

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/124234 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 29/04 (2006.01) C08K 3/24 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
C08F 216/06 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/101 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/047095

(22) 国際出願日: 2017年12月27日(27.12.2017)

(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 2016-257025 2016年12月28日(28.12.2016) JP

(71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 妹尾 竜太 (SENO Ryuta); 〒5300018 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 Osaka (JP). 畑中 誠 (HATANAKA Makoto); 〒5300018 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦, 外 (SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER PELLETS AND METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER PELLETS CONTAINING CONJUGATED POLYENE AND ALKALI EARTH METAL

(54) 発明の名称: エチレンービニルアルコール系共重合体ペレットおよび、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットの製造方法

(57) Abstract: Provided are ethylene-vinyl alcohol copolymer pellets that make it possible to suppress the occurrence of miniscule fish eyes having a diameter of 200 μm or less to an extremely high level and that are saponified ethylene-vinyl alcohol copolymer pellets containing a conjugated polyene and an alkali earth metal, said ethylene-vinyl alcohol copolymer pellets being characterized in that the content of the conjugated polyene in a pellet surface section is 30 ppb or more per pellet weight and the content of the alkali earth metal is 1-200 ppm per pellet weight.

(57) 要約: 直径が200 μm 以下の微小なフィッシュアイの発生を極めて高いレベルで抑制できるエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットとして、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットであって、当該ペレット表層部の共役ポリエンの含有量が、当該ペレット重量あたり30 ppb以上であり、かつアルカリ土類金属の含有量が当該ペレット重量あたり1~200 ppmであるであることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットを提供する。

WO 2018/124234 A1

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール系共重合体ペレットおよび、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フィルム成形したときに、成形加工性に優れ、フィッシュアイの少ないフィルムを提供できるエチレンービニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH」と称することがある）のペレットに関し、さらに詳しくは、ペレット表面に存在する共役ポリエンの含有量を調整し、かつ所定量のアルカリ土類金属を含有するEVOHペレットおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] EVOHは、分子鎖に含まれる水酸基が強固に水素結合して結晶部を形成し、かかる結晶部が外部からの酸素等の気体の侵入を防止するため、酸素バリア性をはじめとして、優れたガスバリア性を示すものである。このような特性を生かして、EVOHは、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、あるいはボトル等の包装容器等に成形されて利用されている。

[0003] EVOHは、通常、熔融成形によって、フィルム状、シート状、ボトル状、カップ状、チューブ状、パイプ状等の形状に成形、加工されて、実用に供される。したがって、EVOHの成形性、加工性は重要である。

[0004] しかし、EVOHは分子内に比較的活性な水酸基を有するため、酸素がほとんど無い状態の押出成形機内部でも、高温熔融状態による酸化・架橋反応が起こり、熱劣化物を生じるおそれがある。そして、この熱劣化物は、フィッシュアイの原因となるゲル状塊を発生させるという不都合があることが知られている。

[0005] かかる不都合を改善するために、EVOHに共役ポリエンを含有させるこ

とで熔融成形によるゲル状塊等のフィッシュアイの発生を抑制したEVOH組成物が特許文献1に提案されている。

[0006] 特許文献1では、酢酸ビニル系共重合体の製造方法において、酢酸ビニル等のモノマーを共重合した後、沸点20℃以上の共役ポリエンを添加し、さらには得られた酢酸ビニル系共重合体をケン化する方法を開示している。当該方法により製造されるEVOH組成物は、EVOHに沸点20℃以上の共役ポリエンを0.00002～1重量%（0.2ppm～10000ppm）、好ましくは0.0001～0.2重量%（1ppm～2000ppm）を含有する組成物であることが開示されている（段落0034）。

[0007] 特許文献1では、ポリエン化合物が最終ケン化物に残存すると、臭気の発生、滲み出し等の原因となるため、包装容器等に用いる観点からは、当該残存量が多すぎるのは望ましくないと説明されている。そして、ケン化後の水洗により洗浄除去されやすいポリエン化合物を用いることが好ましいと説明されている（段落0011）。

具体的には、酢酸ビニルをエチレン加圧下で重合させた後、共役ポリエンを添加し、エチレンを除去後、ケン化することによりEVOHを製造し、EVOH粒子を大量の水で洗浄して、目的とするEVOH粒子を得ている（実施例1）。

こうして得られたEVOH粒子を用いて作製したフィルムは、着色が少なく、100μm以上のゲル状塊の数は、100cm²あたり3～10個であることが示されている（表1参照）。

[0008] また、特許文献2では、成形時のフィッシュアイが少なく、着色も抑制され、さらには臭気も抑制されたビニルアルコール系重合体の製造方法として、酢酸ビニル系化合物を重合し、蒸留塔で未反応の酢酸ビニルを除去した後、重合禁止剤として、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン、スチレン誘導体、ハイドロキノン誘導体、キノン誘導体、ピペリジン誘導体、共役ポリエンの少なくとも1種を供給することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開平9－71620号公報

特許文献2：日本国特開2003－89706号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 近年、包装材料の外観および臭気に対する要求は益々厳しくなっており、溶融成形性を確保しつつ、さらなるフィッシュアイの発生を抑制することが望まれている。特に、直径が200 μ m以下の微小なフィッシュアイの発生についても充分抑制することができるEVOHペレットが求められるようになっている。

[0011] 本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、直径が200 μ m以下の微小なフィッシュアイの発生を極めて高いレベルで抑制できると共に、成形加工性に優れたEVOHペレットおよびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、共役ポリエンを含有するEVOHペレットについて、フィッシュアイの発生との関係を調べた。種々検討した結果、ペレット表層に所定量以上に共役ポリエンを存在させることで、フィッシュアイの発生を抑制できることを見出した。そのメカニズムについては明らかでないが、共役ポリエンを含有するEVOHペレットを押出機にて溶融させる際に、バレルやスクリー等の高温の金属と、ペレットとの接触部分となるペレット表面に、共役ポリエンが所定量以上存在することで、ペレット表面近傍で局所的に発生したラジカルをトラップし、フィッシュアイの発生を抑制できるためではないかと考えられる。

[0013] しかし、ペレットの表層付近に高濃度の共役ポリエンを含有するEVOHペレットは成形加工時に押出機のホッパー下で異音の発生が増加することが確認された。これは押出機内の溶融可塑化部にて、ペレットを溶融するため

の負担が押出機（スクリー）に生じていることを示しており、ペレットの溶融が順調に進行しておらず、フィード性が低下していることを意味する。ペレット表層付近の共役ポリエンの存在によって、ペレット同士の摩擦力が高くなりフィード性が低下したものと思われる。

[0014] そこで、EVOHペレットの成形加工性について、ペレットの表層付近に高濃度の共役ポリエンを含有するEVOHペレットと、そのEVOHペレットがアルカリ土類金属を含有することとの関係について検討した。その結果、特定量のアルカリ土類金属を含有するEVOHペレットは、フィード性が改善し、異音の発生が減少することが確認された。そして、このペレットの表層付近に高濃度の共役ポリエンを含有するEVOHペレットに特定量のアルカリ土類金属を含有させることで成形加工性に優れることを見出した。

[0015] 一方、共役ポリエンを含有するEVOHペレットが過剰のアルカリ土類金属を含有した場合はドローレゾナンスが生じ、成形加工性が低下することを見出した。そのメカニズムは明らかではないが、高温の金属部と接したEVOHは分子切断等によりラジカルを発生するが、共役ポリエンはラジカルを捕捉するため、分子切断したEVOHは他の分子鎖に架橋することなく、分子量が低下して低粘度化する。また、EVOHにアルカリ土類金属を含有させるとEVOHの溶融粘度は経時的に低下することが知られている。共役ポリエン含有EVOHペレットが過剰のアルカリ土類金属を含有する場合、共役ポリエンによる低粘度化と相まって、溶融粘度が低下することで溶融張力も低下し、ドローレゾナンスが生じたものと推測される。

[0016] すなわち、本発明は、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するEVOHペレット（以下、単に「共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット」と称する場合がある）であって、当該ペレット表層部の共役ポリエンの含有量が、当該ペレット重量あたり30ppb以上であり、かつアルカリ土類金属の含有量が当該ペレット重量あたり1～200ppmであるEVOHペレットを第1の要旨とする。

[0017] また、本発明は、上記第1の要旨の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属

含有EVOHペレットを製造する方法であって、EVOHのペレットと共役ポリエンを含有する処理液とを接触させる工程、EVOHのペレットとアルカリ土類金属とを接触させる工程を備える共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの製造方法を第2の要旨とする。

発明の効果

- [0018] 本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットは、当該ペレット表層部の共役ポリエンの含有量が、当該ペレット重量あたり30ppb以上であり、かつアルカリ土類金属の含有量が当該ペレット重量あたり1～200ppmに設定されている。そのため、この共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットは、押出機中におけるフィード性および成形加工性に優れる。また、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを用いた溶融成形物は、フィッシュアイの発生を抑制する効果に優れる。
- [0019] また、本発明のなかでも、特に、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット全体の共役ポリエン全含有量が、上記ペレット重量あたり0.1～10000ppmであると、よりフィッシュアイの発生を抑制する効果に優れるものとなる。
- [0020] さらに、本発明のなかでも、特に、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット全体の共役ポリエン全含有量に対するペレット表層部の共役ポリエン含有量の重量比（表層部共役ポリエン含有量／共役ポリエン全含有量）が、 1.5×10^{-5} 以上であると、より一層フィッシュアイの発生を抑制する効果に優れるものとなる。
- [0021] そして、本発明のなかでも、特に、共役ポリエンが、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、およびソルビン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であると、EVOHのペレット表面への付着量の調整が容易となる。
- [0022] また、本発明の、EVOHのペレットと共役ポリエンを含有する処理液とを接触させる工程、EVOHのペレットとアルカリ土類金属とを接触させる工程を備える共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの

製造方法によると、従来の製造設備を利用して、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを製造することができる。

[0023] そして、本発明の製法において、上記EVOHのペレットが、EVOHのアルコール溶液または水／アルコール混合溶液を凝固してペレット化したものであると、ペレットを多孔質のEVOHのペレットとすることができる。

[0024] さらに、本発明の製法において、上記EVOHのペレットが、多孔質ペレットであると、効率的に共役ポリエンをEVOHのペレットの表層部に取り込ませることができる。

[0025] また、本発明の製法において、上記EVOHをケン化する前の、エチレンービニルエステル系共重合体の製造工程が、重合禁止剤として共役ポリエンを配合する工程を備えると、得られる共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを溶融成形したフィルム中のフィッシュアイ等の発生を抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明を詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、これらの内容に特定されるものではない。

[0027] 本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットは、当該ペレット表層部の共役ポリエン含有量が、当該ペレット重量あたり30ppb以上であり、かつアルカリ土類金属の含有量が当該ペレット重量あたり1～200ppmである。

[0028] ここで、「ペレット表層部の共役ポリエン含有量」とは、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット表層近くに存在している共役ポリエンの量をいい、具体的には、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット20gを、蒸留水：メタノール＝1：1（体積比）の混合液30mL中で10分間攪拌して得られる溶液中の共役ポリエン含有量を、液体クロマトグラフを用いて定量し、上記EVOHペレット重量（20g）で除したものである。

[0029] 本発明において「アルカリ土類金属の含有量」とは、共役ポリエンおよび

アルカリ土類金属含有EVOHペレットの表面、または内部、またはその両方に含有するアルカリ土類金属の量をいう。具体的には、EVOHペレット表面にのみアルカリ土類金属を含有する場合は、EVOHペレット表面へのアルカリ土類金属の添加量を含有量としてもよく、EVOHペレット内部にアルカリ土類金属を含有する場合は、例えば、乾燥状態の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを灰化後、塩酸水溶液に溶解して、誘導結合プラズマ発光分析計（ICP-AES）によって測定を行い、標準液の検量線からアルカリ土類金属の含有量を定量する方法等により得られた値をペレット全体の含有量に換算したものである。

[0030] 以下、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの説明に先立って、各構成成分、および、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有させる前のEVOHペレットの製造方法について説明する。

[0031] <EVOH>

本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを構成するEVOHは、通常、エチレンとビニルエステルモノマーとの共重合体（エチレンービニルエステル系共重合体）をケン化させることにより得られる樹脂であり、一般的にエチレンービニルアルコール系共重合体やエチレンー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。

[0032] 上記ビニルエステルモノマーとしては、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。他のビニルエステルモノマーとしては、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、バ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を用いることができる。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。

[0033] 上記エチレンおよび上記ビニルエステルモノマーは、通常、ナフサ等の石油由来の原料が用いられているが、シェールガス等天然ガス由来の原料や、さとうきび、テンサイ、トウモロコシ、ジャガイモ等に含まれる糖、デンプン等の成分、またはイネ、麦、キビ、草植物等含まれるセルロース等の成分から精製した植物由来の原料からのモノマーを用いてもよい。

[0034] 本発明で用いられるEVOHには、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（「その他のコモノマー」と称する）が共重合されていてもよい。

その他のコモノマーとしては、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；3-ブテン-1-オール、3-ブテン-1,2-ジオール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等の水酸基含有 α -オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物等の誘導体；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；トリメチルー（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。

[0035] エチレンとビニルエステルモノマー、必要に応じて用いるその他のコモノマーとの共重合は、公知の重合法、すなわち溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合等により行うことができ、均一拡散の観点から、溶液重合が好ましく用いられる。また、重合方式は、連続式、回分式のいずれであってもよい。

[0036] 上記溶液重合は、通常、重合缶にビニルエステルモノマー、溶媒および重合触媒を含有させた溶液を投入し、当該溶液を攪拌しながら、エチレンを圧入し加温して重合させることにより行う。エチレン圧は、通常２０～８０ｋｇ／ｃｍ²程度である。

[0037] 上記溶媒としては、アルコール類が好ましいが、その他エチレン、酢酸ビニルおよびエチレン－酢酸ビニル共重合体を溶解し得る有機溶剤（ジメチルスルホキシド等）を用いることができる。アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ｎ－ブタノール、ｔ－ブタノール等の炭素数１～１０の脂肪族アルコールを用いることができる。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。これらのなかでも特にメタノールが好ましい。

[0038] 溶液重合に使用する触媒としては、ラジカル開始剤であれば特に制限なく用いることができるが、好ましくは２，２’－アゾビスー（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスー（２，４，４－トリメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビスー（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスー（２－メチルイソブチラート）等のアゾ化合物；ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーピバレート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチ

ルヘキノエート等のアルキルパーエステル類；ビスー（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス（２－エチルヘキシル）ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピ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；アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ジプロピルパーオキシド等のパーオキシド類等のアゾニトリル系開始剤および有機過氧化物系開始剤等の開始剤を用いることができる。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。ただし、回分式の重合方法において、半減期が短い触媒を用いる場合には、触媒の一括仕込みはできず、連続投入する必要がある。

[0039] 重合温度は、通常２０～９０℃、好ましくは４０℃～７０℃である。重合時間は、通常２～１５時間、好ましくは３～１１時間である。連続式重合の場合には重合缶内の平均滞留時間が同程度の時間であることが好ましい。

[0040] 溶液重合の場合、所定の重合率に達したら、重合を停止させる。重合率は、仕込みビニルエステルモノマーに対して、通常１０～９０モル％、好ましくは３０～８０モル％である。また、重合後の溶液中の樹脂分は、通常５～８５重量％、好ましくは２０～７０重量％である。

[0041] 上記重合の停止は、通常、重合禁止剤を添加することにより行われる。重合禁止剤としては、Ｎ，Ｎ－ジアルキルヒドロキシルアミン、スチレン誘導体、ハイドロキノン誘導体、キノン誘導体、ピペリジン誘導体、共役ポリエン等を用いることができる。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。これらのうち、共役ポリエンが好ましく用いられる。共役ポリエンは、最終的に得ようとするペレットの表層部の含有量との関係で、残存していても、フィッシュアイ等の発生抑制に寄与することができるからである。

[0042] 重合禁止剤として用いられる共役ポリエンとしては、後述の共役ポリエンで列挙する化合物を用いることができる。

[0043] 上記重合禁止剤として用いられる共役ポリエンは、重合に用いた溶媒等に溶解させて共役ポリエン溶液として添加することが、均一拡散の観点から好ましい。

重合禁止剤として共役ポリエンを用いる場合、その添加量は、ビニルエステルモノマーの仕込み量100重量部に対して、通常0.0001～3重量部、好ましくは0.0005～1重量部、さらに好ましくは0.001～0.5重量部である。

[0044] 重合終了後のエチレンービニルエステル系共重合体溶液は、未反応のエチレンガス、未反応のビニルエステルモノマーを除去し、次いで、ケン化を行う。

上記未反応のエチレンガスは、例えば、蒸発除去等によって除去することができる。また、エチレンービニルエステル系共重合体溶液から未反応のビニルエステルモノマーを除去する方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部から該エチレンービニルエステル系共重合体溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部よりメタノール等の有機溶剤蒸気を吹き込み、塔頂部よりメタノール等の有機溶剤と未反応ビニルエステルモノマーとの混合蒸気を流出させ、塔底部より未反応ビニルエステルモノマーを除去したエチレンービニルエステル系共重合体溶液を取り出す方法等を採用することができる。

[0045] ケン化は、公知の方法により行うことができる。通常、上記未反応ビニルエステルモノマーを除去したエチレンービニルエステル系共重合体溶液に、ケン化用触媒を添加することによりケン化反応が開始する。

また、ケン化の方式としては、連続式、回分式いずれも可能である。

上記ケン化用触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラート等のアルカリ触媒が用いられる。

[0046] ケン化条件は、使用するケン化用触媒、エチレンービニルエステル系共重合体のエチレン構造単位の含有量、所望のケン化度等により異なるが、例えば、回分式の場合の好適なケン化条件は次の通りである。

ケン化反応温度は30～60℃、ケン化用触媒の使用量は通常0.001～0.6当量（ビニルエステル基当り）が好ましい。ケン化時間は、ケン化条件、目的とするケン化度に依存するが、通常1～6時間から選択される。

[0047] このようにしてEVOHの溶液またはスラリーが得られる。EVOHの溶液またはスラリーにおけるEVOHの含有率は、10～50重量％程度とすることが好ましい。また、このEVOHの溶液またはスラリーは、溶媒を用いて含有率を調整することも可能であり、溶媒としては、通常、メタノール等のアルコール、水／アルコール混合液が好ましく用いられる。

[0048] 本発明で用いるEVOHは、さらに、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」が施されていてもよい。

[0049] 以上のようなEVOHは、エチレン由来の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が通常含まれる。その他のモノマーを共重合した場合、当該モノマーに由来する構造単位が、さらに含まれる。

[0050] 本発明で用いられるEVOHは、以下のような組成を有することが好ましい。

[0051] 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、通常20～60モル％、好ましくは25～50モル％である。かかる含有量が低すぎる場合は、高湿下のガスバリア性、熔融成形性が低下する傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が低下する傾向がある。

[0052] 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、通常90～100モル％、好ましくは95～100モル％である。かかるケン化度が低すぎる場合にはガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

[0053] ＜共役ポリエン＞

本発明で用いられる共役ポリエンとは、炭素－炭素二重結合と炭素－炭素

単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素－炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエンは、2個の炭素－炭素二重結合と1個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3個の炭素－炭素二重結合と2個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエンであってもよい。ただし、共役する炭素－炭素二重結合の数が8個以上になると共役ポリエン自身の色により成形物が着色する懸念があるので、共役する炭素－炭素二重結合の数が7個以下であるポリエンであることが好ましい。また、2個以上の炭素－炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も共役ポリエンに含まれる。

[0054] このような共役ポリエンとしては、例えば、イソプレン、2，3－ジメチル－1，3－ブタジエン、2，3－ジエチル－1，3－ブタジエン、2－t－ブチル－1，3－ブタジエン、1，3－ペンタジエン、2，3－ジメチル－1，3－ペンタジエン、2，4－ジメチル－1，3－ペンタジエン、3，4－ジメチル－1，3－ペンタジエン、3－エチル－1，3－ペンタジエン、2－メチル－1，3－ペンタジエン、3－メチル－1，3－ペンタジエン、4－メチル－1，3－ペンタジエン、1，3－ヘキサジエン、2，4－ヘキサジエン、2，5－ジメチル－2，4－ヘキサジエン、1，3－オクタジエン、1，3－シクロペンタジエン、1，3－シクロヘキサジエン、1－フェニル－1，3－ブタジエン、1，4－ジフェニル－1，3－ブタジエン、1－メトキシ－1，3－ブタジエン、2－メトキシ－1，3－ブタジエン、1－エトキシ－1，3－ブタジエン、2－エトキシ－1，3－ブタジエン、2－ニトロ－1，3－ブタジエン、クロロプレン、1－クロロ－1，3－ブタジエン、1－ブロモ－1，3－ブタジエン、2－ブロモ－1，3－ブタジエン、フルベン、トロポン、オシメン、フェランドレン、ミルセン、ファル

ネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素－炭素二重結合 2 個の共役構造よりなる共役ジエン； 1， 3， 5－ヘキサトリエン、 2， 4， 6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合 3 個の共役構造からなる共役トリエン；シクロオクタテトラエン、 2， 4， 6， 8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合 4 個以上の共役構造からなる共役ポリエン等があげられる。なお、 1， 3－ペンタジエン、ミルセン、ファルネセンのように、複数の立体異性体を有するものについては、そのいずれを用いてもよい。かかる共役ポリエンは 2 種類以上のものを併用することもできる。

[0055] これらのうち、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、およびソルビン酸塩は、カルボキシル基を有しており、水との親和性が高いことから、EVOHペレット表面への付着量の調整が容易となり、特に好ましい。

[0056] <アルカリ土類金属>

本発明で用いられるアルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムがあげられる。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。これらのうち、好ましくはカルシウムである。

[0057] 本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットに上記のアルカリ土類金属を含有させるためのアルカリ土類金属源としては、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属塩等のアルカリ土類金属化合物があげられる。なかでも分散性の点からアルカリ土類金属塩が好ましい。また、本発明に用いるアルカリ土類金属化合物は、経済性と分散性の点から、無機層状化合物や複塩を除くことが好ましい。

[0058] 上記のアルカリ土類金属塩の塩としては、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等の無機塩；酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリン酸塩等の炭素数 2～11 のモノカルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸

塩、セバチン酸塩等の炭素数2～11のジカルボン酸塩、ラウリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12-ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン酸塩、モンタン酸塩等の炭素数12以上のモノカルボン酸塩等の有機酸塩等があげられる。これらは単独でもしくは2種類以上併せて用いることができる。これらの中で好ましくは、リン酸塩である。また、複数種のアルカリ土類金属を用いた場合のアルカリ土類金属の含有量は、全アルカリ土類金属を合計した含有量である。

[0059] <その他の成分>

なお、本発明の共役ポリエーテルおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットには、本発明の効果を阻害しない範囲内（例えば20重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、一般的にEVOH組成物に用いられるEVOH以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含むことができる。

[0060] また、本発明の共役ポリエーテルおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットには、必要に応じて、一般にEVOHに配合する配合剤、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、乾燥剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、硬化剤、発泡剤、結晶核剤、防曇剤、生分解用添加剤、シランカップリング剤、酸素吸収剤、充填剤、各種繊維等の補強材等が含有されていてもよい。特に、リン酸、ピロリン酸、亜リン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、クエン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、酢酸等の酸または多塩基酸の部分塩を含有してもよい。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。

[0061] <EVOHのペレットの製造>

EVOHからペレットを製造する方法としては、従来公知の方法を採用でき、例えば、

a) 流動状のEVOHを押出機の吐出口から押出し、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、

b) 流動状のEVOHを凝固浴中に押出し、冷却固化により得られたEVO

Hストランドをカットするストランドカット方式、
等があげられる。なかでも、後述する多孔質ペレットが得られる点で、b) ストランドカット方式が好ましい。

[0062] 上記a) ホットカット方式、b) ストランドカット方式のいずれであっても、ペレット原料として使用するEVOHとしては、(α) 上述のEVOHの製造方法において、ケン化により得られたEVOHの溶液またはスラリー、またはEVOH含水組成物（以下、「EVOH溶液・含水組成物」と称することがある）；あるいは(β) EVOH（乾燥EVOH組成物）のペレットを溶融し、かかる溶融状態のEVOHを用いることができる。

[0063] 上記EVOH含水組成物とは、EVOHの溶液またはスラリーの含水率を、水または溶媒を用いて適宜調整したものであり、EVOH含水組成物中におけるEVOHの濃度は、20～60重量%である。

[0064] 上記の溶媒としては、アルコール、水／アルコール混合溶媒等を用いることができる。これらのうち、水／アルコール混合溶媒が好ましい。上記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等の炭素数1～10の脂肪族アルコールを用いることができ、特にメタノールが好ましい。また、水／アルコール混合重量比は、80／20～5／95が好ましい。

[0065] 上記EVOH含水組成物は、EVOH100重量部に対し、アルコールを0～10重量部、水を10～500重量部含有することが好ましい。

[0066] 上記EVOHの溶液またはスラリーの含水率を調整する方法としては特に限定しないが、含水率を上げるためには、EVOHの溶液またはスラリーに上記の溶媒をスプレーする方法、EVOHの溶液またはスラリーと上記の溶媒を混合する方法、EVOHの溶液またはスラリーを上記の溶媒の蒸気と接触させる方法等を採用できる。含水率を下げるためには、適宜乾燥すればよく、例えば流動式熱風乾燥機あるいは静置式熱風乾燥機を用いて乾燥することができる。

[0067] つぎに、a) ホットカット方式および、b) ストランドカット方式につい

て説明する。

[0068] a) ホットカット方式

EVOH溶液・含水組成物をペレット原料として押出機に投入する場合、押出機内でのEVOH溶液・含水組成物の温度は、70～170℃が好ましく、より好ましくは80～170℃、さらに好ましくは90～170℃である。EVOH溶液・含水組成物の温度が低すぎる場合は、EVOHが完全に溶融しない傾向があり、高すぎる場合は、EVOHが熱劣化を受けやすくなる傾向がある。

また、乾燥EVOH組成物をペレット原料として押出機に投入する場合、押出機内での乾燥EVOH組成物の温度は150～300℃が好ましく、より好ましくは160～280℃、さらに好ましくは170～250℃である。

なお、上記EVOH溶液・含水組成物および乾燥EVOH組成物の押出機内での温度とは、押出機シリンダーに設置した温度センサーにより押出機先端部吐出口付近で検出した温度をいう。

[0069] 押出機のダイスから押し出されるEVOH溶液・含水組成物または乾燥EVOH組成物、すなわち溶融状態にあるEVOHは、冷却固化する前にカットされる。カット方式は、大気中でカットするホットカット方式（空中ホットカット方式）、冷却水で満たされたカッター設置容器内に押出され冷却水中でカットする水中カット方式のいずれでもよい。

[0070] 水中カット方式における冷却水の温度は、溶融状態で押し出されたEVOHが瞬時に固化（凝固）しない程度の温度であり、EVOH溶液・含水組成物を原料として用いる場合の冷却水の温度は-20～50℃とすることが好ましく、より好ましくは-5～30℃である。

また、乾燥EVOH組成物を原料とする場合、EVOH溶液・含水組成物を原料として用いる場合よりも凝固しやすいことから、水中カット方式における冷却水の温度は、EVOH溶液・含水組成物を原料とする場合よりも高く、通常0～90℃であり、好ましくは20～70℃である。

[0071] 上記冷却水は、水に限定されず、水／アルコール混合溶液；ベンゼン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジプロピルエーテル等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機エステル類等も用いることができる。これらのうち、取扱い性が容易という点から、水、または水／アルコール混合溶液が用いられる。水／アルコール混合溶液において、水／アルコール（重量比）は通常90／10～99／1である。なお、上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールを用いることができ、工業上、メタノールが好ましく用いられる。

[0072] b) スtrandカット方式

EVOH溶液・含水組成物をペレット原料として押出機に投入する場合、凝固浴に押出されるEVOHの温度は、通常、10～100℃、凝固浴の温度は、押し出されたEVOHが冷却固化できる温度で、通常、-10～40℃であり、滞留時間は、通常、10～400秒間程度である。

また、乾燥EVOH組成物をペレット原料として押出機に投入する場合、凝固浴にEVOHが押し出される温度は、通常、150～300℃、凝固浴の温度は通常0～90℃であり、滞留時間は2～400秒間程度である。

[0073] 凝固浴に用いる凝固液としては、上記a) ホットカット方式の冷却水と同様の溶液を採用することができる。

[0074] このようにして、EVOHのペレットが得られる。

[0075] 以上のようなEVOHのペレットのうち、後述する共役ポリエンの含有処理の点から、多孔質ペレットとすることが好ましい。上記多孔質ペレットは、上記b) スtrandカット方式において、ペレット原料としてEVOHのアルコールまたは水／アルコール溶液（EVOH含水組成物）を用いることで得ることができる。EVOHのペレットが多孔質である場合、この孔内へ共役ポリエンが浸透することで、共役ポリエンをペレット中に保持しやすくなり、効率的に共役ポリエンをペレット表層部へ取り込ませることができる。そして、多孔質ペレットの孔の大きさは、その孔内へ共役ポリエンが浸透

できる範囲であればよく、特に制限されない。

[0076] EVOHのペレットの形状は、通常、ペレットの製造方法に依存し、種々の形状のものをを用いることができ、上記各方法によって得られるEVOHのペレットおよび本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの形状は任意である。ペレットの形状としては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形、不定形等があるが、通常、オーバル形、または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は長径が通常1～10mm、好ましくは2～7mmであり、短径は通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、円柱形の場合は底面の直径が通常1～10mm、好ましくは2～7mmであり、長さは通常1～10mm、好ましくは3～8mmである。

[0077] 上記ペレット原料として用いられるEVOH溶液・含水組成物は、通常、ケン化時に用いられたアルカリ触媒、副生塩類、その他不純物等を含有している。このため、かかるEVOH溶液・含水組成物をペレット原料として作製したEVOHのペレットには、通常、これらの不純物等が含有されている。したがって、このようにして得られる多孔質ペレットは、水洗処理に供してもよい。

[0078] また、前述のEVOHの製造工程において、重合禁止剤として共役ポリエンを用いて得られたEVOHのペレットを、水洗処理する場合、共役ポリエンも除去されうるが、除去されやすさは共役ポリエンの極性等により異なり、一定量の共役ポリエンがEVOHのペレット中に残存することになる。

[0079] <共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの製造>

本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットは、下記共役ポリエン含有EVOHペレットの製造工程と、アルカリ土類金属含有EVOHペレットの製造工程とを経ることにより得ることができる。これらの工程は、どちらの工程を先に行ってもよく、また同時に行ってもよい。上記工程を同時に行う場合は、例えば、共役ポリエンとアルカリ土類金属が溶解した処理液を用いる等により行うことができる。

なかでも、作業効率の点から、共役ポリエン含有EVOHペレットの製造工程を先に行い、アルカリ土類金属含有EVOHペレットの製造工程をつぎに行うことが好ましい。

[0080] <共役ポリエン含有EVOHペレットの製造>

上記共役ポリエン含有EVOHペレットは、前記EVOHのペレット表面に共役ポリエンを含有させることにより製造することができる。

[0081] 共役ポリエンをEVOHのペレット表面に含有させる方法としては、予め作製したEVOHのペレットと共役ポリエンとを接触させる方法の他、EVOHのペレット製造段階で共役ポリエンを含有させる方法等を用いることができる。

[0082] すでに述べたとおり、共役ポリエンは重合禁止剤として用いることができることから、重合終了時に、重合禁止剤として共役ポリエンを添加することで、共役ポリエンEVOHのペレットを製造することができる。しかしながら、かかる方法で製造されるEVOHのペレットの場合、ペレット全体に共役ポリエンがほぼ均等に含有されるため、表層部における共役ポリエンの含有量が低くなる傾向にある。また、重合禁止剤として添加する共役ポリエン量を増大させると、ペレットの着色の原因ともなるため、ペレット製造後に水洗が必要となる場合もある。このため、EVOHのペレット製造段階でペレット表層部の共役ポリエン量を、フィッシュアイの発生抑制に効果的な量に調節することは一般に困難である。

[0083] したがって、EVOHのペレットの表層部に共役ポリエンを含有させるには、予め作製したEVOHのペレットと共役ポリエンとを接触させる方法が好ましい。

[0084] 予め作成したEVOHのペレットと共役ポリエンとを接触させる方法としては、EVOHのペレットと共役ポリエンを含有する処理液（以下、「共役ポリエン含有処理液」と称することがある）とを接触させる方法が好ましいが、他の接触方法として、共役ポリエンをEVOHのペレットに直接添加して混ぜ合わせてもよい。

[0085] 上記EVOHのペレットと共役ポリエン含有処理液とを接触させる方法としては、例えば、共役ポリエン含有処理液をEVOHのペレットに噴霧する方法；共役ポリエン含有処理液にEVOHのペレットを浸漬する方法；EVOHのペレットを共役ポリエン含有処理液で洗浄する方法；表面を特定の高温に調節したEVOHのペレットに共役ポリエン含有処理液をスプレー等して溶液コーティングする方法等により実施することができる。これらのうち、共役ポリエン含有処理液に浸漬する方法や、共役ポリエン含有処理液で洗浄する方法が好ましく用いられる。

[0086] 上記EVOHのペレットを共役ポリエン含有処理液と接触させる方法は、EVOHのペレット表層部の共役ポリエン含有量を効率よく増大させることができる。さらに、処理液の共役ポリエン濃度を調整することで、ペレット表層部の共役ポリエン含有量を高精度に調整することが可能という有利な点がある。

[0087] またさらに、EVOHのペレットを共役ポリエン含有処理液と接触させることによる、共役ポリエン含有処理は、他の好ましい添加剤、特に酢酸、酢酸塩（アルカリ土類金属を除く）、ホウ酸等のホウ素含有化合物の濃度調節処理を兼ねることもできる。具体的には、共役ポリエンとともに、酢酸、酢酸塩（アルカリ土類金属を除く）、ホウ酸等のホウ素含有化合物等の添加剤を含有する処理液を用いればよい。かかる方法により、他の添加成分と共役ポリエンとの含有比率を容易に調整することができる。

[0088] 共役ポリエン含有処理液における共役ポリエンの濃度は、共役ポリエン含有処理液の重量あたり、通常0.01～500ppm、好ましくは0.1～50ppmである。かかる濃度が低すぎると、所定量の共役ポリエンを含有させることが困難となる傾向があり、高すぎると共役ポリエンの析出物がペレット表面に付着することにより、塊状の凝集物が成形フィルム中に発生するおそれがある。

[0089] 共役ポリエンの水溶液との接触処理において、共役ポリエンの濃度、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のペ

レットの含水率等を変更することにより、表層部における共役ポリエン含有量をコントロールすることが可能である。

[0090] 共役ポリエンとの接触処理後のEVOHのペレットは、そのまま次の工程に供してもよいが、通常、ペレットを乾燥することが好ましい。かかる乾燥に際しては公知の方法を採用することができ、例えば、円筒・溝型攪拌乾燥器、円筒乾燥器、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を用いた流動乾燥や回分式箱型乾燥器、バンド乾燥器、トンネル乾燥器、縦型サイロ乾燥器等を用いた静置乾燥等により乾燥すればよい。80～150℃の窒素ガス等の気体を乾燥器内を通過させることで、効率よく乾燥させることができる。

[0091] 以上のようにして共役ポリエン含有EVOHペレットが得られる。

[0092] <アルカリ土類金属含有EVOHペレットの製造>

アルカリ土類金属含有EVOHペレットは、前記EVOHのペレットにアルカリ土類金属を含有させることにより製造することができる。

[0093] EVOHのペレットにアルカリ土類金属を含有させる方法としては、予め作製したEVOHのペレットとアルカリ土類金属とを接触させる方法が好ましいが、他の方法として、EVOHのペレット製造段階でアルカリ土類金属と接触させる方法によりアルカリ土類金属を含有させてもよい。

[0094] 上記予め作製したEVOHのペレットとアルカリ土類金属とを接触させる方法としては、例えば、アルカリ土類金属を含有する溶液をEVOHのペレットに噴霧する方法；アルカリ土類金属を含有する溶液にEVOHのペレットを浸漬する方法；アルカリ土類金属を含有する溶液を攪拌しながら、EVOHのペレットを投入する方法；アルカリ土類金属化合物の粉末をEVOHのペレットに直接添加して混ぜ合わせる方法等があげられる。これらのうち、アルカリ土類金属を効率よく含有させることができる点で、アルカリ土類金属化合物の粉末をEVOHのペレットに直接添加して混ぜ合わせる方法が好ましく用いられる。

[0095] 上記アルカリ土類金属化合物の粉末をEVOHのペレットに直接添加する

場合は、添加量をアルカリ土類金属の含有量とすることができ、添加するアルカリ土類金属化合物の添加量は、アルカリ土類金属換算でEVOHのペレットあたり、通常1～200ppmであり、好ましくは5～100ppm、特に好ましくは10～50ppmである。アルカリ土類金属の含有量が少なすぎると、押出機のホッパーにEVOHのペレットを投入した際のフィード性が低下する傾向があり、多すぎるとフィルムへの成形加工時にドロレゾナンスが発生しやすくなる傾向がある。

[0096] 上記工程により、アルカリ土類金属含有EVOHペレットが得られる。

[0097] 上記共役ポリエンを含有させる工程、およびアルカリ土類金属を含有させる工程を経ることにより、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを得ることができる。

[0098] <共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット>

本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット表層部の共役ポリエン含有量は、当該ペレット重量あたり30ppb以上、好ましくは34ppb以上、さらに好ましくは38ppb以上である。ペレット表層部の共役ポリエン含有量を、上記の数値以上とすることにより、直径200μm以下の微小なフィッシュアイ発生についても効果的に抑制することができる。また、共役ポリエンの含有量が少ないとフィッシュアイが多く発生する。なお、表層部の共役ポリエンの含有量の上限は、通常10000ppb（10ppm）、好ましくは8000ppb（8ppm）、特に好ましくは5000ppb（5ppm）である。

[0099] 上記表層部の共役ポリエン含有量は、先に記載したとおり、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット20gを、水／メタノール＝1／1（体積比）の混合液30mL中に20℃で10分間攪拌して得られる溶液について、液体クロマトグラフを用いて共役ポリエンの含有量を定量し、上記EVOHペレットの重量（20g）で除することによって測定される。

[0100] なお、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレ

トは、少なくとも上記測定方法で測定される上記ペレット表層部の共役ポリエンの存在量が当該ペレット重量あたり30ppb以上であればよい。かかる共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット内部には共役ポリエンがほとんど存在しない場合であってもよいし、当該ペレット内部にさらに多量の共役ポリエンが含有されている場合であってもよい。

[0101] 例えば、前記EVOHの製造工程において、重合禁止剤として共役ポリエンを添加したペレット原料（EVOH溶液・含水組成物）を用いた場合、ペレット内部の共役ポリエンの含有量は高くなる傾向にある。

[0102] 共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット内部にも共役ポリエンが含有されている場合、共役ポリエンの全含有量は、当該ペレット重量あたり、通常0.1～10000ppm、より好ましくは0.5～8000ppm、さらに好ましくは1～5000ppm、特に好ましくは1～2000ppmである。共役ポリエンの全含有量が少なすぎると、相対的にペレット表層部における共役ポリエンの含有量が少なくなり、フィッシュアイが増加する傾向にある。また、共役ポリエンの含有量が多くなりすぎると、共役ポリエン自身の色により成形物が着色するおそれがある。

[0103] 上記「共役ポリエンの全含有量」とは、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットが含有する共役ポリエンの含有量をいい、具体的には、かかる共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを粉砕した後、溶媒抽出を行い、抽出液中の共役ポリエンの量を、液体クロマトグラフを用いて測定される値から換算される量である。

[0104] 共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット全体の共役ポリエン全含有量に対する、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット表層部における共役ポリエンの含有量の重量比（表層部共役ポリエン含有量／共役ポリエン全含有量）は、通常 1.5×10^{-5} 以上、好ましくは 3×10^{-5} 以上、さらに好ましくは 5×10^{-5} 以上である。当該ペレット全体の共役ポリエン全含有量に対する当該ペレット表層部における共役ポリエンの含有量の重量比が小さすぎると、フィッシュアイ発生の抑制効果が低下

する傾向がある。なお、上限値は、通常 1×10^{-2} である。

[0105] また、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットにおいて、アルカリ土類金属の含有量は、当該ペレット重量あたり、 $1 \sim 200 \text{ ppm}$ であり、好ましくは $5 \sim 100 \text{ ppm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 50 \text{ ppm}$ である。アルカリ土類金属の含有量が少なすぎると、押出機のホッパーに共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを投入した際のフィード性が低下し、多すぎるとフィルムへの成形加工時にドローレゾナンスが発生しやすくなる。

[0106] 上記「アルカリ土類金属の含有量」とは、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの表面、または内部、またはその両方に含有するアルカリ土類金属の量をいう。具体的には、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット表面にのみアルカリ土類金属を含有する場合は、EVOHペレット表面へのアルカリ土類金属の添加量を含有量としてもよく、EVOHペレット内部にアルカリ土類金属を含有する場合は、例えば、乾燥状態の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを灰化後、塩酸水溶液に溶解して、誘導結合プラズマ発光分析計（ICP-AES）によって測定を行い、標準液の検量線からアルカリ土類金属の含有量を定量する方法等により得られた値を共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット全体の含有量に換算したものである。

[0107] 本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの含水率は、通常 $0.01 \sim 1$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 0.5$ 重量%である。含水率が少なすぎると水分子によるEVOHの可塑化が起こらず、押出成形時に上記EVOHペレットが溶融しづらくなり、未溶融物に起因するフィッシュアイが生じやすくなる傾向があり、多すぎると押出成形時に発泡現象が起こり、成形物の外観が悪化しやすくなる傾向がある。

[0108] また、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットのメルトフローレート（MFR）（ 210°C 、荷重 2160 g ）は、通常 $0.5 \sim 100 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、好ましくは $1 \sim 50 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、特に好ましくは

3～35 g／10分である。かかるMFRが大きすぎる場合には、製膜性が不安定となる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となる傾向がある。

[0109] <用途>

本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットは、溶融成形法により、例えばフィルム、シート、カップやボトル等に成形することができる。かかる溶融成形方法としては、押出成形法（Tダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）、射出成形法等があげられる。溶融成形温度は、通常150～300℃の範囲から選ぶことが多い。また、フィルム、シート、繊維等を一軸または二軸延伸することも可能である。

[0110] 本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットは、単独でそのまま溶融成形に供してもよいし、他の熱可塑性樹脂ペレットを適宜配合して溶融成形に供してもよい。また、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットとして、2種類以上の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの混合物を用いてもよい。2種類以上の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの混合物とは、EVOHのエチレン構造単位の含有量、ケン化度、MFR、構成が異なる種類のEVOHの混合物をいう。

[0111] 他の熱可塑性樹脂としては、例えば、各種ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはこれらを不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン等）、各種ナイロン（例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6／66共重合体等）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセター

ルおよび変性ポリビニルアルコール樹脂等を用いることができる。

[0112] 本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットから得られたEVOHフィルムは、単層フィルムまたは、上記EVOHフィルムを少なくとも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。また、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを、紙、プラスチックフィルムおよび金属箔等の基材フィルムに共押出しコートあるいは溶液コートすることも可能である。

[0113] 以下、上記多層構造体について説明する。

上記多層構造体を製造するにあたっては、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット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）を積層するのであるが、積層方法としては、例えば、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有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共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット等を溶融押出ラミネートする方法、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット等と他の基材とを共押出する方法、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有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。

[0114] かかる他の基材としては、熱可塑性樹脂が有用で、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等の各種ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレンープロピレン（ブロックまたはランダム）共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレンー 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。

[0115] さらに、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有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、金属綿条、木質等)も使用可能である。

[0116] 本発明の多層構造体の層構成は、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレット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共役ポリ

エンおよびアルカリ土類金属含有EVOH組成物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。

[0117] 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。

[0118] 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ープロピレン（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ー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ー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。

[0119] また、これらの接着性樹脂には、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットに由来するEVOH、他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレンー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。

[0120] 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ないが、通常は、a層は5～500 μ m、好ましくは10～200 μ m、b層は10～5000 μ m、好ましくは30～1000 μ m、接着性樹脂層は5～400 μ m、好ましくは10～150 μ m程度の範囲から選択される。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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秒間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。

[0124] 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、溶液または溶融コート処理、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。

[0125] このようにして得られたフィルム、シート、延伸フィルムからなる袋およびカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、着色が少なく、かつフィッシュアイ等がほとんどない外観に優れたものであることから、ガスバリア性を要しかつ外観に対する要求が厳しい、包装材料として好適に用いることができる。具体的には、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

実施例

[0126] 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、例中「部」とあるのは、重量基準を意味する。

[0127] まず実施例および比較例で用いるペレットの測定評価方法について説明する。

[0128] <測定評価方法>

(1) ペレットの共役ポリエン（ソルビン酸）全含有量

共役ポリエンEVOHのペレット表面に直接添加した場合は添加量を含有量とみなした。また、共役ポリエンが共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレットの内部に存在する場合は、以下の測定方法で共役ポリエンの含有量を定量した。

上記共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレットを凍結粉碎した粉末1gに対して、抽出溶媒（蒸留水：メタノール＝1：1、体積比）8mLを添加した。この溶液を温度20℃、静置状態で超音波処理を1時間行い、樹脂中のソルビン酸を抽出し、冷却後に抽出溶媒で10mLに定容した。この溶液をポアサイズ0.45μmのフィルターで濾過後、液体

クロマトグラフー紫外分光検出器で抽出溶液中のソルビン酸を定量した。

[HPLC測定条件]

LCシステム : Agilent 1260 / 1290 [Agilent Technologies社製]

検出器 : Agilent 1260 infinity ダイオード
アレイ検出器 [Agilent Technologies社製]

カラム : Cadenza CD-C18 (100×3.0mm、
3μm) [Imtakt社製]

カラム温度 : 40℃

移動相A : 0.05%ギ酸含有 5%アセトニトリルの水溶液

移動相B : 0.05%ギ酸含有 95%アセトニトリルの水溶液

タイムプログラム : 0.0→5.0分 B%=30%

5.0→8.0分 B%=30%→50%

8.0→10.0分 B%=50%

10.0→13.0分 B%=50%→30%

13.0→15.0分 B%=30%

流量 : 0.2mL / 分

UV検出波長 : 190～400nm

定量波長 : 262nm

なお、上記HPLC測定条件における「%」は、体積%を意味する。

[0129] (2) ペレット表層部の共役ポリエン（ソルビン酸）含有量

共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレット20gを、抽出溶媒（蒸留水：メタノール＝1：1、体積比）30mL中で20℃、10分間攪拌して抽出を実施した。得られた抽出液を2mLにまで濃縮した後、ポアサイズ0.45μmのフィルターで濾過した。得られた濾液を検液として使用し、液体クロマトグラフにより共役ポリエンを定量した。得られた共役ポリエン量を、上記共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレット重量（20g）で除してペレット表層部の共役ポリエン含有

量を求めた。液体クロマトグラフの測定は上記のペレットの共役ポリエン全含有量の測定と同様の条件で行った。

[0130] (3) ペレットのアルカリ土類金属の含有量

共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレット中のアルカリ土類金属の含有量について、アルカリ土類金属が共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有に直接添加されたものである場合は、アルカリ土類金属の添加量を含有量とした。

[0131] (4) ペレットの含水率（重量％）

乾燥前の共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレットの重量と、温度150℃、5時間乾燥後の共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレットの重量から揮発分を求め、これを共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレットの含水率とした。具体的には、下記式により含水率が得られる。

含水率（重量％）＝〔（乾燥前の共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレット重量－乾燥後の共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレット重量）／乾燥前の共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレット重量〕×100

[0132] (5) フィッシュアイ

共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレットを用い、下記製膜条件で製膜することにより、厚み30μmの単層フィルムを得た。

上記厚み30μmの単層フィルムについて、デジタル欠陥検査装置（マミヤオーピー社製、GX-70LT）を用いて、フィッシュアイを計測した。

フィッシュアイの計測は、単層フィルムの下面から光を当て、光透過しなかった部分（直径0.1～0.2mm）をフィッシュアイ1個として、100cm²（サイズ：10cm×10cm）あたりのフィッシュアイ個数をカウントすることにより行った。

なお、計測時の読み取り速度は3m／分である。

[製膜条件]

押出機：直径（D）40 mm、 $L/D = 28$

スクリー：フルフライトタイプ圧縮比=2.5

スクリーンパック：60/90/60メッシュ

ダイ：幅450 mm、コートハンガータイプ

設定温度：C1/C2/C3/C4/A/D=180/200/220/220/210/210℃

スクリー回転数：40 rpm

ロール温度：80℃

[0133] (6) フィード性

上記の製膜条件で製膜した際のホッパー直下で1分間に発生する異音の回数を、聴診棒を用いて計測した。

[0134] (7) ドローレゾナンス評価

得られた共役ポリエン（およびアルカリ土類金属）含有EVOHペレットを、押出機にて上記条件で製膜し、フィルム幅を流れ方向40 cmおきに4 m分を測定し、ドローレゾナンスによるネックインの変動を評価した。

◎・・・フィルム幅の最大値と最小値の差が5 mm未満

○・・・フィルム幅の最大値と最小値の差が5 mm以上15 mm未満

×・・・フィルム幅の最大値と最小値の差が15 mm以上

[0135] <共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットの製造>

[実施例1]

冷却コイルを備えた重合缶に酢酸ビニルを500部、メタノール100部、アセチルパーオキシド0.0585部、クエン酸0.015部を仕込み、重合缶内を、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40 kg/cm²となるまで圧入した。エチレン加圧下、攪拌しながら、67℃まで昇温することにより重合を開始した。重合開始から6時間後、重合率が60%に達した時点で、重合禁止剤としてソルビン酸0.0525部を添加した。これにより、エチレン構造単位の含有量32.5モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体を得た。次いで、エチレンー酢酸ビニル共重

合体を含有する反応液を蒸留塔に供給し、塔下部からメタノール蒸気を導入することで未反応酢酸ビニルを除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合のメタノール溶液を得た。該エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液に、該共重合体中の残存酢酸基に対して、0.007当量の水酸化ナトリウムを含むメタノール溶液を供給することによりケン化を行い、EVOHのメタノール溶液（EVOH30重量%、メタノール70重量%）を得た。かかるEVOHのケン化度は99.7モル%であった。

得られたEVOHのメタノール溶液に水蒸気を吹き込むとともに、発生したメタノールの蒸気を系外に除くことで、EVOH40重量%の水/メタノール=40/60（重量比）の混合溶液を得た。このEVOHの水/メタノールの混合溶液を、冷水中にストランド状に押し出し、得られたストランド状物（含水多孔質体）をカッターで切断し、直径3.8mm、長さ4mmで、EVOH分35重量%の多孔質ペレットを得た。

[0136] この多孔質ペレット100部に対し酢酸ナトリウム0.1部/酢酸0.1部/ホウ酸0.003部（ホウ素換算）/ソルビン酸0.0008部を含有する洗浄用処理液300部（処理液中のソルビン酸濃度2.7ppmに該当）にて、当該多孔質ペレットを1時間洗浄した。当該洗浄処理を合計5回行った。次いで、得られた多孔質ペレットを、酸素濃度0.5体積%以下の窒素気流下で110℃で8時間乾燥を行い、EVOHあたり含水率0.15重量%/ナトリウム分0.06重量%/ホウ酸0.015重量%（ホウ素換算）を含有するEVOHペレットを得た。当該ペレットのMFRは3.8g/10分（210℃、荷重2160g）であった。得られたEVOHペレット（共役ポリエン含有EVOHペレット）について、上記評価方法に基づいて、共役ポリエン量を測定したところ、共役ポリエン全含有量は150ppm、表層部の共役ポリエン含有量は39ppbであった。

[0137] この共役ポリエン含有EVOHペレットに対して、重量比、アルカリ土類金属換算で30ppmになるようにステアリン酸マグネシウムをドライブレンドし、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを得た。

。

[0138] 得られた共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを、上記方法によりフィッシュアイの発生個数について評価した。また、フィルム製造時の成形加工性について、フィード性およびドロレゾナンスの評価を行った。その結果を後記の表1に示す。

[実施例2]

冷却コイルを備えた重合缶に酢酸ビニルを962部、メタノール100部、アセチルパーオキシド0.1106部、クエン酸0.016部を仕込み、重合缶内を、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43.8kg/cm²となるまで圧入した。エチレン加圧下、攪拌しながら、67℃まで昇温することにより重合を開始した。重合開始から3.5時間後、重合率が38%に達した時点で、重合禁止剤としてソルビン酸0.2886部を添加した。これにより、エチレン構造単位の含有量34.0モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体を得た。次いで、エチレンー酢酸ビニル共重合体を含有する反応液を蒸留塔に供給し、塔下部からメタノール蒸気を導入することで未反応酢酸ビニルを除去し、エチレンー酢酸ビニル共重合のメタノール溶液を得た。該エチレンー酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液に、該共重合体中の残存酢酸基に対して、0.010当量の水酸化ナトリウムを含むメタノール溶液を供給することによりケン化を行い、EVOHのメタノール溶液（EVOH37.6重量%、メタノール72.4重量%）を得た。かかるEVOHのケン化度は99.7モル%であった。

得られたEVOHのメタノール溶液に水蒸気を吹き込むとともに、発生したメタノールの蒸気を系外に除くことで、EVOH42重量%の水／メタノール＝40／60（重量比）の混合溶液を得た。このEVOHの水／メタノールの混合溶液を、冷水中にストランド状に押し出し、得られたストランド状物（含水多孔質体）をカッターで切断し、直径3.5mm、長さ3.7mmで、EVOH分35重量%の多孔質ペレットを得た。

[0139] この多孔質ペレット100部に対し酢酸ナトリウム0.1部／酢酸0.1

部／ホウ酸0.003部（ホウ素換算）／ソルビン酸0.0008部を含有する洗浄用処理液300部（処理液中のソルビン酸濃度2.7ppmに該当）にて、当該多孔質ペレットを2.5時間洗浄した。次いで、得られた多孔質ペレットを、酸素濃度0.5体積%以下の窒素気流下で105℃で8時間乾燥を行い、EVOHあたり含水率0.15重量%／ナトリウム分0.06重量%／ホウ酸0.015重量%（ホウ素換算）を含有するEVOHペレットを得た。当該ペレットのMFRは3.8g／10分（210℃、荷重2160g）であった。得られたEVOHペレット（共役ポリエン含有EVOHペレット）について、上記評価方法に基づいて、共役ポリエン量を測定したところ、共役ポリエン全含有量は340ppm、表層部の共役ポリエン含有量は350ppbであった。

[0140] この共役ポリエン含有EVOHペレットに対して、重量比、アルカリ土類金属換算で10ppmになるようにステアリン酸マグネシウムをドライブレンドし、共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットを得た。

次いで、このペレットを用いて、実施例1と同様にして、フィッシュアイの発生個数、フィード性およびドローレゾナンスの評価を行った。その結果を後記の表1に示す。

[0141] [比較例1, 2]

アルカリ土類金属の含有量が下記の表1のようになる様に調整した以外は、実施例1の場合と同様にして、EVOHペレットを作製した。

次いで、このペレットを用いて、実施例1と同様にして、フィッシュアイの発生個数、フィード性およびドローレゾナンスの評価を行った。その結果を下記の表1に示す。

[0142]

[表1]

	共役ポリエン(ソルビン酸)				アルカリ土類 金属含有量 (ppm)	フィッシュアイ (個/100cm ²)	フィード性 異音発生回数 (回/分)	ドロー レゾナンス
	表層部含有量 (ppb)	全含有量 (ppm)	表層部/ 全含有量					
実施例1	39	150	2.6×10^{-4}		30	1	17	○
実施例2	350	340	10.3×10^{-4}		10	1	19	○
比較例1	39	150	2.6×10^{-4}		0	1	24	◎
比較例2	39	150	2.6×10^{-4}		300	4	14	×

[0143] 表1からわかるように、EVOHペレット表層部の共役ポリエン含有量、

すなわちソルビン酸含有量が当該ペレット重量あたり30ppb以上であり、かつアルカリ土類金属の含有量が当該ペレット重量あたり1～200ppmである実施例1および2では、フィッシュアイが抑制されており、また、フィード性およびドローレゾナンスの抑制にも優れていた。

[0144] 一方、ソルビン酸量は実施例1と等しいが、アルカリ土類金属を含有していない比較例1ではフィード性が不充分であった。また、アルカリ土類金属を所定範囲より多く含有する比較例2は、フィッシュアイおよびドローレゾナンスの抑制が不充分であった。

[0145] 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、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

[0146] 本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHペレットは、成形加工性に優れ、フィッシュアイの発生を防止できるので、フィルム外観に対する要求が厳しい包装材料として好適に用いることができる。また、本発明の製造方法によれば、ペレットの洗浄液の組成を変更するだけでよいので、既存の製造設備を利用して、本発明の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属含有EVOHを製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットであって、当該ペレット表層部の共役ポリエンの含有量が、当該ペレット重量あたり30ppb以上であり、かつアルカリ土類金属の含有量が当該ペレット重量あたり1～200ppmであることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体ペレット。
- [請求項2] 上記共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレット全体の共役ポリエン全含有量が、上記ペレット重量あたり0.1～10000ppmであることを特徴とする請求項1記載のエチレンービニルアルコール系共重合体ペレット。
- [請求項3] 上記共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレット全体の共役ポリエン全含有量に対する上記ペレット表層部の共役ポリエン含有量の重量比（表層部共役ポリエン含有量／共役ポリエン全含有量）が、 1.5×10^{-5} 以上であることを特徴とする請求項1または2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体ペレット。
- [請求項4] 上記共役ポリエンが、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、およびソルビン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種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ー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共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットを製造する方法であって、エチレンービニルアルコール系共重合体のペレットと共役ポリエンを含有する処理液とを接触させる工程、エチレンービニルアルコール系共重合体のペレットとアルカリ土類金属とを接触させる工程を備えることを特徴とする共役ポリエンおよびアル

カリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットの製造方法。

[請求項6] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体のペレットが、エチレンービニルアルコール系共重合体のアルコール溶液または水／アルコール混合溶液を凝固してペレット化したものであることを特徴とする請求項5記載の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットの製造方法。

[請求項7] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体のペレットが、多孔質ペレットであることを特徴とする請求項5または6記載の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットの製造方法。

[請求項8] 上記エチレンービニルアルコール系共重合体をケン化する前の、エチレンービニルエステル系共重合体の製造工程において、重合禁止剤として共役ポリエンを配合する工程を備えることを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の共役ポリエンおよびアルカリ土類金属を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体ペレットの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/047095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L29/04(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F8/12(2006.01)i, C08F216/06(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/24(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/101(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)

Int. Cl. C08L29/04, C08F2/38, C08F8/12, C08F216/06, C08K3/22, C08K3/24, C08K5/01, C08K5/09, C08K5/098, C08K5/101

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X A	WO 2013/187454 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19 December 2013, claims 1-3, paragraphs [0038]-[0041], [0048]-[0056], embodiments 1-14 & US 2015/0159005 A1, claims 1-3, paragraphs [0062]-[0064], [0077]-[0089], examples 1-14 & EP 2862898 A1 & CN 104350102 A	1-4 5-8
A	JP 2001-206999 A (KURARAY CO., LTD.) 31 July 2001 & US 2004/0204549 A1 & EP 1101773 A1 & KR 10-2001-0051785 A & CN 1300788 A	1-8



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

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/047095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-504689 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23 February 2012 & US 2010/0080943 A1 & EP 2334729 A1 & CN 102171282 A	1-8
A	WO 2010/071241 A2 (KURARAY CO., LTD.) 24 June 2010, & US 2012/0009431 A1 & EP 2407508 A2 & CN 102348749 A & KR 10-2011-0128338 A	1-8
A	JP 2012-031405 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 16 February 2012 & US 2013/0065001 A1 & EP 2592114 A1	1-8
A	JP 9-071620 A (KURARAY CO., LTD.) 18 March 1997 & US 5744547 A & EP 751153 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F8/12(2006.01)i, C08F216/06(2006.01)i,
C08K3/22(2006.01)i, C08K3/24(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i,
C08K5/098(2006.01)i, C08K5/101(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. C08L29/04, C08F2/38, C08F8/12, C08F216/06, C08K3/22, C08K3/24, C08K5/01, C08K5/09, C08K5/098,
C08K5/101

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 請求項の番号
X A	WO 2013/187454 A1 (株式会社クラレ) 2013.12.19, [請求項1]-[請求項3]、[0038]-[0041]、[0048]-[0056]、実施例1-14 & US 2015/0159005 A1, Claims1-3, [0062]-[0064], [0077]-[0089], Examples1-14 & EP 2862898 A1 & CN 104350102 A	1-4 5-8
A	JP 2001-206999 A (株式会社クラレ) 2001.07.31 & US 2004/0204549 A1 & EP 1101773 A1 & KR 10-2001-0051785 A & CN 1300788 A	1-8

☒ 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

14.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

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)

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

7884

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 請求項の番号
A	JP 2012-504689 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2012. 02. 23 & US 2010/0080943 A1 & EP 2334729 A1 & CN 102171282 A	1-8
A	WO 2010/071241 A2 (株式会社クラレ) 2010. 06. 24, & US 2012/0009431 A1 & EP 2407508 A2 & CN 102348749 A & KR 10-2011-0128338 A	1-8
A	JP 2012-031405 A (日本合成化学工業株式会社) 2012. 02. 16 & US 2013/0065001 A1 & EP 2592114 A1	1-8
A	JP 9-071620 A (株式会社クラレ) 1997. 03. 18 & US 5744547 A & EP 751153 A1	1-8