(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
2017 年 3 月 23 日(23.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/047559 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 216/06 (2006.01) *C08F 8/12* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C08F 8/48* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076899

(22) 国際出願日: 2016 年 9 月 13 日(13.09.2016)

(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 2015-181881 2015 年 9 月 15 日(15.09.2015) 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: 吉田　友則(YOSHIDA Tomonori); 〒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). 佐藤伸昭(SATO Nobuaki); 〒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). 谷口　雅彦(TANIGUCHI Masahiko); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER, RESIN COMPOSITION, AND MULTILAYERED STRUCTURE

(54) 発明の名称 : エチレン－ビニルアルコール系共重合体、エチレン－ビニルアルコール系共重合体の製造方法、樹脂組成物及び多層構造体

(57) **Abstract**: An ethylene-vinyl alcohol copolymer having an ethylene content of 20-60 mol% wherein the ethylene-vinyl alcohol copolymer has a ratio (Y/Z) of the lactone ring content to the total (Z) of the carboxylic acids content (X) and lactone ring content (Y) in the end structures of the copolymer of 55 mol% or higher. An ethylene-vinyl alcohol copolymer having excellent thermal stability such as excellent suppression of thermal decomposition even at high temperatures and free of off odor and discoloration even when processed at high temperatures is therefore obtained.

(57) 要約: エチレン含有量が２０～６０モル%のエチレン－ビニルアルコール系共重合体であって、該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５５モル%以上であるエチレン－ビニルアルコール系共重合体である。したがって、高温でも熱分解抑制に優れるなど熱安定性に優れ、高温で加工した場合であっても異臭や着色のないエチレン－ビニルアルコール系共重合体が得られる。

WO 2017/047559 A1

明　細　書

発明の名称 ：

エチレン－ビニルアルコール系共重合体、エチレン－ビニルアルコール系共重合体の製造方法、樹脂組成物及び多層構造体

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に関し、更に詳しくは、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及びその製造方法、並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、射出成形のような溶融成形が行われるが、ＥＶＯＨを溶融成形する際には、通常成形温度が２００℃以上もの高温となるため、熱劣化が生じやすく、フィッシュアイやブツが生じるなど、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ＷＯ２００４／０９２２３４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更なる改善が求められている。例えば、高温でも熱分解抑制に優れ、高温で加工した場合であっても異臭や着色のないＥＶＯＨが求められている。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、高温でも熱分解抑制に優れるなど熱安定性に優れ、高温で加工した場合であっても異臭や着色のないＥＶＯＨを提供する。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに、本発明者等はかかる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、カルボン酸類よりもラクトン環をより多く含有させることにより、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が得られることを見出した。

[0009] すなわち、本発明の要旨は、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５５モル％以上であるＥＶＯＨに関するものである。

更に、本発明においては、前記ＥＶＯＨを含有してなる樹脂組成物、及び、前記ＥＶＯＨまたは上記樹脂組成物を含有する層を少なくとも１層有する多層構造体も提供するものである。

[0010] また、本発明においては、前記ＥＶＯＨの製造方法であって、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中間体を薬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、更に、前記化学処理工程［ＩＩ］において、薬液中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ＥＶＯＨの製造方法をも提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ＥＶＯＨの末端構造において、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が得られるものである。なお、本発明のＥＶＯＨは最終製品として得られたものをいう。

[0012] 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] 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、耐熱性に一層優れるようになる。

[0014] 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、耐熱性に一層優れるようになる。

[0015] また、本発明は、ＥＶＯＨ中間体を得るケン化工程［Ｉ］、前記ＥＶＯＨ中間体を薬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の製造方法であって、前記化学処理工程［ＩＩ］において、薬液中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。このため、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を製造することが可能となる。

[0016] ＥＶＯＨ中間体を薬液で化学処理する化学処理工程［ＩＩ］が、カルボン酸濃度の異なる複数の薬液を準備し、複数の薬液を各々用いて多段階にてＥＶＯＨ中間体を化学処理する多段階の化学処理工程からなり、上記複数の薬

液のうちカルボン酸濃度が最も高い薬液中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、高温での熱安定性に優れたＥＶＯＨを効率良く製造することが可能となる。

[0017] 上記乾燥工程［ＩＩＩ］において、乾燥温度が８０～１５０℃であると、着色のないＥＶＯＨを効率良く製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、典型的なＥＶＯＨのＤＭＳＯ溶媒でのＨ－ＮＭＲ測定のチャート図である。

[図2]図２は、典型的なＥＶＯＨの水／エタノール溶媒でのＨ－ＮＭＲ測定のチャート図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明のＥＶＯＨは、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５５モル％以上であることを特徴とするものである。

[0020] 本発明の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、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。

すなわち、本発明で用いるＥＶＯＨ（原料となる中間体）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、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含むものである。

[0021] 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

。この他、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、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。

[0022] 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。

[0023] 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にて）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。

[0024] 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、特に好ましくは３～３５ｇ／１０分である。かかるＭＦＲが大きすぎると、製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。

[0025] また、本発明の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。

[0026] 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

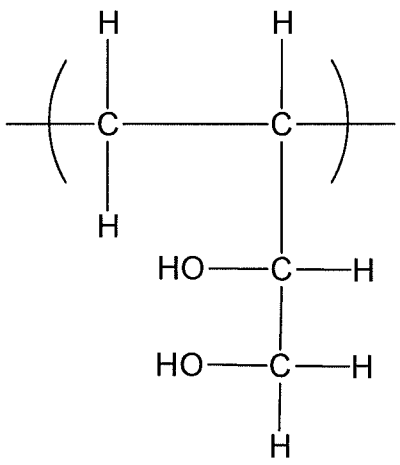
－１－ブテン、５－ヘキセン－１，２－ジオール等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類や、そのエステル化物である、３，４－ジアシロキシ－１－ブテン、特に、３，４－ジアセトキシ－１－ブテン等、２，３－ジアセトキシ－１－アリルオキシプロパン、２－アセトキシ－１－アリルオキシ－３－ヒドロキシプロパン、３－アセトキシ－１－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル等、アシル化物等の誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数１～１８のモノまたはジアルキルエステル類、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

[0027] 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」されたＥＶＯＨ（原料となる中間体）を用いることもできる。

[0028] 特に、ヒドロキシ基含有α－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、中でも側鎖に１級水酸基を有するＥＶＯＨ、特には、１，２－ジオール構造を側鎖に有するＥＶＯＨが好ましい。

[0029] 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。

[0030] [化1]



・・・(1)

[0031] 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％、特には１～１０モル％のものが好ましい。

[0032] 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のであるが、本発明においては、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５５モル％以上であることが最大の特徴である。

[0033] すなわち、ＥＶＯＨの末端構造における、ラクトン環をカルボン酸類より

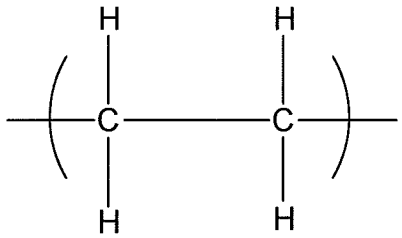
も多く含有させることにより、高温での熱安定性に優れ、高温で加工した場合であっても異臭や着色のないＥＶＯＨを得ることができるのである。

[0034] 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５５モル％以上、更には５６～９０モル％、特には５７～８０モル％、殊には５８～７０モル％であることが好ましい。かかる含有割合（Ｙ／Ｚ）が小さすぎると耐熱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接着性が低下する傾向がある。

[0035] また、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）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％であることが熱安定性の点で好ましく、特には０．０３～０．２８モル％、更には０．０５～０．２５モル％、殊には０．１～０．２４モル％、特に０．１７～０．２３モル％が好ましい。かかる含有量が少なすぎると接着性が低下する傾向があり、多すぎると耐熱性が低下する傾向がある。

[0036] 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。

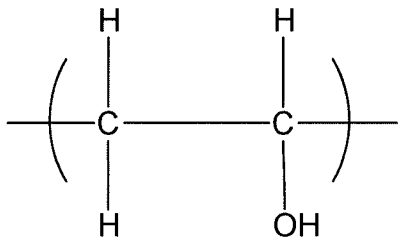
[0037] [化2]



・・・(2)

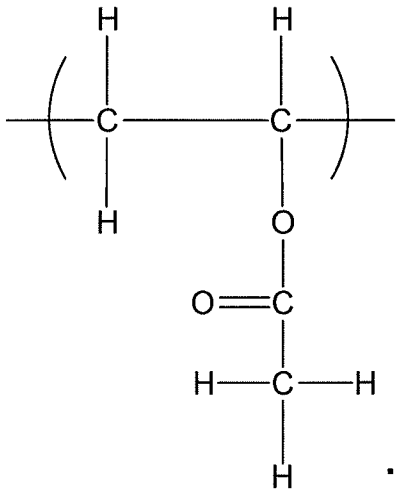
[0038]

[化3]



・・・(3)

[0039] [化4]



・・・(4)

[0040] 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）が０．０１～０．３モル％であることが耐熱性の点で好ましく、特には０．０２～０．２５モル％、更には０．０３～０．２モル％、殊には０．０５～０．１０モル％が好ましい。かかる含有量が少なすぎると接着性が低下する傾向があり、多すぎると耐熱性が低下する傾向がある。

[0041] 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）が０．０１～０．３モル％であることが耐熱性の点で好ましく、特には０．０２～０．２５モル％、更には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接着性が低下する傾向があり、多すぎると耐熱性が低下する傾向がある。

[0042] 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ＮＭＲ測定は、下記のようにして行なわれる。

＜測定条件＞

装置名：（ＡＶＡＮＣＥⅢ　Ｂｒｕｋｅｒ社製）

観測周波数：４００ＭＨｚ

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

ポリマー濃度：５％

測定温度：水／エタノール　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

[0043] ＜解析方法＞

（１－１）末端メチル量の測定

末端メチル量は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_{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_{CH2}）、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_{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する。

[0044] （式１）

末端メチル量（モル％）

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

[0045] （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、Ｈ－ＮＭＲ測定（水／エタノール溶媒、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_{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％）及びラクトン環の含有量（Ｙ）（モル％）をそれぞれ算出する。

[0046] （式２）

カルボン酸類の含有量（Ｘ）（モル％）

＝末端メチル量（モル％）×（I_X／２）／（I_{Me-2}／３）

[0047] （式３）

ラクトン環の含有量（Ｙ）（モル％）

＝末端メチル量（モル％）×（I_Y／２）／（I_{Me-2}／３）

[0048] （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）を算出する。

[0049] （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（％）

[0050] 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）が上記範囲を満足するＥＶＯＨを製造するに際しては、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中間体を薬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、薬液中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３．７以上とする方法等が挙げられる。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。特には、

（３）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中間体を薬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、更に、前記化学処理工程［ＩＩ］において、薬液中のカルボン酸濃度が後述のように高いことが好ましく、具体的には、薬液中のカルボン酸濃度が高く、かつ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３．７以上とする方法が高温時の熱安定性の点で好ましい。

[0051] 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。

上記化学処理工程［ＩＩ］は、前記ＥＶＯＨ中間体を、薬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。かかる薬液は、カルボン酸、無機酸等の金属塩、無機酸を含有するものである。具体的に、上記薬液中の化合物としては、例えば、ホウ酸等の無機酸、酢酸等のカルボン酸、プロピオン酸やステアリン酸等の脂肪酸やリン酸等の無機酸等の金属塩（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等）等が挙げられる。

[0052] アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、銅、コバルト、亜鉛等が挙げられ、中でもナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛が好ましい。これらの金属を含有させるに当たっては、酢酸、プロピオン酸、ステ

アリン酸等の脂肪酸やリン酸等の無機酸等の金属塩として含有させることができる。また、リン酸を含有させるに当たっては、上記アルカリ金属またはアルカリ土類金属のリン酸金属塩を用いる他にも、リン酸水素塩やリン酸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。そして、上記薬液としては、好ましくは、具体的には、上記脂肪酸（酢酸等）や無機酸（リン酸等）等の金属塩、ホウ酸を含有する水溶液があげられる。

[0053] 更には、含水率２０～８０重量％のＥＶＯＨ中間体溶液が、上記の化合物等を均一にかつ迅速に含有させることができる点で好ましい。また、かかる化合物の含有量の調整にあたっては、前述の薬液との接触処理において、かかる化合物の水溶液濃度、接触処理時間、接触処理温度、接触処理時の撹枠速度や処理されるＥＶＯＨ中間体の含水率等をコントロールすることができる。

[0054] かかる化学処理工程［ＩＩ］において、薬液中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以上であることが高温時の熱安定性の点で好ましく、特には４以上、更には５以上、殊には１０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である。

[0055] 上記ＥＶＯＨ中間体を薬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薬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薬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、薬液中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薬液中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、使用する複数の薬液

のうちカルボン酸濃度が最も高い薬液中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。

[0056] 熱安定性に優れたＥＶＯＨを効率良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薬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中間体を薬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なわれる。まず、カルボン酸濃度の異なる複数の薬液を準備する。そして、上記複数の薬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多段階の化学処理工程があげられる。この場合、上記複数の薬液のうちカルボン酸濃度が最も高い薬液中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。

[0057] また、本発明においては、薬液中の、カルボン酸濃度を１～５００００ｐｐｍ、特には１０～１００００ｐｐｍ、殊には４００～５０００ｐｐｍとし、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。

[0058] なお、本発明において、カルボン酸濃度とは、定量分析により求められた薬液中のカルボン酸濃度のことであり、金属イオン濃度とは、定量分析により求められた薬液中のカルボン酸金属塩中の金属イオン濃度のことである。

上記カルボン酸濃度については、アルカリを用いた滴定分析により定量することができる。また、上記金属イオン濃度については、イオンクロマトグラフィーを用いて、あらかじめ作成した金属イオンの検量線を基に定量することができる。

[0059] 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１５～８０℃、更に好ましくは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。

[0060] 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時間～４８時間、更に好ましくは２時間～２４時間である。かかる処理時間が低すぎるとＥＶＯＨペレット（中間体）の色ムラが発生したり熱安定性が低下する傾向があり、長すぎるとＥＶＯＨペレット（中間体）が着色する傾向がある。

[0061] 化学処理工程［ＩＩ］を行うに際しては、通常、上記ケン化工程［Ｉ］の後に、成型工程を経てＥＶＯＨペレット（中間体）としてから化学処理を行うことが加工性の点で好ましい。

[0062] 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、更には９０～１４０℃、特には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、更には５時間以上、特には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充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。

[0063] 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中間体が、機械的にもしくは熱風により撹拌分散されながら行われる流動乾燥や、実質的にペレット状の化学処理ＥＶＯＨ中間体が、撹拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる静置乾燥が挙げられる。流動乾燥を行うための乾燥器としては、円筒・溝型撹拌乾燥器、円管乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器等が挙げられる。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、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、竪型乾燥器等を挙げることができる。また、流動乾燥と静置乾燥を組み合わせて行うこともでき、本発明においては、化学処理ＥＶＯＨペレット（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。

[0064] 上記乾燥方法について説明する。

該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出来るが、高温で化学処理ＥＶＯＨペレット（中間体）が融着することを考慮すれば４０～１００℃、更には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、更には０．７～５ｍ／秒、特には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ペレット（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ペレット（中間体）の欠けや微紛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ペレット（中間体）の処理量にもよるが、通常は５分～３６時間、更には１０分～２４時間が好ましい。上記の条件で化学処理ＥＶＯＨペレット（中間体）が流動乾燥処理されるのであるが、該乾燥処理後のＥＶＯＨの揮発分は５～６０重量%、更には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ペレット（中間体）の融着が起こりやすくなり、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、更には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を溶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。

[0065] 上記の条件で化学処理ＥＶＯＨ中間体（ペレット）が乾燥処理されるのであるが、該乾燥処理後のＥＶＯＨの含水率は０．００１～５重量%であることが好ましく、特には０．０１～２重量%、更には０．１～１重量%であることが好ましい。該含水率が少なすぎるとロングラン成形性が低下する傾向があり、多すぎると押出成形時に発泡が発生する傾向がある。

[0066] また、本発明のＥＶＯＨのメルトフローレート（ＭＦＲ）（２１０℃、荷

重２１６０ｇ）については、通常０．１～１００ｇ／１０分であり、特に好ましくは０．５～５０ｇ／１０分、更に好ましくは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。

かかるＭＦＲの調整にあたっては、ＥＶＯＨ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。

[0067] また、本発明においては、得られるＥＶＯＨに本発明の目的を阻害しない範囲において、飽和脂肪族アミド（例えばステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（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５００～１０，０００程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等）などの滑剤、無機塩（例えばハイドロタルサイト等）、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など）、酸素吸収剤（例えば無機系酸素吸収剤として、還元鉄粉類、さらにこれに吸水性物質や電解質等を加えたもの、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等が、有機化合物系酸素吸収剤として、アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、ハイドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビス－サリチルアルデヒド－イミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルト－シッフ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミン－コバルト錯体等の含窒素化合物と遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等が、高分子系酸素吸収剤として、窒素含有樹脂と遷移金属との配位結合体（例：ＭＸＤナイロンとコバルトの組合せ）、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例：ポリプロピレンとコバルトの組合せ）、炭素－炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブ

レンド物（例：ポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例：ポリケトン）、アントラキノン重合体（例：ポリビニルアントラキノン）等や、さらにこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や過酸化物捕捉剤（市販の酸化防止剤等）や消臭剤（活性炭等）を添加したものなど）、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）等を配合しても良い。これら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。

[0068] かくして得られた本発明のＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物は、各種成形物に適用することができ、かかる成形物としては、本発明のＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物を含む単層フィルムをはじめとして、ＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物を含有する層を少なくとも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。

[0069] 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またはＥＶＯＨ樹脂組成物を含む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ＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物を含むフィルム、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またはＥＶＯＨ樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、本発明のＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物と他の基材とを共押出する方法、本発明のＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物（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挙げられる。上記の溶融押し出し時の溶融成形温度は、１５０～３００℃の範囲から選ぶことが多い。

[0070] 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－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－α－オレフィン（炭素数４～２０のα－オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの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、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、更にこれらを還元して得られるポリアルコール類、さらには本発明のＥＶＯＨ以外の他のＥＶＯＨ等が挙げられる。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（ブロック又はランダム）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。

[0071] さらに、本発明のＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物を含有する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、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシートおよびその無機物蒸着物、織布、不織布、金属綿状、木質等）も使用可能である。

[0072] 多層構造体の層構成は、本発明のＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物を含有する層を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ＥＶＯＨ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。

[0073] 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、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することもでき、延伸性に優れた多層構造体が得られる点で好ましく、ｂの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体（上述の広義のポリオレフィン系樹脂）に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができる。

[0074] 具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン－プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン－エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン－酢酸ビニル共重合体等から選ばれた１種または２種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、熱可塑性樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、０．００１～３重量％が好ましく、さらに好ましくは０．０１～１重量％、特に好ましくは０．０３～０．５重量％である。該変性物中の変性量が少な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。

[0075] また、これらの接着性樹脂には、本発明のＥＶＯＨまたはＥＶＯＨ樹脂組成物や他のＥＶＯＨ、ポリイソブチレン、エチレン－プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらにはｂ層の樹脂等をブレンドすることも可能である。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。

[0076] 多層構造体の各層の厚みは、層構成、ｂの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、ａ層は５～５００μｍ、好ましくは１０～２００μｍ、ｂ層は１０～５０００μｍ、好ましくは３０～１０００μｍ、接着性樹脂層は５～４００μｍ、好ましくは１０～１５０μｍ程度の範囲から選択される。

[0077] 多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、さらに該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、ブローなどにより、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し、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率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。

[0078] 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、次いで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秒間程度熱処理を行う。

[0079] 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。

[0080] かくして得られた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、得られる多層構造体は、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、溶液又は溶融コート処理、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。

[0081] 上記の如く得られたカップ、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は食品、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有用である。

実施例

[0082] 以下、実施例を挙げて本発明を更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。

尚、例中「部」、「％」とあるのは、重量基準を意味する。

また、各物性については下記の通り行った。

[0083] （１）ＥＶＯＨの一次構造の定量（ＮＭＲ法）

＜測定条件＞

装置名：（ＡＶＡＮＣＥＩＩＩ　Ｂｒｕｋｅｒ社製）

観測周波数：４００ＭＨｚ

溶媒：水／エタノール（重量比＝水（３５）：エタノール（６５））、ＤＭＳＯ－Ｄ６

ポリマー濃度：５％

測定温度：水／エタノール　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

[0084] ＜解析方法＞

（１－１）末端メチル量の測定

末端メチル量は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_{CH2}）、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_{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_{CH2}）、（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。

[0085] （式１）

末端メチル量（モル％）

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

[0086] （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、Ｈ－ＮＭＲ測定（水／エタノール溶媒、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％）及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、カルボン酸類及び末端ラクトン環由来のピークに関するものである。

[0087] （式２）

カルボン酸類の含有量（Ｘ）（モル％）

＝末端メチル量（モル％）×（I_X／２）／（I_{Me-2}／３）

[0088]（式３）

ラクトン環の含有量（Ｙ）（モル％）

＝末端メチル量（モル％）×（I_Y／２）／（I_{Me-2}／３）

[0089]（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、たとえば、以下のような方法を用いることができる。すなわち、試料を凍結粉砕したのち、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。

[0090]（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（％）

[0091]（熱安定性）

熱安定性は、ＥＶＯＨペレット約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。ここで、ＴＧＡによる測定は、窒素雰囲気下：２０ｍＬ／ｍｉｎ、昇温速度：１０℃／ｍｉｎ、温度範囲：３０℃～５５０℃の条件下で行った。

[0092]〔実施例１〕

エチレン含有量３２モル％、ケン化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（Ａ）（中間体）の水／メタノール溶液の多孔性析出物（ＥＶＯＨ（中間体）１００部に対して水１００部含有）を３５０ｐｐｍの酢酸、３７０ｐｐｍの酢酸ナトリウム、１５ｐｐｍのリン酸二水素カルシウム、及び５７ｐｐｍのホウ酸

を含有する水溶液中に投入し、３０～３５℃で１時間撹拌した後、水溶液を入れ替え、同様に計５回の撹拌処理を施した（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。次いで、得られたＥＶＯＨ中間体の多孔性析出物を、７００ｐｐｍの酢酸、３７０ｐｐｍの酢酸ナトリウム、１５ｐｐｍのリン酸二水素カルシウム、及び５７ｐｐｍのホウ酸を含有する水溶液中に投入し、３０～３５℃で４時間撹拌することでＥＶＯＨ中間体の多孔性析出物中の酢酸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。得られたＥＶＯＨ中間体の多孔性析出物を１２１℃で１０時間乾燥を行って、本発明のＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）を得た。

得られたＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）の各種測定結果を表１に示す。

[0093] 〔実施例２〕

実施例１の酢酸量調整において、水溶液中の酢酸量を１４００ｐｐｍとし、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中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とした以外は同様に行って、本発明のＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）を得た。

得られたＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）の各種測定結果を表１に示す。

[0094] 〔実施例３〕

実施例１の酢酸量調整において、水溶液中の酢酸量を２４５０ｐｐｍとし、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中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とした以外は同様に行って、本発明のＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）

を得た。

得られたＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）の各種測定結果を表１に示す。

[0095]〔実施例４〕

実施例１の酢酸量調整において、水溶液中の酢酸量を２４５０ｐｐｍとし、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中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、乾燥温度を１５０℃とした以外は同様に行って、本発明のＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）を得た。

得られたＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）の各種測定結果を表１に示す。

[0096]〔実施例５〕

実施例１の酢酸量調整において、水溶液中の酢酸量を３５００ｐｐｍとし、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中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とした以外は同様に行って、本発明のＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）を得た。

得られたＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）の各種測定結果を表１に示す。

[0097]〔実施例６〕

実施例１の酢酸量調整において、水溶液中の酢酸量を３５００ｐｐｍとし、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中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、乾燥温度を１５０℃とした以外は同様に行って、本発明のＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）を得た。

得られたＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）の各種測定結果を表１に示す。

[0098]〔比較例１〕

実施例１の酢酸量調整において、水溶液中の酢酸量を３５０ｐｐｍとし、二段階目の化学処理工程にて使用した水溶液中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とし、乾燥温度を１１８℃とした以外は同様に行って、ＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）を得た。

得られたＥＶＯＨ組成物（ＥＶＯＨペレット）の各種測定結果を表１に示す。

[0099] [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%）	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）（モル%）	ラクトン環含有割合（y/z）（モル%）	ＥＶＯＨ組成物作製条件				熱安定性（℃）
					水溶液中の酢酸量（ppm）	水溶液中のカルボン酸濃度/金属イオン濃度（重量比）：二段階目	乾燥温度（℃）	乾燥時間（時間）	
実施例１	0.09	0.12	0.21	57	700	6.7	121	10	361
実施例２	0.08	0.13	0.21	62	1400	13.5	121	10	363
実施例３	0.08	0.13	0.21	62	2450	23.6	121	10	363
実施例４	0.08	0.13	0.21	62	2450	23.6	150	10	362
実施例５	0.08	0.14	0.22	64	3500	33.7	121	10	363
実施例６	0.09	0.14	0.23	61	3500	33.7	150	10	363
比較例１	0.11	0.12	0.23	52	350	3.4	118	10	343

[0100] 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）を満足する実施例においては、高温での熱安定性に優れたものであるのに対して、かかるラクトン環含有割合（Ｙ／Ｚ）を満足しない比較例では、熱安定性に劣るものであった。なお、熱安定性の評価において、実施例１～６では３６１～３６３℃であるのに対して、比較例１では３４３℃であり、その差は約２０℃程度であるが、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温での２０℃の差異は反応速度論の点から、非常に大きな差異となるものである。

[0101] 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

[0102] 本発明のＥＶＯＨ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が特定範囲のものであるため、高温でも熱分解抑制に優れるなど熱安定性に優れ、高温で加工した場合であっても異臭や着色のないものである。従って、本発明のＥＶＯＨ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有効的に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 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５５モル％以上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。

[請求項2] 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。

[請求項3] 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。

[請求項4] 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。

[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の製造方法であって、エチレン－ビニルエステル系共重合体をケン化してエチレン－ビニルアルコール系共重合体中間体を得るケン化工程［Ｉ］、前記エチレン－ビニルアルコール系共重合体中間体を薬液で化学処理する化学処理工程［ＩＩ］、前記化学処理エチレン－ビニルアルコール系共重合体中間体を乾燥する乾燥工程［ＩＩＩ］を含み、更に、前記化学処理工程［ＩＩ］において、薬液中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以上であることを特徴とするエチレン－ビニルアルコール系共重合体の製造方法。

[請求項6] エチレン－ビニルアルコール系共重合体中間体を薬液で化学処理す

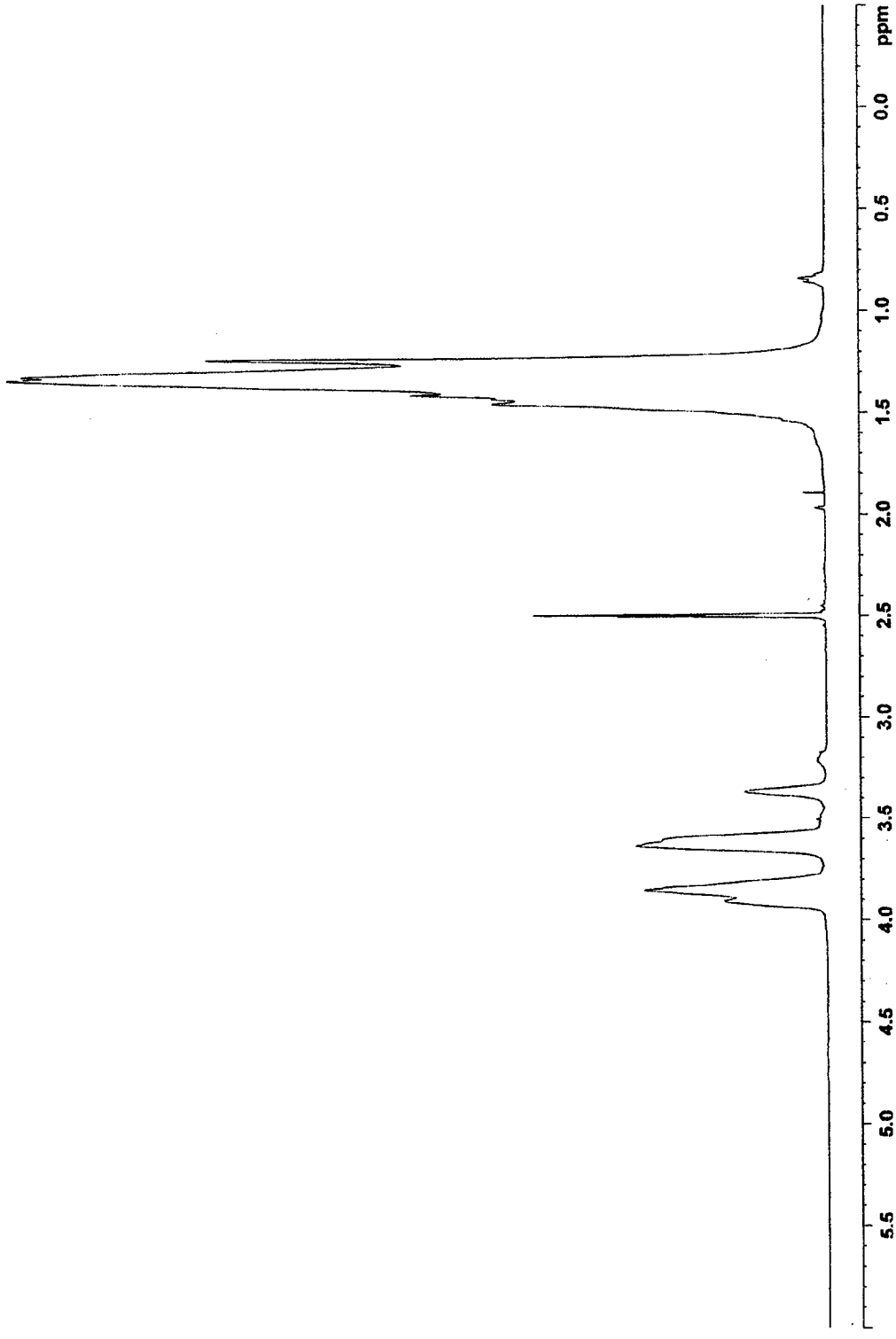
る化学処理工程［ＩＩ］が、カルボン酸濃度の異なる複数の薬液を準備し、複数の薬液を各々用いて多段階にてエチレン－ビニルアルコール系共重合体中間体を化学処理する多段階の化学処理工程からなり、上記複数の薬液のうちカルボン酸濃度が最も高い薬液中の金属イオン濃度に対するカルボン酸濃度の重量比率（カルボン酸濃度／金属イオン濃度）が３．７以上であることを特徴とする請求項５記載のエチレン－ビニルアルコール系共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記乾燥工程［ＩＩＩ］において、乾燥温度を８０～１５０℃とすることを特徴とする請求項５または６記載のエチレン－ビニルアルコール系共重合体の製造方法。

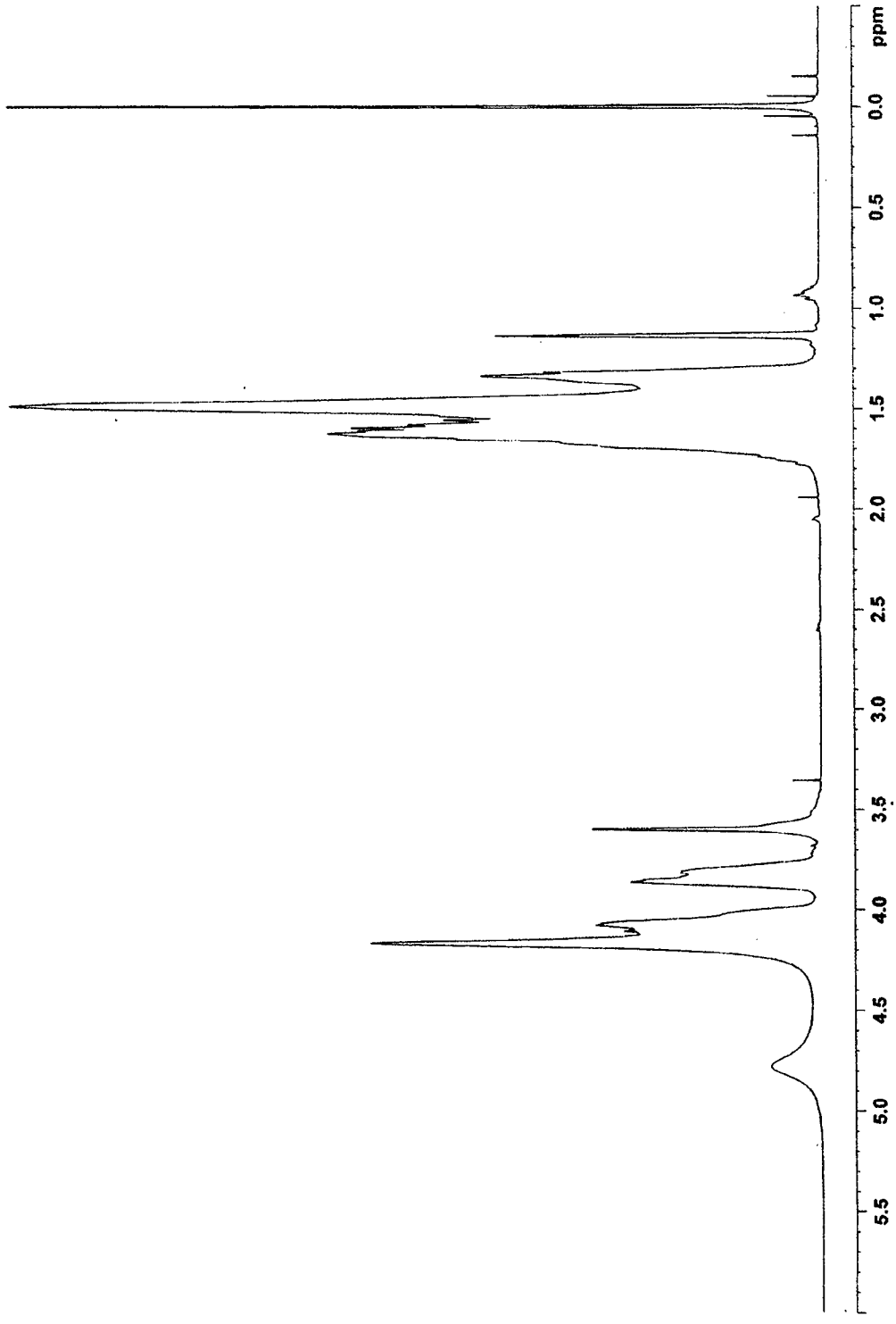
[請求項8] 請求項１～４のいずれか一項に記載のエチレン－ビニルアルコール系共重合体を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

[請求項9] 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または請求項８記載の樹脂組成物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。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/076899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F216/06(2006.01)i, *B32B27/28*(2006.01)i, *C08F8/12*(2006.01)i, *C08F8/48*(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)
C08F, C08L29

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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	WO 2013/005807 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraphs [0007], [0049], [0146]; examples; tables 1, 4 & JP 5944388 B & US 2014/0213701 A1 claims; examples; paragraphs [0015], [0064], [0248]; tables 1, 4 & EP 2730614 A1 & CN 103635526 A	1-5,7-9
X	JP 2002-80606 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 March 2002 (19.03.2002), claims; paragraphs [0044], [0045], [0057]; example 1 (Family: none)	1-5,7-9

☒ 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
08 December 2016 (08.12.16)	20 December 2016 (20.12.16)
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/JP2016/076899

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-163921 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 19 June 2001 (19.06.2001), claims; paragraphs [0001], [0025], [0042]; examples 2, 4 & US 2001/0007004 A1 claims; examples 2, 4; paragraphs [0001], [0053], [0088] & EP 1108729 A1	1-9
A	JP 2000-178396 A (Kuraray Co., Ltd.), 27 June 2000 (27.06.2000), claims (Family: none)	1-9
A	JP 49-87811 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 22 August 1974 (22.08.1974), claims; page 2, upper right column (Family: none)	1-9
A	JP 9-71620 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 March 1997 (18.03.1997), claims & US 5744547 A claims & EP 751153 A1	1-9
A	JP 9-100318 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 April 1997 (15.04.1997), claims; example 8 (Family: none)	1-9
A	WO 2004/092234 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims & US 2007/0106031 A1 claims & EP 1612228 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７６８９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F216/06(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C08F8/12(2006.01)i, C08F8/48(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.　C08F, C08L29

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　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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	WO 2013/005807 A1 (株式会社クラレ) 2013.01.10, 特許請求の範囲、[0007][0049][0146]、実施例、表１，４ & JP 5944388 B & US 2014/0213701 A1(claims,examples,[0015][0064][0248],Table1,4) & EP 2730614 A1 & CN 103635526 A	1-5,7-9
X	JP 2002-80606 A (株式会社クラレ) 2002.03.19, 特許請求の範囲、[0044][0045][0057]、実施例１（ファミリーなし）	1-5,7-9

☑　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	国際調査報告の発送日
０８．１２．２０１６	２０．１２．２０１６

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）　４Ｊ　９２７９
渡辺　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
X	JP 2001-163921 A（日本合成化学工業株式会社）2001.06.19, 特許請求の範囲、[0001][0025][0042]、実施例２、４ & US 2001/0007004 A1(claims,example2,4,[0001][0053][0088]) & EP 1108729 A1	1-9
A	JP 2000-178396 A（株式会社クラレ）2000.06.27, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-9
A	JP 49-87811 A（日本合成化学工業株式会社）1974.08.22, 特許請求の範囲、２頁右上欄（ファミリーなし）	1-9
A	JP 9-71620 A（株式会社クラレ）1997.03.18, 特許請求の範囲 & US 5744547 A(claims) & EP 751153 A1	1-9
A	JP 9-100318 A（株式会社クラレ）1997.04.15, 特許請求の範囲、実施例８（ファミリーなし）	1-9
A	WO 2004/092234 A1（株式会社クラレ）2004.10.28, 特許請求の範囲 & US 2007/0106031 A1(claims) & EP 1612228 A1	1-9