられるからである。

【0123】

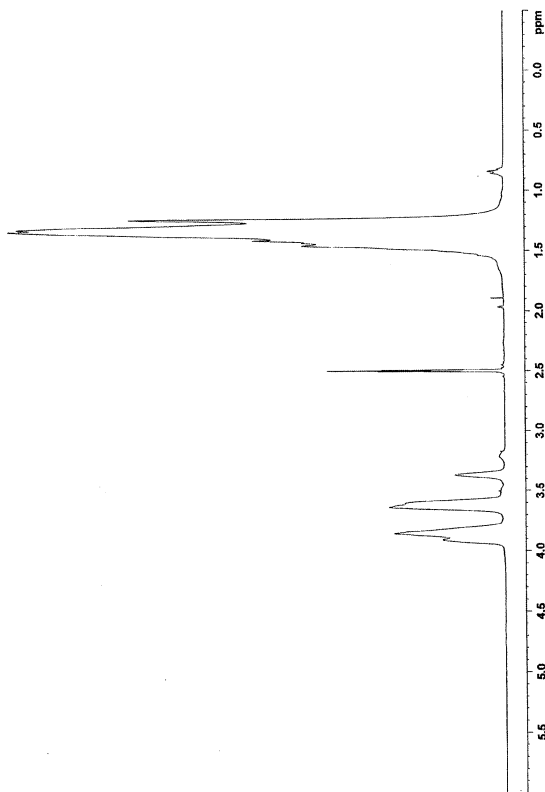
このように、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、全て本発明の範囲内であることが企図されている。

【産業上の利用可能性】

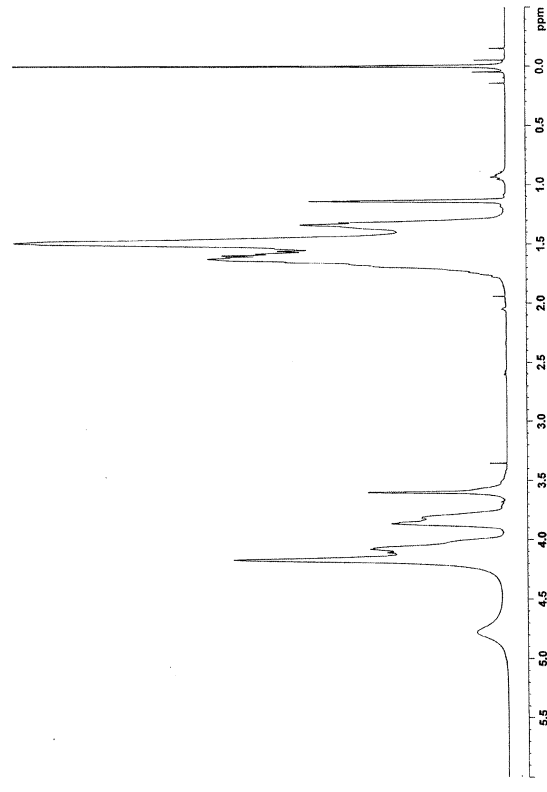
【0124】

本発明のEVOHペレットは、カルボン酸類の含有量とラクトン環の含有量の合計量に対するラクトン環の含有割合と、含水率が、特定の範囲に設定されているため、高温での熱分解抑制に優れる等の熱安定性に優れ、高温で加工しても異臭や着色のないものである。したがって、本発明のEVOHペレットは、カップ、トレイ、チューブ等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材に成形することができ、食品、飲料、医薬品、化粧品、工業薬品、洗剤、農薬、燃料等各種の包装材料として広く利用することができる。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 伸昭  
大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 国際公開第2017/047559(WO, A1)  
国際公開第2004/092234(WO, A1)  
特開2002-80606(JP, A)  
国際公開第2013/005807(WO, A1)  
特開2001-163921(JP, A)  
特開2001-164070(JP, A)  
国際公開第2011/125736(WO, A1)  
特開2000-309607(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-28  
B32B  
C08F 216/06  
C08L 29/04