

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール共重合体、その製造方法及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン単位のブロックキャラクターが特定の範囲にあるエチレンービニルアルコール共重合体及びその製造方法に関する。また、本発明は、当該エチレンービニルアルコール共重合体を含有する組成物、水溶液及び接着剤に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（以下、「PVA」と略記することがある。）は、水溶性の合成高分子として知られており、合成繊維であるビニロンの原料、繊維加工剤、接着剤、乳化重合及び懸濁重合用の安定剤、無機物のバインダー、フィルム等の用途に広く用いられている。特にPVAを含有する接着剤は安価であるとともに、初期タック性、平衡接着力、接着力の経時安定性等にも優れるバランスの取れた接着剤であるため、板紙、段ボール、紙管、襖、壁紙などの用途に広く使用されている。

[0003] しかしながら、PVAを含有する接着剤の増粘や多量の泡のかみ込みなどが塗工時に問題となる場合があった。さらに近年、コストダウンや生産性の向上を目指して、接着剤の紙への高速塗工性が強く求められている。このような塗工の高速化に伴って、塗工ロール間で強くせん断がかかった際に、ロール上に接着剤が縞状に広がって塗工ムラが生じたり、ロール間で強い糸曳き現象が生じたり、さらにはジャンピングと呼ばれる接着剤の小さな飛沫の飛散により、接着剤塗工部分以外の部分の汚染や製品を積み重ねた時に製品同士のブロッキングが生じたりするなどのトラブルがしばしば引き起こされていた。

[0004] このようなことから、接着剤の高速塗工性を改良する試みがなされている。例えば、ビニルエステル系重合体を酸触媒を用いてけん化して得られるP

V Aを用いた接着剤（特許文献1）やP V Aと、硫酸の2価以上の金属塩を含有するクレーからなる接着剤（特許文献2）が報告されている。これらの接着剤は高速塗工性や初期接着力は改善されるものの、溶液の安定性や耐水接着性に問題があり、工業的に十分満足のものではなかった。また、特許文献3には、溶液安定性等の改善を目的として、分子中に1, 2-グリコール結合を所定量含有するP V Aを用いた接着剤が記載されている。しかしながら、当該接着剤は耐水接着性が不十分であった。

[0005] さらに、特許文献4には、溶液安定性および耐水接着性の改善を目的として、エチレン変性P V Aを用いた接着剤が記載されている。しかしながら、当該接着剤は、高速塗工性については工業的に十分満足のものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平2-84478号公報

特許文献2：特開平4-239085号公報

特許文献3：特開2001-164219号公報

特許文献4：特開2001-172593号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、エチレン単位のブロックキャラクターが所定の条件を満たすエチレンービニルアルコール共重合体及びその製造方法を提供することを目的とする。また、当該エチレンービニルアルコール共重合体を含有する水溶液、特に、高速塗工性と耐水接着性とが両立された前記水溶液からなる接着剤を提供することを目的とする。

[0008] 上記課題は、エチレン単位の含有率が1モル%以上20モル%未満であり、粘度平均重合度が200～5000であり、けん化度が80～99.7モ

ル%であるエチレンービニルアルコール共重合体であって、該エチレンービニルアルコール共重合体におけるエチレン単位のブロックキャラクターが0.90～0.99である、エチレンービニルアルコール共重合体を提供することによって解決される。

[0009] 前記エチレンービニルアルコール共重合体、及び共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物を含有し、前記化合物の含有量が、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して0.000001～0.01質量部である、エチレンービニルアルコール共重合体組成物が本発明の好適な実施態様である。

[0010] また、前記エチレンービニルアルコール共重合体を含有する水溶液も本発明の好適な実施態様であり、当該水溶液からなる接着剤がより好適な実施態様である。前記水溶液がさらに無機充填物を含有することが好適であり、エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対する無機充填剤の含有量が20～500質量部であることがより好適な実施態様である。

[0011] また上記課題は、エチレンとビニルエステルを反応させてエチレンービニルエステル共重合体を得た後に、当該エチレンービニルエステル共重合体をけん化する前記エチレンービニルアルコール共重合体の製造方法であって、当該エチレンービニルエステル共重合体を得る際に、(a)重合槽内で、ワイドパドル翼を用いて、単位体積あたりの攪拌動力 P_v が0.5～10kW/m³、フルード数 Fr が0.05～0.2となるようにビニルエステルを含む溶液を攪拌しながらエチレン含有ガスと接触させる工程を含む、前記エチレンービニルアルコール共重合体の製造方法を提供することによっても解決される。

[0012] このとき前記重合槽が配管を介して熱交換器と接続されたものであって、エチレンービニルエステル共重合体を得る際に、(b)前記重合槽の気相部に存在するエチレン含有ガスを、前記熱交換器に導入する工程、(c)前記熱交換器にビニルエステルを供給する工程、(d)前記熱交換器の中で、ビニルエステルとエチレン含有ガスを接触させる工程、及び(e)前記熱交換

器からエチレンが溶解したビニルエステルを導出し、前記重合槽内に導入する工程をさらに含むことが好ましい。

発明の効果

- [0013] エチレン単位のブロックキャラクターが所定の範囲である本発明のエチレンービニルアルコール共重合体は、特に接着剤として用いる場合の高速塗工性及び耐水接着性に優れる。本発明の製造方法によれば、エチレン単位のブロックキャラクターを制御することが可能であるため、このようなエチレンービニルアルコール共重合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]実施例で用いた重合装置の概略図である。
[図2]本発明で用いられるワイドパドル翼の例の概略図である。
[図3]実施例において、接着剤の評価に使用した3本ロールの概略図である。

発明を実施するための形態

- [0015] [エチレンービニルアルコール共重合体]

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン単位の含有率が1モル%以上20モル%未満であり、粘度平均重合度が200～5000であり、けん化度が80～99.7モル%であるエチレンービニルアルコール共重合体であって、該エチレンービニルアルコール共重合体におけるエチレン単位のブロックキャラクターが0.90～0.99である。

- [0016] (エチレン単位のブロックキャラクター)

エチレン単位のブロックキャラクターが0.90～0.99であることが、本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の大きな特徴である。前記ブロックキャラクターが0.90以上であることにより、前記エチレンービニルアルコール共重合体を接着剤として用いる場合の高速塗工性が向上する。当該ブロックキャラクターは、好適には0.93以上であり、より好適には0.95以上である。一方、前記ブロックキャラクターが0.99以下であることにより、前記エチレンービニルアルコール共重合体を接着剤として用いる場合の耐水接着性が向上する。

[0017] なお、前記ブロックキャラクターとは、エチレン単位と、ビニルエステル単位のけん化によって生じるビニルアルコール単位の分布を表した数値であり、0から2の間の値をとる。0が完全にブロック的にエチレン単位又はビニルアルコール単位が分布していることを示し、値が増加するにつれて交互性が増していき、1がエチレン単位とビニルアルコール単位が完全にランダムに存在し、2がエチレン単位とビニルアルコール単位が完全に交互に存在することを示している。前記ブロックキャラクターは ^{13}C -NMRによって以下のとおり求められる。まずエチレンービニルアルコール共重合体をけん化度99.9モル%以上にけん化した後、メタノールで十分に洗浄を行い、90℃で2日間減圧乾燥させる。得られた完全けん化エチレンービニルアルコール共重合体をDMSO- d_6 に溶解させた後、得られた試料を500MHzの ^{13}C -NMR (JEOL GX-500)を用いて80℃で測定する。

[0018] 得られたスペクトルチャートからT. Moritani and H. Iwasaki, 11, 1251-1259, *Macromolecules* (1978)に記載の方法で帰属、算出したビニルアルコール・エチレンの2単位連鎖のモル分率(AE)、ビニルアルコール単位のモル分率(A)、エチレン単位のモル分率(E)を用いて下記式よりエチレン単位のブロックキャラクター(η)を求める。

$$\eta = (AE) / \{2 \times (A) \times (E)\}$$

[0019] 上記で規定されるエチレン単位のブロックキャラクターを有するエチレンービニルアルコール共重合体は、後述する重合工程とけん化工程を含む特別な製造方法によって得ることができる。本発明者らが鋭意検討した結果、このような製造方法を採用することによって、エチレン単位のブロックキャラクターを制御することに成功した。そして、エチレン単位のブロックキャラクターを上述した範囲とすることにより、接着剤として用いる場合の高速塗工性及び耐水接着性に優れるエチレンービニルアルコール共重合体が見出された。以下、本発明のエチレンービニルアルコール共重合体に

ついてより詳細に説明する。

[0020] (ビニルエステル)

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンとビニルエステルを共重合してエチレンービニルエステル共重合体を得た後に、当該エチレンービニルエステル共重合体をけん化することにより得られる。用いられるビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、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、安息香酸ビニル、ヒバリン酸ビニル及びバーサティック酸ビニル等が挙げられ、中でも酢酸ビニルが好ましい。

[0021] (エチレン単位の含有率)

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位の含有率は1モル%以上20モル%未満である。エチレン単位の含有率が1モル%未満の場合は、得られる水溶液からなる接着剤の耐水接着性が不十分となる。エチレン単位の含有率は、好適には1.5モル%以上であり、より好適には2モル%以上である。一方、エチレン単位の含有率が20モル%以上の場合は、エチレンービニルアルコール共重合体が水に不溶となり、水溶液の調製が困難となる。エチレン単位の含有率は、好適には15モル%以下であり、より好適には10モル%以下であり、さらに好適には8.5モル%以下である。

[0022] エチレン単位の含有率は、例えばエチレンービニルアルコール共重合体の前駆体又は再酢化物であるエチレンービニルエステル共重合体の¹H-NMRから以下の方法により求められる。試料のエチレンービニルエステル共重合体の再沈精製をn-ヘキサンとアセトンの混合溶液を用いて3回以上行った後、80℃で3日間減圧乾燥して分析用のエチレンービニルエステル共重合体を作製する。得られたエチレンービニルエステル共重合体をDMSO-d₆に溶解し、80℃で¹H-NMR(500MHz)測定を行う。ビニルエステルの主鎖メチンに由来するピーク(4.7~5.2ppm)とエチレン及びビニルエステルの主鎖メチレンに由来するピーク(0.8~1.6ppm)

を用いてエチレン単位の含有率を算出できる。

[0023] (けん化度)

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体のけん化度は80～99.7モル%である。けん化度が80モル%未満の場合は、エチレンービニルアルコール共重合体水溶液の透明性、及び水溶液からなる接着剤の耐水接着性が不十分となる。けん化度は、好適には82モル%以上であり、より好適には85モル%以上である。一方、けん化度が99.7モル%を超える場合は、エチレンービニルアルコール共重合体を安定に製造することができないとともに、その水溶液からなる接着剤の高速塗工性が不十分となる。けん化度は、好適には99.5モル%以下であり、より好適には99モル%以下であり、さらに好適には98.5モル%以下である。エチレンービニルアルコール共重合体のけん化度はJIS K6726(1994年)に準じて測定できる。

[0024] (粘度平均重合度)

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の粘度平均重合度は200～5000である。粘度平均重合度が200未満の場合は、得られる水溶液からなる接着剤の耐水接着性が不十分となる。粘度平均重合度は、好適には250以上であり、より好適には300以上であり、さらに好適には400以上である。一方、粘度平均重合度が5000を超える場合は、エチレンービニルアルコール共重合体水溶液の粘度が高くなりすぎて、取り扱いが困難となる。粘度平均重合度は、好適には4500以下であり、より好適には4000以下であり、さらに好適には3500以下である。粘度平均重合度PはJIS K6726(1994年)に準じて測定できる。すなわち、本発明のエチレンービニルアルコール共重合体をけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (L/g)から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 10000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0025] (他の単量体単位)

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、ビニルアルコール単位、エチレン単位及びビニルエステル単位以外の他の単量体単位を含有していてもよい。このような他の単量体単位としては、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン等の α -オレフィン；アクリル酸及びその塩；アクリル酸エステル；メタクリル酸及びその塩；メタクリル酸エステル；アクリルアミド；*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩またはその4級塩、*N*-メチロールアクリルアミド及びその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド；*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩またはその4級塩、*N*-メチロールメタクリルアミド及びその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルに由来する単位等が挙げられる。これらの他の単量体単位の含有率は、使用される目的や用途等によって異なるが、好適には10モル%以下であり、より好適には5モル%未満であり、さらに好適には1モル%未満であり、特に好適には0.5モル%未満である。

[0026] [エチレンービニルアルコール共重合体の製造方法]

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の好適な製造方法は、エチ

レンとビニルエステルを反応させてエチレンービニルエステル共重合体を得た後に、該エチレンービニルエステル共重合体をけん化するエチレンービニルアルコール共重合体の製造方法であって、エチレンービニルエステル共重合体を得る際に、(a)重合槽内で、ワイドパドル翼を用いて、単位体積あたりの攪拌動力 P_v が $0.5 \sim 10 \text{ kW/m}^3$ 、フルード数 Fr が $0.05 \sim 0.2$ となるようにビニルエステルを含む溶液を攪拌しながらエチレン含有ガスと接触させる工程を含む方法である。

[0027] このような方法でビニルエステルを含む溶液とエチレン含有ガスを接触させることによって、エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位のブロックキャラクターを上記範囲とすることが可能となる。以下、前記製造方法について詳細に説明する。

[0028] (重合工程)

重合工程において、エチレンとビニルエステルを反応(共重合)させることによりエチレンービニルエステル共重合体を得る。エチレンとビニルエステルとを共重合させる方法としては、エチレンとビニルエステルをアルコール等の有機溶媒中で重合する溶液重合法が好ましい。上記アルコールとしては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールが特に好ましい。重合に使用される開始剤としては、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)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシジカーボネート等のアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤等の公知の開始剤が挙げられる。

[0029] 重合工程において、得られるエチレンービニルエステル共重合体の粘度平均重合度を調節すること等を目的として、連鎖移動剤を共存させてもよい。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド；アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノン等のケトン；2-ヒドロキシエタンチオール等のメルカプタン；チオ酢酸等のチオカルボン酸；トリクロロエチレン

、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。中でも、アルデヒド及びケトンが好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数及び目的とするエチレンービニルエステル共重合体の粘度平均重合度に応じて決定されるが、通常、使用するビニルエステル 100 質量部に対して 0.1～10 質量部である。

[0030] 重合操作にあたっては、連続法、半回分法及び回分法のいずれの重合方式も採用できるが、連続法が好ましい。重合反応器としては、連続槽型反応器、回分反応器、管型反応器等が挙げられるが、連続槽型反応器が好ましい。

[0031] 以下、具体的な重合装置とそれを用いた重合工程について、図を参照しながら説明する。図 1 は、実施例 1 で用いた重合装置の概略図である。当該装置は、連続槽型反応器であり、重合槽 1 が導管 3、4 を介して熱交換器 2 と接続されたものである。前記熱交換器 2 内でビニルエステルとエチレンとが向流接触することができる。

[0032] 重合槽 1 に、複数の導管 5、6、7 が接続されている。導管の本数や配置は図示した形態に限らない。これらの導管を通して、エチレン、重合開始剤及び有機溶媒が重合槽 1 に供給される。単位時間当たり重合槽内に導入される原料の割合は、ビニルエステル 100 質量部に対して、エチレンが 0.1～20 質量部、有機溶媒が 1～100 質量部、重合開始剤が 0.00001～1 質量部であることが好ましい。場合によっては、ビニルエステルや他の単量体を、これらの導管を通して供給することもできる。重合槽 1 内の反応液は、重合槽 1 の底部に接続された反応液導出管 9 から連続的に排出される。

[0033] 重合槽 1 内には、攪拌翼としてワイドパドル翼を有する攪拌機 8 が設置されている。前記ワイドパドル翼を用いて、ビニルエステルを含む溶液を攪拌しながらエチレン含有ガスと接触させることにより、エチレンとビニルエステルを反応させてエチレンービニルエステル共重合体を得る。

[0034] 本発明の製造方法において、ビニルエステルを含む溶液を攪拌する攪拌翼として、ワイドパドル翼を用いることが重要である。図 2 に本発明で用いら

れるワイドパドル翼の例の概略図を示す。図2に示されるように、幅 b の広いパドルを有することがワイドパドル翼の特徴である。ワイドパドル翼の幅 b は重合槽1の容量等によって適宜調整できるが、後述の通り1～10mが好ましい。このようなパドルを用いることで溶液が底から液面まで均一に混合されるとともに、ビニルエステルを含む溶液にエチレンが効率的に吸収される。前記ワイドパドル翼は単段（例えば、マックスブレンド翼）であってもよいし、多段（例えば、フルゾーン翼）であってもよい。ビニルエステルにエチレンがさらに効率的に吸収される点から、ビニルエステルを含む溶液の攪拌中に、当該溶液の液面が攪拌翼上端部近傍にあることが好ましい。ワイドパドル翼として、具体的には、マックスブレンド翼（住友重機械プロセス機器株式会社）、フルゾーン翼（株式会社神鋼環境ソリューション）、サンメラ一翼（三菱重工業株式会社）、H i - F i ミキサー翼（綜研化学株式会社）、スーパーミックス翼（佐竹化学機械工業株式会社、スーパーミックス MR203、スーパーミックス MR205）、ベンドリーフ翼（八光産業株式会社）等が挙げられる。

- [0035] 重合時における重合槽内のエチレン圧力は0.01～0.9MPaが好ましく、0.05～0.8MPaがより好ましく、0.1～0.7MPaがさらに好ましい。重合槽出口でのビニルエステルの重合率は特に限定されないが、通常、10～90%が好ましく、15～85%がより好ましい。
- [0036] 重合温度は特に限定されないが、通常、0～180℃が好ましく、20～160℃がより好ましく、30～150℃がさらに好ましい。
- [0037] エチレンとビニルエステルを反応させる際に、重合槽内で、ビニルエステルを含む溶液の単位体積あたりの攪拌動力 P_v が0.5～10kW/m³となるように当該溶液を攪拌することが好ましい。攪拌動力が0.5kW/m³未満の場合、ビニルエステルに取り込まれるエチレンの量が不十分になるとともに、反応液の均一性も不十分になり、エチレン単位のブロックキャラクターが上記範囲であるエチレンービニルアルコール共重合体を得ることができない。攪拌動力は、より好適には1kW/m³以上であり、さらに好適には1

、 5 kW/m^3 以上である。一方、攪拌動力が 10 kW/m^3 を超える場合、運転に使用される動力が非常に大きくなり、工業的に好ましくない。攪拌動力は、より好適には 7 kW/m^3 以下であり、さらに好適には 5 kW/m^3 以下である。ビニルエステルを含む溶液の単位体積あたりの攪拌動力 P_v は、後述する実施例に記載された方法により測定される。

[0038] フルード数 F_r は以下の式で定義される慣性力と重力との比であり、液表面の渦の形状の指標となる。

$$F_r = n^2 \times d / g$$

n : 攪拌翼の回転数 (rps)

d : 攪拌翼径 (m)

g : 重力加速度 (m/s^2)

[0039] エチレンとビニルエステルを反応させる際に、重合槽内で、フルード数 F_r が $0.05 \sim 0.2$ となるようにビニルエステルを含む溶液を攪拌することが好ましい。フルード数 F_r を上記範囲に調整して液表面の渦の形状を制御することによって、ビニルエステルにエチレンが適度に吸収されるため、エチレン単位のプロックキャラクターが上記範囲にあるエチレンービニルアルコール共重合体を容易に得ることができるものと考えられる。フルード数 F_r は、より好適には 0.06 以上であり、さらに好適には 0.07 以上である。一方、フルード数 F_r は、より好適には 0.18 以下であり、さらに好適には 0.15 以下である。フルード数 F_r を上記範囲とするためには攪拌翼の回転数、または攪拌翼径を適宜変更すればよい。

[0040] ワイドパドル翼の攪拌翼径 d は、攪拌動力 P_v 、およびフルード数 F_r が上記範囲内となるように調整すればよく特に限定されないが、エチレン吸収効率が向上する点から $0.5 \sim 5 \text{ m}$ が好ましい。攪拌翼径 d は 0.75 m 以上がより好ましい。一方、攪拌翼径 d は 4 m 以下がより好ましい。攪拌翼径 d は、回転軸から翼の先端（回転軸から最も遠い点）までの距離を2倍した値である。

[0041] ワイドパドル翼（パドル）の幅 b （高さ方向の長さ）は重合槽1の容量等

によって調整すればよく特に限定されないが、エチレン吸収効率が向上する点から1～10 mが好ましい。幅bは1.5 m以上がより好ましい。一方、幅bは8 m以下がより好ましい。

[0042] ワイドパドル翼の攪拌翼径dに対する幅（パドルの幅）bの比（ b/d ）は重合槽1の形状等によって決定すればよく特に限定されないが、エチレン吸収効率が向上する点から1以上が好ましい。前記比（ b/d ）は1.5以上がより好ましい。一方、前記比（ b/d ）は、通常2.5以下である。

[0043] 重合槽1の形状は特に限定されないが、通常、略円柱状のものが用いられる。この場合、ワイドパドル翼は、略円柱状の重合槽1内に重合槽1の回転軸とワイドパドル翼の回転軸とが一致するように配置される。重合槽の内径D（m）に対する攪拌翼径d（m）の比（ d/D ）は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、使用される重合槽に応じて適宜調整すればよいが、通常、0.4～0.9である。重合槽の容量は特に限定されないが、通常、1～200 k lである。

[0044] 攪拌翼の回転数nは、攪拌動力 P_v 、およびフルード数 Fr が上記範囲内となるように調整すればよく特に限定されないが、0.5～1.35 rpsが好ましい。回転数nが0.5 rps未満の場合、伝熱面近傍で重合溶液の過冷却が進行しやすくなるため、重合槽の内壁にゲル状物が生成して、長期運転が困難となる場合がある。一方、回転数nが1.35 rpsを超えると粘度が低い重合溶液を用いた場合に、当該溶液が飛び跳ねて重合槽の気相部の内壁へ付着する場合がある。このような付着物が固化して重合溶液に混入すると異物が形成されるため、安定した運転ができない場合がある。

[0045] 従来、エチレンービニルアルコール共重合体の製造に際して、攪拌強度の指標である、単位体積あたりの攪拌動力を制御してきた。しかしながら、攪拌動力は、反応液の容量、粘度及び密度、重合槽の形状、並びに攪拌翼の形状及び回転数等の様々な影響を受ける。したがって、攪拌動力を制御しただけでエチレン単位のブロック性を高度に制御することは困難であり、結果として、エチレン連鎖の伸長（エチレン単位のブロック化）を招き、得られるエ

チレンービニルアルコール共重合体におけるエチレン単位のブロックキャラクターが0.90未満であった。そして、エチレン連鎖の伸長によって分子間の疎水性相互作用が強くなるために、高速塗工性に問題が生じていた。この問題に対して発明者らは鋭意検討した結果、特定の条件下において重合反応を進行させることで、従来よりもエチレン連鎖が短い(エチレン単位の位置がランダムな)共重合体が見出されて、高速塗工性を向上させることに成功した。

[0046] エチレン単位のブロックキャラクターをさらに高度に制御できる点から、前記製造方法において、重合工程で使用する前記重合槽が配管を介して熱交換器と接続されたものであって、エチレンービニルエステル共重合体を得る際に、(b)前記重合槽の気相部に存在する、エチレン含有ガスを前記熱交換器に導入する工程、(c)前記熱交換器にビニルエステルを供給する工程、(d)前記熱交換器の中で、ビニルエステルとエチレン含有ガスを接触させる工程及び(e)前記熱交換器からエチレンが溶解したビニルエステルを導出し、前記重合槽内に導入する工程をさらに含むことが好ましい。ビニルエステルを、熱交換器を経由せずに直接重合槽に供給してもよいが、このように予め熱交換器中でビニルエステルにエチレンを吸収させてから重合槽に供給することによって、ビニルエステルにエチレンが効率的に吸収されるため、エチレン単位のブロックキャラクターが高度に制御される。重合槽に供給するビニルエステルの一部を、熱交換器中でエチレン含有ガスと接触させることもできるが、供給するビニルエステルの全てを、熱交換器中でエチレン含有ガスと接触させることが好ましい。

[0047] 使用する熱交換器は特に限定されないが、エチレンの効率的な吸収の点から表面積の大きい熱交換器が好ましい。例えば、縦型濡壁式熱交換器、縦型濡壁多管式熱交換器、充填塔式あるいは多孔板または泡鐘式吸収器にジャケットおよび／またはコイルを設けた熱交換器等が挙げられる。中でも縦型濡壁多管式熱交換器がより好ましい。

[0048] 図1に示される装置では、熱交換器2として縦型濡壁多管式熱交換器が用

いられている。当該熱交換器 2 にビニルエステル導入管 10 が接続されており、これを通して熱交換器 2 の上部にビニルエステルが供給される。原料のビニルエステルとして、ビニルエステルを単独で用いてもよいし、上述した有機溶媒とビニルエステルを含む混合液を用いてもよいが、後者が好ましい。

[0049] 図 1 に示される熱交換器 2 には冷媒管 11、12 が接続されている。管の位置は図示した形態に限らないが、冷媒は熱交換器 2 の下部に接続された冷媒管 12 から供給し、熱交換器 2 の上部に接続された冷媒管 11 から排出するのが好ましい。このように接続することによって、ビニルエステルを効率的に冷却することができ、エチレン吸収効率がよい。冷却媒体は特に限定されず、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール水溶液、食塩や塩化カルシウムの水溶液、フロンなどを用いることができる。取扱いの容易さやコストなどの理由から、アルコール水溶液、特にメタノール水溶液が好適に用いられる。

[0050] 熱交換器 2 から気体を排出するための気体排出管 13 が熱交換器 2 の上部に接続されている。この気体排出管 13 には、ミスト分離器（図示せず）が接続されていてもよい。排出された気体中の液滴は、ミスト分離器により除去され、ミストがないエチレンを回収または放出できる。ミスト分離器は、重力・遠心力・静電気力といった外力、または、遮りもしくは篩効果を利用して気体中に浮遊している液滴を分離する装置である。ミスト分離器としては、重力沈降器、サイクロン、電気集塵機、スクラバー、バグフィルター、充填層が挙げられる。中でも、サイクロンが好ましい。

[0051] 熱交換器 2 の中で、ビニルエステルとエチレン含有ガスを接触させる方法は特に限定されない。例えば、熱交換器 2 の上部からビニルエステルを流下させるとともに、熱交換器の下部に加圧されたエチレン含有ガスを供給し、該熱交換器 2 の中で、両者を向流接触させる方法や、熱交換器 2 の上部からビニルエステルを流下させるとともに、熱交換器の上部に加圧されたエチレン含有ガスを供給し、該熱交換器 2 の中で、両者を並流接触させる方法など

が挙げられる。効率的なエチレン吸収の点から、前者が好ましい。

[0052] 図 1 に示される装置では、2 本の導管 3、4 が重合槽 1 と熱交換器 2 とを接続している。エチレン含有ガスは重合槽 1 から導管 3 を通って熱交換器 2 の下部へと導入され、エチレンを吸収したビニルエステルは熱交換器 2 の下部から導管 4 を通って重合槽 1 へと導入される。

[0053] ビニルエステルは、導入管 10 を通して熱交換器 2 へ供給される。熱交換器 2 の上部に導入されたビニルエステルは、熱交換器 2 を通過しながらエチレンを吸収する。

[0054] エチレン含有ガスは、熱交換器 2 の下部に接続された導管 3 を通して熱交換器 2 へと導入される。熱交換器側の導管 3 は熱交換器 2 の下部に接続されており、一方、ビニルエステル導入管 10 は、熱交換器 2 の上部に接続される。エチレン含有ガスは、ビニルエステルと向流接触しながら熱交換器 2 内を上昇していく。その結果、ガス中のエチレンがビニルエステルに溶解する。

[0055] エチレンを吸収したビニルエステルは、導管 4 を通して重合槽 1 へと導入される。連続製造の場合は、エチレンは、重合槽 1、熱交換器 2 および導管 3、4 を循環する。エチレンの一部はビニルエステルに含まれて反応液導出管 9 から排出されるので、重合槽 1 に接続されたエチレン供給源から、導管 5、6、7 の少なくとも 1 つを介して補充される。

[0056] (けん化工程)

重合工程で得られたエチレンービニルエステル共重合体をけん化することによりエチレンービニルアルコール共重合体を得る。このとき、前記エチレンービニルエステル共重合体を有機溶媒中において、触媒の存在下で加水分解又は加水分解反応によってけん化することが好ましい。けん化工程で用いられる触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基性触媒；または、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒が挙げられる。けん化工程で用いられる有機溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール等のアルコール；酢酸メチル、酢酸

エチル等のエステル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を併用できる。中でも、メタノール、又はメタノールと酢酸メチルとの混合溶液を溶媒として用い、塩基性触媒である水酸化ナトリウムの存在下にけん化反応を行うのが簡便であり好ましい。けん化触媒の使用量は、エチレンービニルエステル共重合体中のビニルエステル単位に対するモル比で0.001～0.5が好ましい。当該モル比は、より好適には0.002以上である。一方、当該モル比は、より好適には0.4以下であり、さらに好適には0.3以下である。

[0057] けん化工程を行った後、粉碎工程と乾燥工程を行ってもよい。さらに粉碎工程は予備粉碎工程と本粉碎工程に分かれていてもよい。けん化工程を行った後、さらに必要に応じて酢酸ナトリウムなどの不純物を除去するための洗浄工程を行ってもよい。

[0058] (共役二重結合を有する化合物)

前記エチレンービニルアルコール共重合体及び共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物を含有し、前記化合物の含有量が、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して0.000001～0.01質量部であるエチレンービニルアルコール共重合体組成物が、高速塗工性向上の観点から、本発明の好適な実施態様である。高速塗工性が向上するメカニズムは定かではないが、極性溶媒中において共役二重結合部位がエチレンービニルアルコール共重合体のエチレンユニットと相互作用することで、エチレンービニルアルコール共重合体同士の分子間相互作用を適度に阻害することに起因すると推定される。

[0059] 本発明において共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物は、脂肪族二重結合同士の共役二重結合を有する化合物、又は脂肪族二重結合と芳香環との共役二重結合を有する化合物である。高速塗工性や耐水接着性の向上効果がより高い点から、前者が好ましい。また、分子量は1000以下であり、800以下が好ましく、500以下がより好ましい。

[0060] 脂肪族二重結合同士の共役二重結合を有する化合物は、炭素－炭素二重結合と炭素－炭素単結合とが交互に繋がってなる構造を有するものであって、炭素－炭素二重結合の数が2個以上である、共役二重結合を有する化合物である。具体的には、2個の炭素－炭素二重結合、1個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる共役構造を有する共役ジエン化合物、3個の炭素－炭素二重結合、2個の炭素－炭素単結合が交互に繋がってなる共役構造を有する共役トリエン化合物（例えば、2，4，6－オクタトリエン）、及び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共役構造を有する共役ポリエン化合物等が挙げられる。中でも、高速塗工性や耐水接着性の向上効果がより高い点から、共役ジエン化合物が好ましい。本発明で用いられる共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物には、共役二重結合が1分子中に独立して複数組あってもよく、例えば、桐油のように共役トリエンを同一分子内に3個有する化合物も含まれる。

[0061] 共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物は、共役二重結合以外の他の官能基を有していてもよい。他の官能基としては、例えばカルボキシ基及びその塩、水酸基、エステル基、カルボニル基、エーテル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、ジアゾ基、ニトロ基、メルカプト基、スルホン基、スルホキシド基、スルフィド基、チオール基、スルホン酸基及びその塩、リン酸基及びその塩、ハロゲン原子等の極性基やフェニル基等の非極性基が挙げられる。高速塗工性や耐水接着性の向上効果がより高い点から、他の官能基として、極性基が好ましく、カルボキシ基及びその塩、並びに水酸基がより好ましい。他の官能基は、共役二重結合中の炭素原子に直接結合していてもよいし、共役二重結合から離れた位置に結合していてもよい。他の官能基中の多重結合は前記共役二重結合と共役可能な位置にあってもよく、例えば、フェニル基を有する1－フェニル－1，3－ブタジエンやカルボキシ基を有するソルビン酸等も前記共役二重結合を有する化合物として用いられる。また、前記共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物は、非共役二重結合や非共役三重結合を有してもよい。

。

- [0062] 前記共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物として、具体的には、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、ソルビン酸、ミルセン等の脂肪族二重結合同士の共役二重結合を有する化合物や2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、 α -メチルスチレン重合体、1,3-ジフェニル-1-ブテン等の脂肪族二重結合と芳香環との共役二重結合を有する化合物が挙げられる。
- [0063] 前記エチレンービニルアルコール共重合体組成物中の、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物の含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して0.000001~0.01質量部が好ましい。当該含有量は、より好適には0.000002質量部以上であり、さらに好適には0.000003質量部以上である。一方、前記含有量はより好適には0.0075質量部以下であり、さらに好適には0.005質量部以下であり、特に好適には0.0025質量部以下である。
- [0064] 本発明において、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物の添加方法は特に限定されない。例えば、1)得られたエチレンービニルエステル共重合体に前記化合物を添加した後にけん化する方法、2)エチレンービニルエステル共重合体をけん化する際に前記化合物を添加する方法、3)エチレンービニルアルコール共重合体に対して、前記化合物を含む液を噴霧する方法、4)エチレンービニルアルコール共重合体を前記化合物を含む液に含侵した後、乾燥させる方法、5)エチレンービニルアルコール共重合体及び上記化合物を含有する水溶液を調製した後乾燥させる方法、6)エチレンービニルアルコール共重合体及び上記化合物を含有する水溶液を調製し、該水溶液を各種用途に使用する方法、などが挙げられる。この中でも上記化合物の含有量を調整しやすい観点から、6)の方法が好ましい。
- [0065] 前記エチレンービニルアルコール共重合体組成物が、さらに無機充填物を含有することが好ましい。当該無機充填剤としては、後述する接着剤に用い

られるものが挙げられる。前記無機充填剤の含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、20～500質量部が好ましい。前記含有量は、より好適には50質量部以上である。一方、前記含有量は、より好適には300質量部以下である。

[0066] 本発明の効果が阻害されない範囲であれば、前記エチレンービニルアルコール共重合体組成物が前記エチレンービニルアルコール共重合体、前記共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物及び前記無機充填剤以外の他の添加剤を含有してもよい。他の添加剤としては、後述する接着剤に用いられる添加剤として記載されたものが挙げられる。他の添加剤の合計含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、好適には100質量部以下であり、より好適には50質量部以下であり、さらに好適には25質量部以下であり、特に好適には10質量部以下である。

[0067] (水溶液)

前記エチレンービニルアルコール共重合体を含有する水溶液が本発明の好適な実施態様である。当該水溶液は、接着剤、分散安定剤、被覆剤、バインダー、粘度調整剤、フィルム等の成形物原料、後反応用樹脂原料など様々な用途に用いられる。中でも、前記水溶液からなる接着剤が本発明のより好適な実施態様である。

[0068] 前記水溶液中の水及び後述する水溶性の有機溶媒以外の成分（固形分）の含有量は、1～50質量%であることが好ましい。前記含有量は3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。一方、前記含有量は45質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

[0069] 前記水溶液は共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物を含有することが好ましい。当該化合物の含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、0.000001～0.01質量部であることが好ましい。当該含有量は、より好適には0.000002質量部以上であり、さらに好適には0.000003質量部以上である。一方、前記含有量は、より好適には0.0075質量部以下であり、さらに好適には0

、 0.05 質量部以下であり、特に好適には 0.0025 質量部以下である。

[0070] 前記水溶液が、さらに無機充填物を含有することが好ましい。当該無機充填剤としては、後述する接着剤に用いられるものが挙げられる。前記無機充填剤の含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体 100 質量部に対して、20～500 質量部が好ましい。前記含有量は、より好適には 50 質量部以上である。一方、前記含有量は、より好適には 300 質量部以下である。

[0071] 本発明の効果が阻害されない範囲であれば、前記水溶液が、前記エチレンービニルアルコール共重合体、前記共役二重結合を有する分子量 1000 以下の化合物、前記無機充填剤及び水以外の他の添加剤を含有してもよい。他の添加剤としては、後述する接着剤に用いられる添加剤として記載されたものが挙げられる。他の添加剤の合計含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体 100 質量部に対して、好適には 100 質量部以下であり、より好適には 50 質量部以下であり、さらに好適には 25 質量部以下であり、特に好適には 10 質量部以下である。

[0072] また、当該水溶液には、凍結防止剤や接着剤として用いた場合に形成される接着剤層に柔軟性を付与するために、メタノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール、セロソルブなどの水溶性の有機溶媒が含まれていても構わない。当該有機溶媒の含有量は、水 100 質量部に対して、好適には 100 質量部以下であり、より好適には 50 質量部以下であり、さらに好適には 10 質量部以下である。

[0073] (接着剤)

前記エチレンービニルアルコール共重合体を含有する前記水溶液からなる接着剤が本発明の好適な実施態様である。前記接着剤がさらに無機充填剤を含有することが好ましい。当該無機充填剤は特に限定されるものではなく、被着体、塗工機、要求性能などに応じて適宜選択される。前記無機充填剤として、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフェライト及びセリサイトなどのクレー、重質、軽質、または表面処理された炭酸カルシウム、水

酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、石膏類、タルク、酸化チタン等が挙げられる。中でもクレーが好ましい。これらの無機充填剤は1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。前記無機充填剤が水溶液中で凝集したり沈降したりすることなく均一なスラリー溶液が得られる点から、前記無機充填剤の平均粒径は好ましくは10 μm 以下、より好ましくは8 μm 以下、さらに好ましくは5 μm 以下である。

[0074] 前記接着剤中の無機充填剤の含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、20～500質量部が好適である。前記無機充填剤の含有量が20質量部未満である場合には、初期接着力の発現が遅くなったり、平衡接着力、せん断応力又は耐クリープ性が低下する傾向がある。前記含有量は50質量部以上がより好適である。一方、前記無機充填剤の含有量が500質量部を越える場合には、接着剤の流動性が悪化したり、水溶液中に無機充填剤が沈降し易くなったり、接着力が低下する傾向がある。前記含有量は300質量部以下がより好適である。

[0075] また、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、前記接着剤が、前記エチレンービニルアルコール共重合体、共役二重結合を有する分子量1000以下の前記化合物、前記無機充填剤及び水以外の他の添加剤を含有してもよい。他の添加剤として、例えば、ポリリン酸ソーダやヘキサメタリン酸ソーダなどのリン酸化合物の金属塩や水ガラスなどの無機物の分散剤；ポリアクリル酸およびその塩；アルギン酸ソーダ； α -オレフィンー無水マレイン酸共重合体などのアニオン性高分子化合物とその金属塩；高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体などのノニオン界面活性剤などが挙げられる。これらを添加することにより、接着剤の流動性が向上する。また、必要に応じて、他の添加剤として、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、消泡剤、防腐剤、防霉剤、着色顔料、消臭剤、香料なども添加できる。また、接着力をさらに向上させるために、硼酸；硼砂；グリセリンやエチレングリコールなどの多価アルコールの硼酸エステルなどの水溶性硼素化合物を添加できる。

さらに、他の添加剤として、澱粉、カゼイン、ゼラチン、グアーガム、アラビアガム、アルギン酸ソーダ類などの天然糊剤；CMC、酸化澱粉、メチルセルロースなどの加工天然糊剤、アクリルエマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、エチレンー酢酸ビニル共重合体エマルジョン、SBRラテックスなどの合成樹脂系エマルジョン；各種ゴムラテックスなどを添加できる。さらに、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他の添加剤として、公知のPVAを併用しても差し支えない。他の添加剤の合計含有量は、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して100質量部以下が好適であり、より好適には50質量部以下であり、さらに好適には25質量部以下であり、特に好適には10質量部以下である。

[0076] 前記接着剤の製造方法は特に限定されず、例えば、前記エチレンービニルアルコール共重合体を水に溶解させることにより得ることができる。具体的には、前記エチレンービニルアルコール共重合体、必要に応じて前記共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物、無機充填剤又はその他の添加剤を水に添加してから、前記エチレンービニルアルコール共重合体を溶解させて得られる。前記接着剤を製造するに際して、バッチ方式と連続方式のどちらも採用できる。共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物、無機充填剤又はその他の添加剤を添加する場合、(i)エチレンービニルアルコール共重合体と、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物、無機充填剤又は他の添加剤を予め混合した後、得られた混合物を水に添加してもよいし、(ii)エチレンービニルアルコール共重合体と、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物、無機充填剤又は他の添加剤を水に逐次添加してもよい。各成分を水に添加する際、水を攪拌していることが好ましい。前記エチレンービニルアルコール共重合体、必要に応じて共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物、無機充填剤又はその他の添加剤を水に添加して得られたスラリーを加熱することにより、前記エチレンービニルアルコール共重合体を溶解させる。このとき、蒸気を直接吹き込む加熱方式やジャケットによる間接加熱方式などの任意の加熱方式が採用できる。

[0077] 本発明の接着剤の粘度は用途に応じて調整すればよいが、B型粘度計（30 rpm、20℃）で測定した粘度が100～8000 mPa・sであることが好ましい。

[0078] 本発明の接着剤は、ジャンピングや泡のかみ込みが生じにくく、均一に流延することができ、しかも糸曳きが少ないため、高速塗工性に優れるとともに、耐水接着性にも優れる。したがって、従来PVAを含有する接着剤が使用されていた公知の用途に好適に使用できる。例えば、前記接着剤は、板紙、段ボール、紙管、襖、壁紙などの紙用接着剤などとして好適に用いられる。前記接着剤を基材に塗布する方法が当該接着剤の好適な実施態様である。

[0079] （その他の用途）

本発明のエチレンービニルアルコール共重合体は種々の用途に使用できる。以下にその例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

（1）塩化ビニル分散剤用途：塩化ビニル、塩化ビニリデンの懸濁重合用分散安定剤および分散助剤

（2）被覆剤用途：サイズ剤、繊維加工剤、皮革仕上剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤

（3）接着剤・バインダー用途：接着剤、粘着剤、再湿接着剤、各種バインダー、セメントやモルタル用添加剤

（4）分散安定剤用途：塗料や接着剤等の有機・無機顔料の分散安定剤、各種ビニル化合物の乳化重合用分散安定剤、ピッチメン等の後乳化剤

（5）農業用途：農薬用バインダー、農薬用展着剤、農業用被覆剤、土壤改良剤、エロージョン防止剤、農薬用分散剤

（6）医療・化粧品用途：造粒バインダー、コーティング剤、乳化剤、貼付剤、結合剤、フィルム製剤基材、皮膜形成剤

（7）粘度調整剤用途：増粘剤、レオロジー調整剤

（8）凝集剤用途：水中懸濁物および溶存物の凝集剤、金属凝集剤

（9）フィルム用途：水溶性フィルム、偏光フィルム、バリアフィルム、繊維製品包装用フィルム、種子養生シート、植生シート、シードテープ、吸湿

性フィルム

(10) 成形物用途：繊維、シート、パイプ、チューブ、防漏膜、ケミカルレース用水溶性繊維、スポンジ

(11) 樹脂原料用途：ポリビニルブチラル用原料、感光性樹脂原料、グラフト重合体原料、各種ゲル原料

(12) 後反応用途：低分子有機化合物、高分子有機化合物、無機化合物との後反応用途

実施例

[0080] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において「部」及び「%」は、特に断りのない限り質量を基準とする。また以下の記述で接着剤の粘度は、ブルックフィールド社製のB型粘度計（TYPE：LV T）を用いて、20℃、ローター回転数30rpmで測定した値である。

[0081] 下記製造例により得られたエチレンービニルアルコール共重合体の物性値について、以下の方法に従って測定した。

[0082] [エチレンービニルアルコール共重合体の粘度平均重合度及びけん化度]

エチレンービニルアルコール共重合体の粘度平均重合度及びけん化度は、JIS K6726（1994年）に記載の方法により求めた。

[0083] [エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位のブロックキャラクター]

エチレンービニルアルコール共重合体をけん化度99.9モル%以上にけん化後、メタノールで十分に洗浄を行い、次いで90℃減圧乾燥を2日間した共重合体をDMSO-d₆に溶解し、600MHzの¹³C-NMRを用いて、80℃で測定した。得られたスペクトルチャートからT. Moritani and H. Iwasaki, 11, 1251-1259, Macromolecules (1978)に記載の方法で帰属、算出したビニルアルコール・エチレンの2単位連鎖のモル分率(AE)、ビニルアルコール単位

のモル分率（A）、エチレン単位のモル分率（E）を用いて下記式よりエチレン単位のブロックキャラクター（ η ）を求めた。

$$\eta = (AE) / \{2 \times (A) \times (E)\}$$

- [0084] 単位体積当たりの攪拌動力 P_v (kW/m^3) は、下記の式より算出した。
ここで、 P_t は重合反応中の攪拌動力 (kW)、 P_e は無負荷時（重合槽が空）の攪拌動力 (kW)、 V は重合反応器中の重合溶液量 (m^3) である。

$$P_v = (P_t - P_e) / V$$

上記式中の P_e 、 P_t は攪拌機の電流値（A）及び電圧値（V）から下記式によりそれぞれ算出した。

$$P_e \text{（または } P_t \text{）} = 3^{1/2} \times \text{電圧} \times \text{電流値} \times \text{力率} \times \text{効率} / 1000$$

- [0085] 使用した無機充填剤を以下に示す。

無機充填剤 1；エンゲルハルト社製カオリナイト系クレー「ASP-200」（平均粒径 $0.55 \mu m$ ）

無機充填剤 2；ヒューバー社製カオリナイト系クレー「Huber-900」（平均粒径 $0.6 \mu m$ ）

無機充填剤 3；白石工業社製重質炭酸カルシウム「ホワイトン P-30」（平均粒径 $1.75 \mu m$ ）

- [0086] （高速塗工性）

3本ロールを用いて以下の実施例及び比較例により得られた接着剤を評価した。このとき使用した3本ロールを図3に示す。各ロールの表面温度を $30^\circ C$ に調整した。ロール [II] とロール [III] の間に調整した接着剤 [IV] を加えて、ロール [I] の表面速度を $100 m/分$ となるように回転することにより、次の各項目を評価した。

（1）ジャンピング：ロール [I] とロール [II] の間から接着剤の液滴が飛び出すかどうかを目視にて下記の基準で判定した。

A；全く液滴が飛び出さなかった

B；少数の液滴が飛び出した

C；多数の液滴が飛び出した

(2) ロール転写：ロール [I] へ接着剤が均一にのるかどうかを目視で判定した。

A；均一

B；不均一

(3) 発泡：3本ロールを5分間回転させた。ロールを回転させる前の接着剤 [IV] 100 ml の質量に対する、ロールを回転させた後の接着剤 [IV] 100 ml の質量の比（回転後の質量／回転前の質量）から接着剤 [IV] の泡のかみ込みを評価した。

(4) 糸曳き：ロール [I] とロール [II] の間の接着剤の糸曳き性を目視にて以下の基準で判定した。

A；糸曳きの発生が確認されなかった

B；糸曳きが発生しているのが確認された

[0087] (耐水接着性)

以下の実施例及び比較例により得られた接着剤を、平バー（50 μ m および 75 μ m）を用いてクラフト紙に塗工した後、直ちにクラフト紙同士を張り合わせて、20℃、65%RHの条件下で24時間養生した。張り合わされたクラフト紙を20℃の水に24時間浸漬させた。浸漬後に接着部分を剥離し、その状況から以下の基準で判定した。

A；接着部分全体においてクラフト紙同士が剥離せず、クラフト紙自体が破断した

B；接着部分の一部においてクラフト紙同士が剥離せず、クラフト紙自体が破断した

C；接着部分全体においてクラフト紙同士が剥離した

[0088] [実施例1]

(共重合体1の製造)

使用した重合装置の概略図を図1に示す。攪拌翼8としてフルゾーン翼 [株式会社神鋼環境ソリューション製、攪拌翼径（直径）d：1.1m、翼（パドル）幅 b：1.5m] を備えた略円柱状の重合槽1 [容量：7kl、槽

内径D：1.8 m] に、槽内エチレン圧力が0.23 MPaとなるように導管5からエチレンを、3 L/h rの速度で導管6から重合開始剤の2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)の1質量%メタノール溶液を、それぞれ導入した。また、導入管10と熱交換器2とを介して、酢酸ビニル含有液(酢酸ビニル：777 L/h r、メタノール：170 L/h r)を重合槽1に導入した。また、エチレン含有ガスを重合槽1から導管3を介して熱交換器2に導入した。酢酸ビニル含有液は管の表面に沿って流下することでエチレンを吸収し、導管4を介して重合槽1に注ぎ込まれ、反応液と混合され、エチレンとの連続重合に供された。重合槽1内の液面が一定になるように導管9から重合液を連続的に取り出した。重合槽1出口における酢酸ビニルの重合率が30%になるよう調整した。また単位体積あたりの攪拌動力 P_v は3.1 kW/m³であり、フルード数 Fr は0.15となるように調整した。翼(パドル)全体が反応液に浸かり、なおかつ液面と翼(パドル)の上端とが近接した状態で反応液を攪拌した。重合槽における反応液の滞留時間は5時間であった。重合槽出口の温度は60℃であった。連続的に取り出した重合液にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液(濃度32%)を得た。

- [0089] 前記重合工程で得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液(濃度32質量%)に、けん化触媒である水酸化ナトリウムのメタノール溶液(濃度4質量%)を、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比が0.012となるように添加した。エチレン-酢酸ビニル共重合体溶液及びけん化触媒溶液をスタティックミキサーで混合した後、得られた混合物をベルト上に載置し、40℃で18分保持してけん化反応を進行させた。その後、粉碎、乾燥し、エチレン-ビニルアルコール共重合体を得た。得られた共重合体のエチレン単位の含有率は2モル%であり、粘度平均重合度は1700であり、けん化度は98.5モル%であり、エチレン単位のブロックキャラクターは0.95であった。

。

[0090] (接着剤の作製)

得られたエチレンービニルアルコール共重合体の粉体(32部)と無機充填剤2(68部)をよくドライブレンドした後、攪拌している水(331部、20℃)に投入した。さらに、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(DPMP)を、エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対して、0.004質量部となるように水に投入し、95℃まで加熱してエチレンービニルアルコール共重合体を溶解して接着剤を得た。得られた接着剤の固形分濃度は23.2%であり、20℃、30rpmでの粘度は1270mPa・sであった。得られた接着剤の高速塗工性及び耐水接着性を上述の方法に従って評価した。結果を表2に示す。

[0091] [実施例2～6、及び8～10、並びに比較例2、3及び6]

(エチレンー酢酸ビニル共重合体の製造)

重合時におけるエチレン、酢酸ビニル、メタノール及び開始剤のフィード量、重合率、攪拌動力 P_v 、フルード数 F_r 、並びにけん化時におけるエチレンービニルエステル共重合体溶液の濃度及び水酸化ナトリウムのモル比を表1に示すように変更したことで、攪拌翼8としてマックスブレンド翼〔住友重機械プロセス機器株式会社製、攪拌翼径(直径) d :1m、翼(パドル)幅 b :2m〕を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエチレンービニルアルコール共重合体を製造した。

[0092] (接着剤の製造)

使用するエチレンービニルアルコール共重合体の種類、無機充填剤の種類、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物及びその含有量、並びに固形分濃度を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして接着剤の製造及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0093] [実施例7]

(エチレンー酢酸ビニル共重合体の製造)

攪拌翼 8 としてマックスブレンド翼〔住友重機械プロセス機器株式会社製、攪拌翼径（直径） d ：1 m、翼（パドル）幅 b ：2 m〕を備えた重合槽 1 に、槽内エチレン圧力が 0.27 MPa となるように導管 5 からエチレンを、1.8 L/h r の速度で導管 6 から重合開始剤の 2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）の 1 質量%メタノール溶液を、それぞれ導入した。また、導入管 7 から酢酸ビニル含有液（酢酸ビニル：906 L/h r、メタノール：42 L/h r）を重合槽 1 に導入した。重合槽 1 内の液面が一定になるように導管 9 から重合液を連続的に取り出した。重合槽 1 出口の重合率が 24% になるよう調整した。また攪拌動力 P_v は 4 kW/m³ であり、フルード数 F_r は 0.16 となるように調整した。重合槽における反応液の滞留時間は 5 時間であった。重合槽出口の温度は 60℃ であった。連続的に取り出した重合液にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度 25%）を得た。

[0094] 前記重合工程で得た、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度 25 質量%）に、けん化触媒である水酸化ナトリウムのメタノール溶液（濃度 4 質量%）を、前記エチレン-ビニルエステル共重合体中の酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比が 0.022 となるように添加した。エチレン-ビニルエステル共重合体溶液及びけん化触媒溶液をスティックミキサーで混合した後、得られた混合物をベルト上に載置し、40℃で 18 分保持してけん化反応を進行させた。その後、粉碎、乾燥し、エチレン-ビニルアルコール共重合体を得た。得られた共重合体のエチレン単位の含有率は 2 モル%であり、粘度平均重合度は 2800 であり、けん化度は 99.5 モル%であり、エチレン単位のブロックキャラクターは 0.93 であった。

[0095] （接着剤の製造）

使用するエチレン-ビニルアルコール共重合体の種類、無機充填剤の種類、共役二重結合を有する分子量 1000 以下の化合物及びその含有量、並び

に固形分濃度を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして接着剤の製造及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0096] [比較例1]

重合時におけるエチレン、酢酸ビニル、メタノール及び開始剤のフィード量及び重合率、単位体積あたりの攪拌動力 P_v 、フルード数 F_r 、並びにけん化時におけるエチレンービニルエステル共重合体溶液の濃度及び水酸化ナトリウムのモル比を表1に示すように変更したものと、攪拌翼8として2段傾斜パドル翼〔攪拌翼径（直径） d ：1.5 m、翼（パドル）幅 b ：0.88 m〕を用いたこと以外は、実施例7と同様の方法により各種エチレンービニルアルコール共重合体を製造した。なお、前記2段傾斜パドル翼は、翼（パドル）幅 b が小さいため、ワイドパドル翼に該当しない。

[0097] （接着剤の製造）

使用するエチレンービニルアルコール共重合体の種類、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物及びその含有量、並びに固形分濃度を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして接着剤の製造及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0098] [比較例4、5]

重合時におけるエチレン、酢酸ビニル、メタノール及び開始剤のフィード量及び重合率、単位体積あたりの攪拌動力 P_v 、フルード数 F_r 、並びにけん化時におけるエチレンービニルエステル共重合体溶液の濃度及び水酸化ナトリウムのモル比を表1に示すように変更したものと、攪拌翼8としてアンカー翼〔攪拌翼径（直径） d ：1.7 m、翼（パドル）幅 b ：0.85 m〕を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により各種エチレンービニルアルコール共重合体を製造した。なお、前記アンカー翼は、翼（パドル）幅 b が小さいため、ワイドパドル翼に該当しない。

[0099] （接着剤の製造）

使用するエチレンービニルアルコール共重合体の種類、共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物及びその含有量、並びに固形分濃度を表2

に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着剤の製造及び評価を行った。結果を表 2 に示す。比較例 5 のエチレンービニルアルコール共重合体は水に不溶であり接着剤の製造及び評価ができなかった。

[0100]

[表1]

重合条件												けん化条件	
エチレン	酢酸ビニル	メタノール	開始剤	重合率	攪拌翼	攪拌動力Pv	フルード数Fr	酢酸ビニルの供給	PVAc濃度	NaOH			
Mpa	L/hr	L/hr	L/hr	%	-	kW/m ³	-	-	質量%	モル比			
実施例1	0.23	777	3	30	フルゼーン翼	3.1	0.15	熱交換器	32	0.012			
実施例2	0.23	777	3	30	マックスブレンッド翼	2.2	0.13	熱交換器	32	0.01			
実施例3	0.26	873	2	26	マックスブレンッド翼	3.3	0.09	熱交換器	25	0.02			
実施例4	0.47	820	2.5	28	マックスブレンッド翼	3	0.11	熱交換器	30	0.012			
実施例5	0.61	751	9	43	マックスブレンッド翼	3	0.1	熱交換器	40	0.02			
実施例6	0.69	682	82.6	70	マックスブレンッド翼	1.9	0.1	熱交換器	45	0.015			
実施例7	0.27	906	1.8	24	マックスブレンッド翼	4	0.16	直接	25	0.022			
実施例8	0.61	751	9	43	マックスブレンッド翼	3	0.1	熱交換器	40	0.02			
実施例9	0.61	751	9	43	マックスブレンッド翼	3	0.1	熱交換器	40	0.02			
実施例10	0.61	751	9	43	マックスブレンッド翼	3	0.1	熱交換器	40	0.02			
比較例1	0.61	751	9	43	2段傾斜パドル翼	2	0.18	直接	40	0.02			
比較例2	0.61	751	9	43	マックスブレンッド翼	0.8	0.02	熱交換器	40	0.02			
比較例3	0.1	745	202.7	78	マックスブレンッド翼	6.9	0.21	熱交換器	45	0.008			
比較例4	0.61	751	9	43	アンカー翼	1.7	0.17	熱交換器	40	0.02			
比較例5	1.77	735	41	50	アンカー翼	1.8	0.17	熱交換器	40	0.03			
比較例6	0.69	682	82.6	70	マックスブレンッド翼	1.9	0.1	熱交換器	45	0.03			

[0101]

[表2]

	接着剤					高速塗工性					耐水接着性				
	エチレンービニルアルコール共重合体					共役二重結合を有する化合物		固形分濃度 (%)	粘度 (mPa・s)	ジャンピング	ロール転写	発泡 ⁴⁾	糸曳き	50μm塗布	75μm塗布
	エチレン単位 (モル%)	重合度	けん化度 (モル%)	ブロックキヤクター	無機充填剤 ¹⁾	種類 ²⁾	含有量 ³⁾ (質量部)								
実施例1	2	1700	98.5	0.95	1	DPMP	40×10 ⁻⁴	23.2	1270	A	A	0.90	A	A	A
実施例2	2	1700	93	0.95	1	SA	1.8×10 ⁻⁴	23.1	1250	A	A	0.87	A	A	A
実施例3	2	2300	99.3	0.96	3	SA	1.8×10 ⁻⁴	17.7	1310	A	A	0.91	A	A	A
実施例4	4	1700	98.5	0.97	2	SA	1.8×10 ⁻⁴	23.2	1290	A	A	0.93	A	A	A
実施例5	6	1000	99.2	0.98	1	SA	1.8×10 ⁻⁴	28.3	1300	A	A	0.89	A	A	A
実施例6	10	400	98	0.98	2	SA	0.04×10 ⁻⁴	37.8	1310	A	A	0.90	A	A	A
実施例7	2	2800	99.5	0.93	3	SA	1.8×10 ⁻⁴	15.0	1210	A	B	0.92	B	A	A
実施例8	6	1000	99.2	0.98	1	-	-	27.8	1220	B	B	0.88	B	A	A
実施例9	6	1000	99.2	0.98	1	DPMP	110×10 ⁻⁴	27.8	1230	A	A	0.91	A	B	A
実施例10	6	1000	99.2	0.98	1	MS重合体	80×10 ⁻⁴	28.1	1280	A	A	0.90	A	B	A
比較例1	6	1000	99.2	0.85	1	SA	1.8×10 ⁻⁴	28.0	1240	C	B	0.81	B	A	A
比較例2	6	1000	99.2	0.88	1	SA	1.8×10 ⁻⁴	27.7	1200	C	B	0.84	B	A	A
比較例3	2	500	88	1.01	3	SA	1.8×10 ⁻⁴	35.9	1300	A	A	0.86	A	C	B
比較例4	6	1000	99.2	0.89	1	SA	1.8×10 ⁻⁴	27.8	1210	C	B	0.83	B	A	A
比較例 ⁵⁾	22	-	-	0.99				水に不溶となり、以後の物性評価不可							
比較例6	10	400	99.9	0.98	2	SA	0.04×10 ⁻⁴	38.0	1350	B	C	0.90	B	A	A

1) 1:カオリナイト系クレー (平均粒径0.55 μ m)、2:カオリナイト系クレー (平均粒径0.6 μ m)、3:重質炭酸カルシウム (平均粒径1.75 μ m)

2) DPMP:2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、SA:ソルビン酸、MS重合体: α -メチルスチレン重合体(分子鎖の末端に共役二重結合を有する、分子量1100)

3) エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対する共役二重結合を有する化合物の含有量。

4) ロール回転後の接着剤の質量/ロール回転前の接着剤の質量

5) 得られたエチレンービニルアルコール共重合体は水に不溶であった。

[0102] 比較例 1 及び 4 において、ワイドパドル翼ではなく 2 段傾斜パドル翼（比較例 1）又はアンカー翼（比較例 4）を用いて、重合反応を実施した。得られたエチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位のブロックキャラクターは 0.85（比較例 1）及び 0.89（比較例 4）であり、エチレン単位のブロック性が高かった。そして、これらのエチレンービニルアルコール共重合体を用いて得られる接着剤は、ロール間から接着剤の液滴の飛び出し（ジャンピング）や接着剤の糸曳きが多数発生しているのが確認されたうえに、接着剤溶液の泡のかみ込みも激しく、高速塗工性が不十分であった。

[0103] フルード数 F_r が低すぎる場合（比較例 2、 F_r が 0.02）には、エチレン単位のブロックキャラクターが 0.88 であるエチレン単位のブロック性が高いエチレンービニルアルコール共重合体を得られた。そして、当該エチレンービニルアルコール共重合体を用いて得られる接着剤は、ロール間から接着剤の液滴の飛び出し（ジャンピング）や接着剤の糸曳きが多数発生しているのが確認されたうえに、接着剤溶液の泡のかみ込みも激しく、高速塗工性が不十分であった。一方、フルード数 F_r が高すぎる場合（比較例 3、 F_r が 0.21）には、エチレン単位のブロックキャラクターが 1.01 であるエチレン単位のランダム性が極めて高いエチレンービニルアルコール共重合体を得られた。そして、当該エチレンービニルアルコール共重合体を用いて得られる接着剤は、耐水接着性が不十分であった。けん化度が極めて高いエチレンービニルアルコール共重合体（比較例 6、けん化度 99.9 モル %）を用いて得られる接着剤は、ロールへ均一に転写されなかったうえに、接着剤の糸曳きが多数発生しているのが確認された。

符号の説明

- [0104]
- 1 重合槽
 - 2 熱交換器
 - 3～7 導管
 - 8 攪拌機
 - 9 反応液導出管

- 1 0 ビニルエステル導入管
- 1 1、1 2 冷媒管
- 1 3 気体排出管
- 2 1 マックスブレンド翼
- 2 2 スーパーミックス MR 2 0 3
- 2 3 スーパーミックス MR 2 0 5
- 2 4 フルゾーン翼