

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4985902号
(P4985902)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.			F 1		
C08L	31/04	(2006.01)	C08L	31/04	A
C08K	5/08	(2006.01)	C08K	5/08	
C08K	5/01	(2006.01)	C08K	5/01	
C08K	5/13	(2006.01)	C08K	5/13	
C08F	2/44	(2006.01)	C08F	2/44	B
請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2001-284387 (P2001-284387)	(73) 特許権者	000004101
(22) 出願日	平成13年9月19日 (2001.9.19)		日本合成化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-89741 (P2003-89741A)		大阪府大阪市北区小松原町2番4号
(43) 公開日	平成15年3月28日 (2003.3.28)	(72) 発明者	国枝 誠
審査請求日	平成20年8月20日 (2008.8.20)		岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合成化学工業株式会社 水島事業所内
		審査官	川上 智昭
		(56) 参考文献	特開平05-310814 (JP, A) 特開平05-310815 (JP, A) 特開昭61-197603 (JP, A) 特開昭63-069851 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸ビニル系重合体及びそのケン化物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酢酸ビニルとエチレンを溶液重合した後に、キノン誘導体と共に、スチレン誘導体、ヒドロキシノ誘導体から選ばれる少なくとも一種の化合物を添加することを特徴とするエチレンー酢酸ビニル系重合体の製造法。

【請求項2】

重合時に重合触媒として有機過酸化物を用い、かつヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸を共存させることを特徴とする請求項1記載のエチレンー酢酸ビニル系重合体の製造法。

【請求項3】

重合時に重合触媒としてアゾ化合物を用い、かつヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸を共存させることを特徴とする請求項1記載のエチレンー酢酸ビニル系重合体の製造法。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかで製造されたエチレンー酢酸ビニル共重合体をケン化してなることを特徴とするエチレンー酢酸ビニル系重合体ケン化物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酢酸ビニル系重合体の製造法に関し、更に詳しくは、成形時のフィッシュアイ

の発生が少なく、着色も抑制され、更には臭気も抑制された酢酸ビニル系重合体、特にビニルアルコール系重合体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ポリビニルアルコール系樹脂やエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等のビニルアルコール系重合体は、溶融成形が可能で、かかる成形によって各種用途に供されている。

特に、フィルムやシート等に成形されて、食料品や衣料品等の包装用途に多用されている。

このような用途に用いられるときの要求性能としては、成形時のフィッシュアイの抑制、着色の抑制、臭気の抑制等を挙げることができる。

かかる要求性能を満足させるためには、得られたビニルアルコール系重合体に塩や酸等を添加することが試みられているが、重合時に使用される重合触媒や重合度の調整剤等についても検討されている。

例えば、特開平9-71620号公報では、酢酸ビニルを含む1種以上の単量体を重合した後、沸点20℃以上の共役ポリエン化合物を添加する酢酸ビニル系重合体の製法が開示されており、本出願人も特開昭61-197603号公報で、特定のフェニル基含有オレフィン誘導体を所定の重合率に達したビニルエステル共重合体溶液に添加することを提案した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者が上記方法について詳細に検討した結果、前者の方法ではビニルアルコール系重合体の成形物のフィッシュアイや着色の抑制が十分ではなく、特に該成形物をリサイクル使用した場合にかかる問題がおこりがちであり、また、後者の方法においても成形物の微小のフィッシュアイの抑制という点では十分ではなく、更に、昨今の臭気抑制に対する厳しい要求に対しても改善の余地が残ることが判明した。

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者は上記の現況に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、酢酸ビニルとエチレンを溶液重合した後に、キノン誘導体と共に、スチレン誘導体、ヒドロキノン誘導体から選ばれる少なくとも一種の化合物を添加する場合、成形時のフィッシュアイの抑制、着色の抑制、臭気の抑制等が図られた酢酸ビニル系重合体（特にビニルアルコール系重合体）が得られること、更に、かかる重合時に重合触媒として有機過酸化物を用い、かつヒドロキシラクトンまたはヒドロキシカルボン酸を共存させることにより、本発明の上記効果を顕著に発揮できることを見いだして本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。本発明のエチレン-酢酸ビニル系重合体の製造法は、上記の如く酢酸ビニルとエチレンを溶液重合した後に、キノン誘導体と共に、スチレン誘導体、ヒドロキノン誘導体から選ばれる少なくとも一種の化合物を添加することにより、一層の効果の向上が期待できる。

【0006】

キノン誘導体としてはo-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、ジフェノキノン、1,4-ナフトキノン、アントラキノン等が挙げられ、p-ベンゾキノンが好適に使用される。スチレン誘導体としては桂皮アルコール、桂皮酸及びその誘導体から選ばれる少なくとも一種が挙げられ、桂皮アルコール及び桂皮酸以外に、桂皮酸エステル（桂皮酸エチル、桂皮酸メチル等）、桂皮酸塩化物（塩化シンナモイル等）、桂皮酸アミド、桂皮酸ニトリル、桂皮酸塩（桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カルシウム等）などを挙げることができ、好適には桂皮アルコール及び桂皮酸が用いられる。

【0007】

ハイドロキノン誘導体としてはハイドロキノンモノメチルエーテル、ジペンチルハイドロキノン、p-ブトキシフェノール、p-ペントキシフェノール、モノベンゾン等が例示され、その他、本発明の趣旨を損なわない範囲で2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1, 3-ジフェニル-1-ブテン等の特開昭61-197603号公報記載のフェニル基含有オレフィン誘導体や、ソルビン酸等の特開平9-71620号公報記載の、沸点20℃以上の共役ポリエン化合物も使用可能である。

【0008】

本発明の製造法における酢酸ビニルとエチレンの重合法について具体的に説明する。酢酸ビニルとエチレンを、重合触媒及び溶媒と共に重合缶等の反応系に仕込んで重合を行えばよい。

【0010】

また、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られるが、好ましくは、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(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-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレ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-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α , α' ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル類、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ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-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-isopropylパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、ジベンゾイルパーオキシド、ジステアロイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジイソブチルパーオキシド、ジプロピルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類などが挙げられる。

【0011】

好適には60℃における半減期が0.1~50時間である有機過酸化物が用いられ、具体的には、t-ブチルパーオキシネオデカノエート[半減期1.8時間]、t-ブチルパーオキシピバレート[半減期5.0時間]、 α , α' ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン[半減期0.5時間]、クミルパーオキシネオデカノエート[半減期0.5時間]、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート[半減期0.7時間]、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート[半減期0.8時間]、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート[半減期1.4時間]、t-ヘキシルパーオキシピバレート[半減期4.2時間]等のパーオキシエステル類、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート[半減期0.7時間]、ジ-isopropylパーオキシジカーボネート[半減期0.6時間]、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート[半減期0.7時間]、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート[半減期0.7時間]、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート[半減期0.9時間]、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート[半減期0.9時間]、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート[半減期1.6時間]、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート[半減期1.9時間]等の

10

20

30

40

50

パーオキシジカーボネート類、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド〔半減期9.2時間〕、ジイソブチリルパーオキシド〔半減期0.3時間〕、ラウロイルパーオキシド〔半減期12時間〕等のジアシルパーオキシド類などを挙げることができる。尚、ここで言う半減期とは、60℃のベンゼン等の中で測定されるものである。

【0012】

かかる触媒の使用量は、回分式の場合、酢酸ビニル100重量部に対して、0.002～0.5重量部（更には0.005～0.1重量部、特には0.007～0.08重量部）が好ましく、0.002重量部未満では、触媒効率が悪く重合時間が長くなったり、重合が進まない場合があり、0.5重量部を越えると、重合の制御が困難となったり、重合終了後も触媒が残存して後重合を起こすことがあり好ましくない。連続式の場合、酢酸ビニル100重量部に対して、0.002～0.1重量部（更には0.005～0.07重量部、特には0.01～0.05重量部）が好ましく、0.002重量部未満では、触媒効率が悪く重合時間が長くなったり、重合が進まない場合があり、0.1重量部を越えると、重合の制御が困難となったり、重合終了後も触媒が残存して後重合を起こすことがあり好ましくない。これらの触媒は、取り扱い時の安全性の面から、適当な溶媒で希釈してから重合系に仕込むことが好ましく、かかる溶媒としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族エステル又はこれらの混合溶媒を用いることが好ましい。目的に応じては、酢酸ビニルを希釈溶媒として用いることも可能であるが、重合の危険性を避けるために他の溶媒と混合して酢酸ビニルの濃度を40重量%以下にすることが望ましい。また、これらの触媒は、水性エマルジョンの形態で重合系に導くことも可能である。

【0013】

本発明では、上記触媒とともにヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸を共存させることも好ましく、該ヒドロキシラクトン系化合物としては、分子内にラクトン環と水酸基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、L-アスコルビン酸、エリソルビン酸、グルコノデルタラクトン等を挙げることができ、好適にはL-アスコルビン酸、エリソルビン酸が用いられ、また、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸等を挙げることができ、好適にはクエン酸が用いられる。

【0014】

かかるヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸の使用量は、回分式及び連続式いずれの場合でも、酢酸ビニル100重量部に対して0.0001～0.1重量部（更には0.0005～0.05重量部、特には0.001～0.03重量部）が好ましく、かかる使用量が0.0001重量部未満では本発明の効果が得られないことがあり、逆に0.1重量部を越えると酢酸ビニルの重合を阻害する結果となって好ましくない。かかる化合物を重合系に仕込むにあたっては、特に限定はされないが、通常は低級脂肪族アルコールや酢酸ビニルを含む脂肪族エステルや水等の溶媒又はこれらの混合溶媒で希釈されて重合反応系に仕込まれる。

【0015】

更に、かかる溶媒（重合溶媒）としては、炭素数4以下のアルコール又は炭素数4以下のアルコールを主とする混合溶媒が好適に用いられ、該アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等が挙げられるが、中でもメタノールが好適に用いられ、該溶媒の量としては、酢酸ビニル100重量部に対して、1～100重量部（更には1～80重量部、特には1～60重量部）が好ましく、かかる溶媒の量が1重量部未満では、重合液粘度が高く除熱が難しくなって重合の制御が困難となり、逆に100重量部を越えると、得られる酢酸ビニル系重合体の重合度が低く、物性的に脆くなって好ましくない。

【0016】

重合を開始するにあたっては、酢酸ビニルとエチレン、重合触媒（必要に応じてヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸併用）及び重合溶媒を（重合）反応缶に仕込むのであるが、これらの仕込み方法としては任意の手段が採用され、代表的には、酢酸ビニルとエチレン、重合触媒、溶媒の全てを事前に混合した後、一括して仕込む方法

、（少量の）溶媒に溶解した重合触媒、酢酸ビニルとエチレン、溶媒を別々に仕込む方法、酢酸ビニルとエチレン、重合触媒と溶媒の混合液を別々に仕込む方法、酢酸ビニルとエチレンと溶媒の混合液、重合触媒と溶媒の混合液を別々に仕込む方法が挙げられるが、特に限定されるものではない。尚、エチレンのようなガス状物の時には、バブリング又は密閉下に圧力調整して仕込むことが好ましい。

【0017】

かくして、酢酸ビニルとエチレン、重合触媒及び溶媒が仕込まれて重合が始まるわけであるが、重合温度は特に限定されないが、通常は50～70℃（更には55～80℃）が好ましく、かかる温度が40℃未満では重合に長時間を要し、生産性の面で問題であり、重合触媒が多く残存して後重合を起こしやすく、逆に80℃を越えると重合制御が困難となり好ましくない。また、重合終了まで一定温度で重合する必要はなく、触媒の追加仕込とともに変更してもかまわない。

10

【0018】

また、重合時間は、回分式の場合、4～20時間（更には6～12時間）が好ましく、該重合時間が4時間未満では高生産性（高重合率）を得ようとするすると重合制御が難しくなり、逆に20時間を越えると生産性の面で問題があり好ましくない。連続式の場合、重合缶内での平均滞留時間は2～10時間（更には2～8時間）が好ましく、該滞留時間が2時間未満では高生産性（高重合率）を得ようとするすると重合制御が難しくなり、10時間を越えると生産性の面で問題があり好ましくない。

【0019】

重合率は、特に制限されないが、生産性の面から重合制御が可能な範囲でできるだけ高く設定され、好ましくは20～80％である。該重合率が20％未満では、生産性も面や未重合の酢酸ビニルが多量に存在する等の問題があり、逆に80％越えると分子量分布が広くなる傾向にあり好ましくない。

20

【0020】

かくして重合が終わって、エチレンー酢酸ビニル系重合体溶液が生成するのであるが、本発明においては、適宜、未反応の酢酸ビニル単量体やエチレンの未反応の共重合単量体を除去してから、あるいは除去することなく直接かかる重合体溶液にキノン誘導体を添加することを最大の特徴とする。該キノン誘導体の添加の方法については特に限定はされないが、通常は0.005～10重量％（更には0.005～5重量％、特には0.005～2重量％）のアルコール（重合時の溶媒）溶液等にして、仕込み時の酢酸ビニル100重量部に対して0.0001～0.05重量部（更には0.0001～0.02重量部、特には0.0001～0.01重量部）となるように添加することが好ましく、かかる添加量が0.0001重量部未満では、本発明の作用効果が得難く、逆に0.05重量部を越えると臭気の原因になることがあり好ましくない。又、キノン誘導体と共に、スチレン誘導体、ハイドロキノン誘導体を併用する時は、上記と同様に通常は0.005～10重量％（更には0.005～5重量％、特には0.005～2重量％）のアルコール（重合時の溶媒）溶液等にして、仕込み時の酢酸ビニル100重量部に対して0.0001～0.05重量部（更には0.0001～0.02重量部、特には0.0001～0.01重量部）となるように添加する。

30

40

【0021】

かくしてエチレンー酢酸ビニル系重合体を得られるわけであるが、かかるエチレンー酢酸ビニル系重合体は、接着剤、粘着剤、塗料、繊維・織物の加工剤、紙・皮革の加工剤、各種材料のバインダー、セメント・モルタルの混和液等に利用され、特にポリビニルアルコールやエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の原料としても有用であり、かかるエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法について以下説明する。

【0022】

尚、エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の原料に用いる場合のエチレンー酢酸ビニル共重合体のエチレン含有量は、5～60モル％（更には20～55モル％）が好ましく、かかる含有量が10モル％未満では、得られるエチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物

50

を熔融成形する場合、熔融成形性が低下すると共に、熔融成形物の高湿時のガスバリア性が大きく低下し、逆に60モル%を越えると、該ケン化物を熔融成形した場合、得られる成形物の機械的強度及びガスバリア性が充分でなく好ましくない。かかるエチレン含量は、本発明の製造法において、重合缶内のエチレン圧等によりコントロールすればよい。

【0023】

本発明の製造法で得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体はケン化され、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物になるのであるが、かかるケン化反応は、ケン化触媒の共存下を実施される。

ケン化に当たっては、上記エチレン-酢酸ビニル共重合体を、アルコール（通常メタノールが用いられる）又はアルコール含有媒体中に通常30～60重量%程度の濃度になる如く溶解し、アルカリ触媒（通常水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物が用いられる）を添加して40～140℃の温度でケン化反応せしめる。

10

【0024】

かかるケン化によりエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の酢酸ビニル成分のケン化度は80～100モル%（更に90～100モル%、特に95～100モル%）とすることが好ましく、かかるケン化度が80モル%未満の場合、該エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を用いて熔融成形する場合の熱安定性が悪くなるとともに、該ケン化物の機械的強度やガスバリア性が大きく低下してしまい好ましくない。

【0025】

次に、上記で得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のアルコール溶液は、そのままだでもよいが、好ましくは、直接水を加えるか、水を加えてから該ケン化物のアルコール溶液を適宜濃度調整して、アルコール／水溶液としてストランド製造用の溶液とした後、水又は水／アルコール（混合）溶液等の凝固浴中にストランド状に押し出して析出させるのである。

20

【0026】

そして、析出させたストランドは次に切断されてペレット状となり、次いで水洗される。かかる水洗したペレットは酸及び／又はそれらの塩類等の薬剤の水溶液中に浸漬させる等の方法で化学処理されることが好ましく、かかる薬剤としては、ギ酸、酢酸、アジピン酸、リン酸、ホウ酸あるいはそれらの塩類等が挙げられ、より好ましくは酢酸が用いられる。

30

【0027】

上記で得られたペレットは熔融成形されて所望する成形物に成形されるのであるが、熔融成形に際しての温度条件としては160～260℃程度とするのが望ましい。成形に際しては必要に応じガラス繊維、炭素繊維などの補強材、フィラー、着色剤、ハイドロタルサイトなどの安定剤、発泡剤、乾燥剤などの公知の添加剤を適当配合することもある。又、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物には改質用の熱可塑性樹脂を適当量配合することもできる。

【0028】

熔融成形法としては射出成形法、圧縮成形法、押出成形法など任意の成形法が採用できる。このうち押出成形法としてはT-ダイ法、中空成形法、パイプ押出法、線条押出法、異形ダイ押出法、インフレーション法などが挙げられるが、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物単独の成形物（フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物など）のみならず、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層と他の熱可塑性樹脂層との共押出成形も可能である。

40

【0032】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0033】

実施例1

50

容量10リットルで外部冷却ジャケットをもつ攪拌機付き重合缶を用いて以下の条件でエチレン-酢酸ビニル共重合体を連続重合した。

酢酸ビニル供給量	1300 g/h r
メタノール供給量	200 g/h r
ラウロイルパーオキシド(触媒)供給量	480 mg/h r
L-アスコルビン酸供給量	65 mg/h r

(酢酸ビニル100重量部に対して0.005重量部)

重合温度	67℃
エチレン圧力	4.5 MPa
平均滞留時間	4 h r

10

【0034】

上記で得られた重合液溶液を連続的に重合缶から排出すると同時に、該重合液に0.01%のp-ベンゾキノンと桂皮アルコールとの混合物(混合重量比15/85)のメタノール溶液を3.9 g/h rの速度(仕込み酢酸ビニル100 gに対して3 mgの割合)で連続的に添加した。その後未反応のエチレン及び酢酸ビニル単量体を除去して、エチレン含量35モル%、酢酸ビニルの重合率38%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。

【0035】

次いで、常法によりアルカリケン化を行ってエチレン含量35モル%、ケン化度99.5モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のメタノール溶液を得た。この溶液に水を加えエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のメタノール/水(混合比6/4)溶液を調製し、これを孔径4 mmのノズルを通して5℃の水槽にストランド状に押し出した。該ストランドを十分に凝固させた後、カッターで切断して直径4 mm、長さ4 mmのペレットを得た。該ペレットを酢酸水溶液で洗浄後、ホウ酸/酢酸/酢酸ナトリウム水溶液に投入して、処理、乾燥後、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物100部に対してホウ酸0.03部(ホウ素換算)、酢酸0.009部、酢酸ナトリウム0.1部(ナトリウム換算)を含有するペレットを得た。

20

得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットについて、下記の要領で、成形性、着色性、臭気の評価を行った。

【0036】

(成形性)

30

得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを単軸押出機を用いて、下記の条件で、厚さ50 μmのフィルムの成形を行って、フィッシュアイの発生状態を以下の通り評価した。

【0037】

[単軸押出機による製膜条件]

スクリー内径	40 mm
L/D	28
スクリー圧縮比	3.2
スクリー回転数	60 r p m
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450 mm
押出温度	C1: 190℃、 H: 210℃
	C2: 210℃、 D: 210℃
	C3: 220℃、
	C4: 220℃

40

50

【0038】

[フィッシュアイの観察]

上記の成形直後のフィルム（10cm×10cm）について、直径が0.01mm以上のフィッシュアイの発生状況を目視で観察して、以下の通り評価した。

- ◎・・・ 0～ 9個
- ・・・ 10～39個
- △・・・ 40～79個
- ×・・・ 80個以上

【0039】

(着色性)

射出成形機を用いて、下記の条件で厚み3mmのプレートの成形を行って、得られたプレートの色調（ΔE値）を測定した。

【0040】

[射出成形機によるプレートの成形条件]

- 射出時間 8秒
- 冷却時間 15秒
- サイクル時間 29秒
- 射出速度 25mm/sec
- 射出圧 1095kg/cm²
- シリンダー温度 210℃
- 金型温度 60℃

【0041】

[色調の測定]

得られたプレートを色差計（日本電色工業社製「SZ-Σ80」）を用いてΔE値を測定し、以下の通り評価した。

- ・・・ 15以下
- △・・・ 16～20
- ×・・・ 21以上

【0042】

(臭気)

上記のフィルムの成形時及び150℃雰囲気中で5時間放置後の臭気の有無を確認した。

- ・・・ 何れの場合も臭気はなかった
- △・・・ 何れかにおいて僅かに臭気があった
- ×・・・ 何れの場合も著しい臭気があった

【0043】

更に、得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを単軸押出機を用いて、リペレットし、成形性及び着色性の評価を上記と同様の要領で行った。尚、リペレットの条件は下記の通りである。

【0044】

[リペレット条件]

- スクリュウ内径 40mm
- L/D 28
- スクリュウ回転数 60rpm
- 加工温度(MAX) 230℃

【0045】

実施例2

実施例1において、L-アスコルビン酸に変えてクエン酸を52mg/hrの割合で仕込んでエチレンと酢酸ビニルを重合し、かつ桂皮アルコールに変えて桂皮酸との混合物（混合重量比15/85）のメタノール溶液を3.9g/hrの速度（仕込み酢酸ビニル100gに対して桂皮酸3mgの割合）で連続的に添加して、エチレン含量35モル%、酢酸

10

20

30

40

50

ビニルの重合率38%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た以外は同様に行ってエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（ケン化度99.5モル%）ペレットを得て、同様に評価を行った。

【0046】

実施例3

実施例1において、桂皮アルコールに変えてハイドロキノンモノメチルエーテルとの混合物（混合重量比15/85）のメタノール溶液を使用して、エチレン含量35モル%、酢酸ビニルの重合率37%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を得た以外は同様に行ってエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（ケン化度99.5モル%）ペレットを得て、同様に評価を行った。

10

【0047】

比較例4

容量10リットルの攪拌機付き重合缶に下記の要領で仕込みを行って、下記の条件で重合を行った。

酢酸ビニルの仕込み量 4000 g

重合溶媒（メタノール）の仕込み量

320 g ラウロイルパーオキシドの仕込み量 220 mg

L-アスコルビン酸の仕込み量 160 mg

（酢酸ビニル100重量部に対して0.004重量部）

重合温度 60℃

20

エチレン圧 3.9 MPa

重合時間 7 hr

【0048】

比較例5

比較例4において、p-ベンゾキノンに変えてo-ベンゾキノンを使用して同様の実験を行いエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット（ケン化度99.5モル%）を得て、同様に評価を行った。

【0049】

実施例5

実施例4において、p-ベンゾキノンに変えてo-ベンゾキノンを使用して同様の実験を行いエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット（ケン化度99.5モル%）を得て、同様に評価を行った。

30

【0050】

比較例1

実施例1において、重合液にp-ベンゾキノンを追加しなかった以外は、同様に実験を行ってエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを得て、同様に評価を行った。

【0051】

比較例2

実施例1において、p-ベンゾキノンと桂皮アルコールとの混合物に変えて、0.03%のソルビン酸メタノール溶液を用いた以外は同様に行ってエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを得て、同様に評価を行った。

40

【0052】

比較例3

実施例1において、p-ベンゾキノンと桂皮アルコールとの混合物に変えて、0.06%の2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンのメタノール溶液を用いた以外は同様に行ってエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを得て、同様に評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0053】

〔表1〕

	成形性	着色	臭気	成形性*	着色*
実施例1	◎	◎	◎	◎	○
〃 2	◎	◎	◎	◎	○
〃 3	◎	◎	○	◎	○
〃 4	◎	○	○	◎	○
〃 5	◎	○	○	◎	○
比較例1	×	×	×	×	×
〃 2	△	○	○	△	△
〃 3	△	○	△	△	△

10

*リベレット後の評価結果

【0054】

【発明の効果】

本発明の製造法によれば、成形時にフィッシュアイが少なく、着色や臭気が抑制され、更には、リサイクル使用時においても成形時のフィッシュアイや着色の抑制された酢酸ビニル系重合体及びそのケン化物を得ることができる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 L 29/04 (2006.01) C O 8 L 29/04 A

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C08L29/00-31/00, C08F16/00-18/00,
C08F216/00-218/00, C08F2/44