

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 24 日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/111118 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 3/07 // C08L 29:04 (74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008784 (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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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.
- (22) 国際出願日: 2005 年 5 月 13 日 (13.05.2005) (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, 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).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-145410 2004 年 5 月 14 日 (14.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉原範洋 (SUGIHARA, Norihiro) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP). 船引裕平 (FUNABIKI, Yuhei) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).
- 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: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS ETHYLENE/VINYL ALCOHOL BASED COPOLYMER DISPERSION

(54) 発明の名称: エチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液の製造方法

(57) Abstract: A method for producing an aqueous ethylene/vinyl alcohol based copolymer dispersion, characterized in that it comprises: (1) a step of dissolving through heating an ethylene/vinyl alcohol based copolymer in a mixed solvent having 5 to 65 wt % of water and 35 to 95 wt % of a water-soluble organic solvent, (2) a step of cooling the solution formed in the preceding step, to thereby precipitate the ethylene/vinyl alcohol based copolymer, (3) a step of adding water to the resultant system, to reduce the concentration of the water-soluble organic solvent to less than 35 wt % relative to the total amount of water and the water-soluble organic solvent, and (4) a step of distilling off the above water-soluble organic solvent. The above method allows the production of an aqueous ethylene/vinyl alcohol based copolymer dispersion which has a high concentration and is excellent in the storage stability for a long period of time, and further is reduced in the particle diameter of the resin in the resultant aqueous dispersion, in a manner being advantageous commercially.

(57) 要約: 高濃度で長期間の保存安定性に優れ、かつ得られた水性分散液中の樹脂の粒子径が小さいエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液を工業的に有利に製造する方法を提供する。(1) エチレン／ビニルアルコール系共重合体を水 5 ～ 65 重量%と水溶性有機溶媒 35 ～ 95 重量%とからなる混合溶媒に加熱溶解する工程、(2) 前記工程で得られた溶液を冷却してエチレン／ビニルアルコール系共重合体を析出させる工程、(3) 水を添加して前記混合溶媒中の水溶性有機溶媒の濃度を水と水溶性有機溶媒との合計量の 35 重量%未満に希釈する工程、及び、(4) 前記水溶性有機溶媒を留去する工程を含む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水性分散液の製造方法である。

WO 2005/111118 A1

明 細 書

エチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液の製造方法

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水性分散液の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] エチレン／酢酸ビニル共重合体等をけん化して得られるエチレン／ビニルアルコール系共重合体(以下EVOHと略記する)は、酸素等のガスバリア性、保香性、耐油性、耐薬品性に極めて優れているため、種々のフィルム、シート、容器等の成形体に好適に用いられている。また、金属表面、紙、木材等の保護被覆用材料としても注目されている。特に、ガスバリア性は他の樹脂に比較して極めて優れており、内容物の酸化防止、香りの保持が必要とされる食品包装用のフィルム、シート、積層物、中空容器等の材料として極めて有用である。
- [0003] 一般にEVOHをフィルム、シート等に成形する方法としては、EVOHを溶融押出成形、射出成形する方法、EVOHフィルムをラミネートする方法等が広く実施されている。一方、比較的膜厚の薄い塗膜が形成できること、中空容器等の複雑な形状のものにも容易に塗膜を形成できることからEVOHを溶媒に溶解した溶液やEVOHの水性分散液を塗布し乾燥する方法が提案されている。
- [0004] しかしながら、EVOH溶液は、高濃度になると粘度が上昇し使用困難なこと、溶媒がジメチルスルホキシド、アルコール等の有機溶媒と水との混合溶媒のため、塗膜形成過程において有機溶媒の揮散による作業環境の悪化および有機溶媒回収のための装置が必要になり経済的に不利になること等の問題がある。これに対し、EVOHの水性分散液を塗布する方法は分散媒が水であるため、上記の作業環境や経済性の点から有利であると考えられ期待されている。
- [0005] EVOH水性分散液の製造方法としては、EVOHをアルコールと水および界面活性剤存在下に加熱溶解し、該アルコールを除去しながら乳化分散する方法(特許文献1)、EVOHを親水性溶媒中に溶解し、析出剤中に乳化分散した後、生じた凝集物

を濾過し、塩基性物質を用いて再分散する方法(特許文献2)、EVOH成分とイオン性基を含有する成分とがブロック状あるいはグラフト状に結合され、かつ常温で水に不溶性の共重合体を乳化分散する方法(特許文献3)等が知られている。しかしながら、得られた水性分散液の濃度が低く、保存安定性が不十分である。

また、EVOH水性分散液の製造工程中において遠心分離法による樹脂分の濃縮を行う方法(特許文献4)等が知られているが、工程が煩雑であり経済的でなく、得られる水性分散液の長期間の保存安定性も十分とはいえない。

さらに、2軸スクルー型押出機を用い、EVOHと分散剤とを熔融混合し、その後水に分散する方法(特許文献5)等が知られているが、得られた水性分散液中の粒子の粒子径が大きいといった問題がある。

[0006] 特許文献1:特開昭54-101844号公報

特許文献2:特開昭56-61430号公報

特許文献3:特開平4-225008号公報

特許文献4:特開平5-179001号公報

特許文献5:特開平11-193340号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、高濃度で長期間の保存安定性に優れ、かつ得られた水性分散液中の樹脂の粒子径が小さいエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を工業的に有利に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は、

(1)エチレン/ビニルアルコール系共重合体を水5～65重量%と水溶性有機溶媒35～95重量%とからなる混合溶媒に加熱溶解する工程、

(2)前記工程で得られた溶液を冷却してエチレン/ビニルアルコール系共重合体を析出させる工程、

(3)水を添加して前記混合溶媒中の水溶性有機溶媒の濃度を水と水溶性有機溶媒との合計量の35重量%未満に希釈する工程、及び、

(4)前記水溶性有機溶媒を留去する工程

を含む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水性分散液の製造方法に関する。

発明の効果

- [0009] 本発明によると、高濃度で長期間の保存安定性に優れ、かつ得られた水性分散液中の樹脂の粒子径が小さいエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液を工業的に有利に製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明においては、まず、エチレン／ビニルアルコール系共重合体を水と水溶性有機溶媒とからなる混合溶媒に加熱溶解して得られる溶液を冷却してエチレン／ビニルアルコール系共重合体を析出させてエチレン／ビニルアルコール系共重合体分散液を製造する。
- [0011] 前記エチレン／ビニルアルコール系共重合体(以下EVOHと略記する)は、エチレンと、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、三フッ化酢酸ビニル、ビバリン酸ビニル等のビニルエステルとを共重合し、けん化することにより得られる。具体的には、エチレン／酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン／ギ酸ビニル共重合体けん化物、エチレン／プロピオン酸ビニル共重合体けん化物、エチレン／安息香酸ビニル共重合体けん化物、エチレン／三フッ化酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン／ビバリン酸ビニル共重合体けん化物等が挙げられる。また、必要に応じてエチレンおよびビニルエステル以外の共重合可能なモノマーが5モル%以下共重合されていてもよい。
- [0012] EVOH中のエチレン含有量は、15～65モル%、好ましくは20～55モル%であることが望ましい。エチレン含有量が15モル%未満の場合、得られた水性分散液の保存安定性が不十分となるおそれがある。また、エチレン含有量が65モル%を越える場合、水性分散液から得られる塗膜のガスバリア性が不十分となるおそれがある。ここで、EVOH中のエチレン含有量は、ジメチルスルホキシド溶媒中で測定した、 ^1H -NMR或いは ^{13}C -NMRスペクトルより求めることができる。
- EVOHのけん化度は、80モル%以上、好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは9

7モル%以上であることが望ましい。けん化度が80モル%未満の場合、エチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液から得られる塗膜のガスバリア性が不十分となるおそれがある。ここで、EVOHのけん化度は、例えば、水／フェノール混合溶媒（重量比15／85）中、未けん化アセチル基を水酸化ナトリウム溶液で中和滴定して定量する等の方法により求めることができる。

EVOHの重合度は、高いものほど水性分散液として塗布使用するには有利であるが、通常、400以上、好ましくは700～5000であることが望ましい。重合度が、400未満の場合、エチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液から得られる塗膜の強度が低く好ましくない。ここで、EVOHの重合度は水／フェノール混合溶媒（重量比15／85）中、30℃で測定した固有粘度より求めることができる。

[0013] 前記水溶性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等の1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコール；グリセリン等の3価アルコール；フェノール、クレゾール等のフェノール類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン等のアミン類；ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらの中でも、得られるEVOH水性分散液中の樹脂の粒子径が小さく、水性分散液の保存安定性に優れている観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコールが好適に用いられる。前記水溶性有機溶媒は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0014] 前記水と水溶性有機溶媒とからなる混合溶媒中の水溶性有機溶媒の濃度は、前記水と前記水溶性有機溶媒との合計量の35～95重量%、好ましくは40～90重量%、さらに好ましくは40～87重量%である。水溶性有機溶媒の濃度が前記範囲外であると、EVOHとの親和性が低下して溶解しにくくなったり、析出させる際にEVOH粒子同士が凝集してしまうことがある。

前記水と水溶性有機溶媒とからなる混合溶媒中にEVOHを溶解する際の、EVOHの濃度は、前記混合溶媒とEVOHとの合計量の1～35重量%、好ましくは1～25重量%である。EVOHの濃度が1重量%未満の場合、容積効率が悪化し、経済的でな

くなる。また、EVOHの濃度が35重量%を超える場合、溶液の粘度が高くなり溶解しにくくなるおそれがある。

[0015] なお、本発明においては、EVOH粒子の分散安定性を向上させる目的で、分散安定剤として、塩基で中和されたエチレン/ α , β - 不飽和カルボン酸系共重合体を用いることが好ましい。これにより冷却して析出させる際や溶媒を留去する際にEVOH粒子の分散安定性が良く、得られた水性分散液中の粒子の粒子径が小さく、また高濃度で、しかも、貯蔵時の粒子の凝集による粒子径の増大や粘度上昇がなく、長期間の保存安定性に優れたエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を得ることができる。

[0016] 前記エチレン/ α , β - 不飽和カルボン酸系共重合体としては、例えば、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/クロトン酸共重合体、エチレン/マレイン酸共重合体、エチレン/フマル酸共重合体、エチレン/イタコン酸共重合体等のエチレン/ α , β - 不飽和カルボン酸共重合体;エチレン/アクリル酸/アクリル酸メチル共重合体、エチレン/アクリル酸/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/クロトン酸/クロトン酸メチル共重合体、エチレン/マレイン酸/マレイン酸メチル共重合体、エチレン/フマル酸/フマル酸メチル共重合体、エチレン/イタコン酸/イタコン酸メチル共重合体等のエチレン/ α , β - 不飽和カルボン酸/ α , β - 不飽和カルボン酸エステル共重合体が挙げられる。これらの中でも、分散安定化効果の点から、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/アクリル酸/アクリル酸エチル共重合体が好適に用いられる。

[0017] 前記エチレン/ α , β - 不飽和カルボン酸系共重合体中の α , β - 不飽和カルボン酸の含有量は、特に限定されないが、通常、10~30重量%、好ましくは15~25重量%である。 α , β - 不飽和カルボン酸の含有量が10重量%未満の場合、分散安定化効果が小さくなるおそれがある。また、 α , β - 不飽和カルボン酸の含有量が30重量%を越える場合、エチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液から得られる塗膜の耐水性、ガスバリア性を損なうおそれがある。

前記エチレン/ α , β - 不飽和カルボン酸系共重合体の使用量は、特に限定され

ないが、通常、EVOH100重量部に対して、0.01～20重量部、好ましくは0.05～5重量部である。エチレン／ α ， β －不飽和カルボン酸系共重合体の使用量が0.01重量部未満の場合、分散安定化効果が期待できないおそれがある。また、エチレン／ α ， β －不飽和カルボン酸系共重合体の使用量が20重量部を越える場合、分散しやすくなるが、かえってエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液から得られる塗膜の耐水性、ガスバリア性を損なうおそれがある。

- [0018] 前記エチレン／ α ， β －不飽和カルボン酸系共重合体の塩基による中和度は、特に限定されないが、通常、エチレン／ α ， β －不飽和カルボン酸系共重合体中のカルボキシル基の30～100モル%、好ましくは40～100モル%、より好ましくは50～100モル%である。中和度が30モル%未満の場合、分散剤としての性質が低下するため、保存安定性に優れたEVOH水性分散液を得ることが難しくなるおそれがある。ここで、前記エチレン／ α ， β －不飽和カルボン酸系共重合体の中和度は、例えば、当該化合物をキシレンに溶解した状態で、メタノール溶媒に溶解させた水酸化カリウムによる中和滴定にて未中和カルボン酸を定量する等の方法により求めることができる。

前記塩基としては、特に限定されないが、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、有機アミン等が挙げられる。中でも得られるEVOH水性分散液の保存安定性の点からアルカリ金属水酸化物が好適に用いられる。

- [0019] EVOH分散液を製造する方法としては、まず、分散槽中に、EVOHと、水と、水溶性有機溶媒とを水溶性有機溶媒の濃度が水と水溶性有機溶媒との合計量の35～95重量%となるように投入し、塩基で中和されたエチレン／ α ， β －不飽和カルボン酸系共重合体をも必要に応じて投入し、分散槽中の混合物を攪拌しながら所定の温度まで加熱してEVOHが溶解した溶液を得る。溶解温度は、50～90℃、好ましくは60～85℃であることが望ましい。溶解温度が50℃より低い場合、EVOHが溶解しにくくなる。また、溶解温度が90℃より高い場合、温度に見合う効果がなく経済的でない。前記溶解は、水溶性有機溶媒の濃度を前記範囲に維持することができるよう、還流しながら行うことが好ましい。前記分散槽としては、加熱、冷却する手段と、内容物に剪

断力を与える攪拌手段とを備えた容器であればよく、例えば、攪拌機付きオートクレーブを使用すればよい。

次いで、得られた溶液を -10°C 以上、 50°C 未満、好ましくは 0°C 以上、 30°C 以下に冷却すれば、その過程でEVOH粒子が凝集することなく析出し、平均粒子径が $0.03\sim 0.5\mu\text{m}$ の微細な粒子からなるEVOH分散液が得られる。なお、冷却温度が 50°C 以上の場合、EVOHが析出しにくくなる。

EVOHを析出する際のEVOHの濃度は、前記混合溶媒とEVOHとの合計量の $1\sim 10$ 重量%、好ましくは $1\sim 7.5$ 重量%に調整することが好ましい。EVOHの濃度を前記範囲に制御することにより、平均粒子径が $0.03\sim 0.5\mu\text{m}$ の微細な粒子からなるEVOH分散液が得られる。EVOHの濃度が 1 重量%未満の場合、容積効率が悪化し、経済的でなくなる。また、EVOHの濃度が 10 重量%を超える場合、析出する際に、EVOH粒子の分散性が悪く、EVOH粒子が、大きくなったり凝集したりするおそれがある。EVOHの濃度を前記範囲に調整する方法は、例えば、EVOHの濃度を前記範囲となるようにEVOHを溶解する方法、EVOHの濃度を前記範囲より高い濃度で溶解した後、溶解する際に使用した同じ組成の混合溶媒で希釈する方法等が挙げられる。

- [0020] 本発明の特徴は、前記方法で得られたEVOH分散液中の水溶性有機溶媒の濃度を、水を添加することにより水と水溶性有機溶媒の合計量の 35 重量%未満、好ましくは $1\sim 35$ 重量%、より好ましくは $10\sim 35$ 重量%、更に好ましくは $15\sim 35$ 重量%に希釈した後、水溶性有機溶媒を留去する点にある。水溶性有機溶媒の濃度を上記合計量の 35 重量%未満に希釈することにより、水溶性有機溶媒を留去する際に分散液中の粒子が安定になる。これに対し、EVOH分散液中の水溶性有機溶媒の濃度が上記合計量の 35 重量%以上であると、水溶性有機溶媒を留去する際に分散液中の粒子が不安定となり凝集や粗大粒子化してしまい、安定的に水性分散液を得られない。水溶性有機溶媒の濃度を上記合計量の 35 重量%未満に希釈することにより、分散液中の粒子が安定になる理由については定かではないが、水溶性有機溶媒の濃度が低下することにより、EVOHが混合溶媒に溶解できない状態になり、水溶性有機溶媒を留去する際の粒子の溶融、融着を防ぐことができるものと推測される。

[0021] 水溶性有機溶媒を留去する方法としては、特に限定されないが、加熱留去する方法、減圧留去する方法等が挙げられる。中でも、簡単で安価に効率よく留去できる点から、加熱留去する方法が好適に用いられる。

水溶性有機溶媒を留去する際の温度は、40～120℃、好ましくは60～100℃であることが望ましい。留去する際の温度が40℃より低い場合、溶媒留去に長時間を要し経済的でない。また、留去する際の温度が120℃より高い場合、不経済となる。

本発明のEVOH水性分散液の製造方法において、必要に応じて本発明の目的を妨げない範囲で通常の界面活性剤や保護コロイドを添加することもできる。また他の樹脂の水性分散液、光もしくは熱等に対する安定剤、顔料、滑剤、防黴剤または造膜助剤等を添加することもできる。

本発明により得られるEVOH水性分散液中のEVOH固形分濃度は通常10重量%以上、好ましくは15重量%以上である。固形分濃度の上限には、特に制限はないが、あまり高濃度になりすぎると分散液の保存安定性が低下し、粘度が上昇する場合がありますため、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下である。

[0022] 本発明により得られるエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液は、ガスバリア性、耐油性、耐薬品性に優れた塗膜を与えることから、各種防汚剤、塗料、バインダー、ビヒクル等に用いることができる。具体的には、食品包装材料等へのガスバリア性、保香性の付与剤；壁紙等への防汚剤；成形品や印刷物等への耐薬品性、耐溶剤性、耐変色性の付与剤；鋼管等の金属材料への耐腐食性の付与剤等に用いられる。また、前記エチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液から、噴霧乾燥等によりエチレン／ビニルアルコール系共重合体を微粒子粉末として取り出すこともできる。

[0023] 以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0024] 各実施例及び各比較例では、以下の方法を用い測定を行った。

(1) 平均粒子径

動的光散乱方式粒子径測定装置(大塚電子株式会社製；DLS700)を用いて、分散質濃度50～100ppmとなるよう希釈分散し、平均粒子径を測定した。

(2) 固形分濃度

水性分散液3～4g(A)を重量既知のホイールケース(東洋アルミホイールプロダクツ株式会社製;8号)に秤量し、熱風乾燥機(アドバンテック株式会社製;FV-320)で、130℃、1時間半、加熱乾燥した。次いで、残留固形物の量(B)を秤量し、下記式により固形分濃度を求めた。

$$\text{固形分濃度} = (B/A) \times 100$$

各実施例及び各比較例において、メチルアルコール等の水溶性有機溶媒の濃度は、水と水溶性有機溶媒との合計量に占める重量%として表した。

[0025] 実施例1

エチレン/アクリル酸共重合体(アクリル酸含有量21重量%)に水およびアクリル酸100モル%中和相当分の水酸化ナトリウムを加え95℃で4時間溶解し、濃度25重量%のエチレン/アクリル酸共重合体中和物水溶液を得た。

分散槽中に、得られたエチレン/アクリル酸共重合体中和物水溶液8重量部、エチレン/酢酸ビニル共重合体けん化物(エチレン含有量32モル%、けん化度99.5モル%、重合度1000)100重量部、メチルアルコール935重量部および水503重量部を仕込み(メチルアルコール濃度65重量%)、70℃に昇温して還流しながら溶解した。

得られた溶液を攪拌下に5℃まで冷却し粒子を析出分散させ、エチレン/ビニルアルコール系共重合体分散液を得た。次いで、得られたエチレン/ビニルアルコール系共重合体分散液に水1678重量部を添加した(メチルアルコール濃度30重量%)。引き続き、100℃に昇温し混合溶媒中のメチルアルコールを加熱留去して、平均粒子径0.20 μm、固形分濃度32重量%のエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を得た。得られたエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を40℃で180日間放置したが、凝集は認められず、保存安定性は良好であった。

[0026] 実施例2

実施例1において、メチルアルコール935重量部および水503重量部に代えてイソプロピルアルコール855重量部および水743重量部を用い(イソプロピルアルコール濃度45重量%)、溶媒を加熱留去する前に添加する水の量を1520重量部に変更し

た(イソプロピルアルコール濃度25重量%)以外は実施例1と同様に行い平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ 、固形分濃度31重量%のエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を得た。得られたエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を 40°C で180日間放置したが、凝集は認められず、保存安定性は良好であった。

[0027] 実施例3

実施例1において、メチルアルコール935重量部および水503重量部に代えてメチルアルコール1045重量部、tert-ブチルアルコール255重量部および水849重量部を用い(メチルアルコールとtert-ブチルアルコールの合計濃度60重量%)、溶媒を加熱留去する前に添加する水の量を2426重量部に変更(メチルアルコールとtert-ブチルアルコールの合計濃度28重量%)した以外は実施例1と同様に行い、平均粒子径 $0.20\mu\text{m}$ 、固形分濃度31重量%のエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を得た。得られたエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を 40°C で180日間放置したが、凝集は認められず、保存安定性は良好であった。

[0028] 実施例4

実施例1において、メチルアルコール935重量部および水503重量部に代えてメチルアルコール1792重量部および水965重量部を用い(メチルアルコール濃度65重量%)、溶媒を加熱留去する前に添加する水の量を3217重量部に変更(メチルアルコール濃度30重量%)した以外は実施例1と同様に行ったところ、平均粒子径 $0.06\mu\text{m}$ 、固形分濃度28重量%のエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を得た。得られたエチレン/ビニルアルコール系共重合体水性分散液を 40°C で180日間放置したが、凝集は認められず、保存安定性は良好であった。

[0029] 実施例5

エチレン/アクリル酸共重合体(アクリル酸含有量21重量%)に水およびアクリル酸60モル%中和相当分の水酸化ナトリウムを加え 95°C で4時間溶解し、濃度25重量%のエチレン/アクリル酸共重合体中和物水溶液を得た。

分散槽中に、得られたエチレン/アクリル酸共重合体中和物水溶液8重量部、エチレン/酢酸ビニル共重合体けん化物(エチレン含有量47モル%、けん化度99.5モル%、重合度1000)100重量部、メチルアルコール1804重量部および水318重量

部を仕込み(メチルアルコール濃度85重量%)、70℃に昇温して還流しながら溶解した。

得られた溶液を攪拌下に5℃まで冷却し粒子を析出分散させ、エチレン／ビニルアルコール系共重合体分散液を得た。次いで、得られたエチレン／ビニルアルコール系共重合体分散液中に水3224重量部を添加した(メチルアルコール濃度34重量%)。引き続き、100℃に昇温し混合溶媒中のメチルアルコールを加熱留去して、平均粒子径0.20 μ m、固形分濃度31重量%のエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液を得た。得られたエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液を40℃で180日間放置したが、凝集は認められず、保存安定性は良好であった。

[0030] 比較例1

エチレン／アクリル酸共重合体(アクリル酸含有量21重量%)に水およびアクリル酸100モル%中和相当分の水酸化ナトリウムを加え、95℃で4時間溶解し、濃度25重量%のエチレン／アクリル酸共重合体中和物水溶液を得た。

分散槽中に、得られたエチレン／アクリル酸共重合体中和物水溶液8重量部、エチレン／酢酸ビニル共重合体けん化物(エチレン含有量32モル%、けん化度99.5モル%、重合度1000)100重量部、メチルアルコール637重量部および水1486重量部を仕込み(メチルアルコール濃度30重量%)、70℃に昇温して還流させたところ、エチレン／酢酸ビニル共重合体けん化物が溶解しなかった。

[0031] 比較例2

実施例1において、メチルアルコールを加熱留去する前に添加する水の量を1085重量部に変更(メチルアルコール濃度37重量%)した以外は実施例1と同様に混合溶媒中のメチルアルコールを加熱留去したところ、50℃を超えたあたりから樹脂が融着凝集し、エチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

[0032] 本発明によると、高濃度で長期間の保存安定性に優れ、かつ得られた水性分散液中の樹脂の粒子径が小さいエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液を

工業的に有利に製造することができる。

請求の範囲

- [1] (1)エチレン／ビニルアルコール系共重合体を水5～65重量%と水溶性有機溶媒35～95重量%とからなる混合溶媒に加熱溶解する工程、
(2)前記工程で得られた溶液を冷却してエチレン／ビニルアルコール系共重合体を析出させる工程、
(3)水を添加して前記混合溶媒中の水溶性有機溶媒の濃度を水と水溶性有機溶媒との合計量の35重量%未満に希釈する工程、及び、
(4)前記水溶性有機溶媒を留去する工程
を含む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水性分散液の製造方法。
- [2] エチレン／ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有量が15～65モル%、けん化度が80モル%以上である請求項1に記載のエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液の製造方法。
- [3] 水溶性有機溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール及びtert-ブチルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載のエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液の製造方法。
- [4] 混合溶媒が、塩基で中和されたエチレン／ α ， β -不飽和カルボン酸系共重合体を含む請求項1、2または3に記載のエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液の製造方法。
- [5] エチレン／ α ， β -不飽和カルボン酸系共重合体が、エチレン／アクリル酸共重合体、エチレン／メタクリル酸共重合体またはエチレン／アクリル酸／アクリル酸エチル共重合体である請求項4に記載のエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液の製造方法。
- [6] エチレン／ α ， β -不飽和カルボン酸系共重合体の使用量が、エチレン／ビニルアルコール系共重合体100重量部に対して0.01～20重量部である請求項4または請求項5に記載のエチレン／ビニルアルコール系共重合体水性分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ C08J3/07//C08L29:04

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)

Int. Cl.⁷ C08J3/03-3/07

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-61430 A (Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 26 May, 1981 (26.05.81), Page 1, lower left column, lines 6 to 17 (Family: none)	1-6
A	JP 54-101844 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 August, 1979 (10.08.79), Page 1, lower left column, lines 6 to 13 (Family: none)	1-6

☐ 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

29 June, 2005 (29.06.05)

Date of mailing of the international search report

19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J3/07 // C08L29:04

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.⁷ C08J3/03-3/07

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

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
A	JP 56-61430 A (製鉄化学工業株式会社) 1981. 05. 26、第1頁左下欄第6-17行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 54-101844 A (日本合成化学工業株式会社) 19 79. 08. 10、第1頁左下欄第6-13行 (ファミリーなし)	1-6

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

29. 06. 2005

国際調査報告の発送日

19. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268