

## 明 細 書

発明の名称：

ビニルアルコール共重合体、ならびにそれを含む樹脂組成物、および樹脂成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、ビニルアルコール共重合体、ならびにそれを含む樹脂組成物、および樹脂成形体に関する。

### 背景技術

[0002] ビニルアルコール系重合体（以下、「PVA」と略記することがある）は、数少ない結晶性を有する親水性高分子である。その優れた水溶性、皮膜特性（強度、耐油性、造膜性、酸素ガスバリア性等）を利用して、PVAは、乳化剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤、各種バインダー、紙加工剤、接着剤、フィルム等に広く用いられている。

[0003] PVAは結晶性の高さゆえに成形加工性が乏しい。結晶性を低下させたPVAは、成形加工性が向上することが知られており、例えば、けん化度を下げることにより結晶性を下げたPVAが製造販売されている。しかし、けん化度を低下させたPVAは、その本来の特長である酸素ガスバリア性や力学物性、熱安定性が低下することが指摘されている。上記のような理由から成形加工性と性能とを並立することは難しい。

[0004] 例えば、特許文献1には、エチレンを2～19モル%含有するPVAが記載されており、当該PVAは熱安定性、耐水性、ガスバリア性、水蒸気バリア性および水溶液の低温放置安定性に優れていることが記載されている。

[0005] 特許文献2には炭素数3もしくは4のオレフィンを含有するPVA、特許文献3には炭素数4以下のオレフィンを含有するPVAがそれぞれ記載されており、これらのPVAは熔融成形が可能であることが記載されている。

[0006] しかし、特許文献1に記載されているPVAは二次加工性が低いことが分かっている。また、特許文献2および3に記載のPVAの二次加工性も十分

ではなく、二次加工性と製造方法との関連性について何ら開示されていない。具体的には、これらのPVAは溶融成形によりフィルム化したとしても、二次加工性、例えばヒートシール性が十分でないため、実際の利用が困難である場合がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4 7 7 2 1 7 5号公報

特許文献2：特公昭4 9－0 3 2 6 5 7号公報

特許文献3：国際公開第2 0 0 6／0 1 1 4 9 0号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記問題の解決を課題とするものであり、PVAが有する力学特性を維持しつつ、優れた二次加工性を有する、ビニルアルコール共重合体、ならびにそれを含む樹脂組成物、および樹脂成形体を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の発明を包含する。

[0010] [1] ビニルアルコール構成単位と炭素数3～30のオレフィン構成単位とを含む、ビニルアルコール共重合体であって、融点と最低ヒートシール温度との差が45℃以上であること、および該最低ヒートシール温度が80℃以下であること、の少なくとも1つを満たし、かつ以下の式を満たす、共重合体：

$$\{U1/R1\} / \{U2/R2\} \leq 0.990 \quad \text{または}$$

$$1.010 \leq \{U1/R1\} / \{U2/R2\}$$

ここで、

U1は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における屈折率検出器から得

られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MU1における、紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} \text{MU1} = \text{Log}_{10} (\text{Mn}) + 0.5$$

R1は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MR1における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} \text{MR1} = \text{Log}_{10} (\text{Mn}) + 0.5$$

U2は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MU2における、該紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} \text{MU2} = \text{Log}_{10} (\text{Mn}) - 0.5$$

R2は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MR2における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} \text{MR2} = \text{Log}_{10} (\text{Mn}) - 0.5$$

そしてMnは該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから算出された該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の数平均分子量である。

[2] 前記オレフィン構成単位に含まれる炭素数が3～9である、[1]に記載のビニルアルコール共重合体。

[3] 前記オレフィン構成単位が、プロピレン単位、1-ブテン単位、

c i s - 2 - ブテン単位、 t r a n s - 2 - ブテン単位、 2 - メチルプロピレン単位、 1 - ペンテン単位、 c i s - 2 - ペンテン単位、 t r a n s - 2 - ペンテン単位、 2 - メチル - 1 - ブテン単位、 2 - メチル - 2 - ブテン単位、 3 - メチル 1 - ブテン単位、 1 - ヘキセン単位、 1 - ヘプテン単位、 1 - オクテン単位、 1 - ノネン単位、 2 - メチル - 1 - オクテン単位、 および 7 - メチル - 1 - オクテン単位からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成単位である、 [ 2 ] に記載のビニルアルコール共重合体。

[ 4 ] 前記オレフィン構成単位が、プロピレン単位、 1 - ブテン単位、 c i s - 2 - ブテン単位、 t r a n s - 2 - ブテン単位、 および 2 - メチルプロピレン単位からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成単位である、 [ 3 ] に記載のビニルアルコール共重合体。

[ 5 ] 前記オレフィン構成単位がプロピレン単位である、 [ 4 ] に記載のビニルアルコール共重合体。

[ 6 ] 前記オレフィン構成単位が 2 - メチルプロピレン単位である、 [ 4 ] に記載のビニルアルコール共重合体。

[ 7 ] 前記オレフィン構成単位の含有率が 0 . 1 ~ 6 0 モル%である、 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。

[ 8 ] 前記ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の数平均分子量 ( M n ) が 4 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 である、 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。

[ 9 ] けん化度が 5 0 ~ 1 0 0 モル%である、 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。

[ 1 0 ] 前記ビニルアルコール構成単位の含有率が 7 5 ~ 9 9 モル%である、 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。

[ 1 1 ] さらに、前記ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位を含む、 [ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。

[ 1 2 ] さらに、エチレン構成単位を含む、 [ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれ

かに記載のビニルアルコール共重合体。

[13] [1]～[12]のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体を含有する、樹脂組成物。

[14] さらに、40～100%のけん化度を有するポリビニルアルコール、40～100%のけん化度を有する変性ポリビニルアルコール、40～100%のけん化度を有するエチレンービニルアルコール共重合体、40～100%のけん化度を有するポリビニルブチラール、デンプン、デンプン誘導体、セルロースおよびセルロース誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の高分子を含有する、[13]に記載の樹脂組成物。

[15] [13]または[14]に記載の樹脂組成物を含有する、樹脂成形体。

[16] フィルムである、[15]に記載の樹脂成形体。

[17] 繊維である、[15]に記載の樹脂成形体。

[18] ガスバリア材である、[15]に記載の樹脂成形体。

[19] 偏光フィルムである、[15]に記載の樹脂成形体。

[20] 水溶性基材である、[15]に記載の樹脂成形体。

[21] ビニルアルコール構成単位と炭素数3～30のオレフィン構成単位とを含み、かつ融点と最低ヒートシール温度との差が45℃以上であること、および該最低ヒートシール温度が80℃以下であること、の少なくとも1つを満たす、ビニルアルコール共重合体の製造方法であって、

オレフィンと酢酸ビニルとを、該オレフィンの圧力が変動する条件下で重合させて粗共重合体を得る工程、

該粗共重合体をけん化する工程

を含む、製造方法。

[22] 前記オレフィンの圧力の平均変動速度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} / \text{分}$ 以上である、[21]に記載のビニルアルコール共重合体の製造方法。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、良好な力学特性と優れた二次加工性との両方を有する樹

脂成形体を得ることができる。本発明の樹脂成形体はこれらの特性により、フィルム、繊維、水溶性基材などの様々な用途に使用され得る。

### 発明を実施するための形態

#### [0012] (ビニルアルコール共重合体)

本発明のビニルアルコール共重合体は、ビニルアルコール構成単位とオレフィン構成単位とを含む。

#### [0013] (ビニルアルコール構成単位)

ビニルアルコール構成単位は繰返し単位の1種であり、例えばビニルエステルを重合し、けん化することにより得られる。ビニルエステルとしては特に制限がないが、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、ギ酸ビニル、イソ酪酸ビニル、イソ吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、エナント酸ビニル、カプリル酸ビニル、ペラルゴン酸ビニル、カプリン酸ビニル、乳酸ビニル、トロパ酸ビニル、シクロヘキサン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、アニス酸ビニル、バニリン酸、没食子酸ビニル、およびバーサチック酸ビニル、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。汎用性に富みかつ入手が容易であるとの理由から酢酸ビニルが好ましい。

[0014] 本発明のビニルアルコール共重合体における上記ビニルアルコール構成単位の含有率は、好ましくは40モル%～99.9モル%、より好ましくは75モル%～99モル%、さらにより好ましくは80モル%～95モル%である。ビニルアルコール構成単位の含有率が40モル%を下回ると、強度が低下する場合があります、ビニルアルコール構成単位の含有率が99.9モル%を上回ると、ヒートシール性などの二次加工性が低下する場合があります。

#### [0015] (オレフィン構成単位)

オレフィン構成単位は、 $\alpha$ -オレフィン、 $\beta$ -オレフィンなどの任意のオレフィンの重合によって構成され得る単位であり、炭素数3～30、より好ましくは3～9、さらに好ましくは3～5で構成される。

[0016] 本発明のビニルアルコール共重合体に含まれていてもよいオレフィン構成単位は、好ましくはエチレン性不飽和単量体に由来する構成単位である。エチレン性不飽和単量体に由来するオレフィン構成単位としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテン、2-メチルプロピレン（2-メチルプロペン）、1-ペンテン、cis-2-ペンテン、trans-2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、および3-メチル1-ブテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等に由来する構成単位、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。特に共重合後の他モノマーとの分離性が良好であるとの理由から、オレフィン構成単位は、プロピレン、1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテン、および2-メチルプロピレンに由来する構成単位、ならびにそれらの組み合わせが好ましく、重合反応後の精製分離が容易であるとの観点からプロピレンに由来する構成単位がさらに好ましい。一方で、得られるビニルアルコール共重合体がヒートシール性などの二次加工性に優れるという観点からは2-メチルプロピレンが好ましい。

[0017] 本発明のビニルアルコール共重合体における上記オレフィン構成単位の含有率は、好ましくは0.1モル%～60モル%、より好ましくは1モル%～30モル%、さらにより好ましくは3モル%～20モル%、最も好ましくは5モル%～15モル%である。オレフィン構成単位の含有率が0.1モル%を下回ると、ヒートシール性などの二次加工性が低下する場合がある。オレフィン構成単位の含有率が60モル%を上回ると、分子量が低下して強度が低下する場合がある。

[0018] （ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位）

本発明のビニルアルコール共重合体は、本発明の効果が阻害されない範囲内で、上記ビニルアルコール構成単位およびオレフィン構成単位と共重合可能な、上記ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位を含んでいてもよい。ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構

成単位は、水酸基を含有しているか、あるいは水酸基に誘導できる官能基を含有する。水酸基に誘導できる官能基とは、特に制限されないが、例えば、エステル基、アミド基、エーテル基、アセタール基などが挙げられ、当該ビニルアルコール共重合体自体の製造が容易になるとの観点からエステル基が好ましい。ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位としては、例えば、1, 3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン (DAMP)、1, 3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1, 3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチレンプロパン、アリルアルコール、3-アセトキシ-1-プロペン、3, 4-ジヒドロキシ-1-ブテン、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテン、4-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アセトキシ-2-メチル-1-ブテン、メタリルアルコール、メタリルアセテート等に由来する構成単位、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。この構成単位を用いた重合が容易になるとの理由から、DAMPに由来する構成単位が好ましい。

[0019] 本発明のビニルアルコール共重合体における、ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位の含有率は、好ましくは0.1モル%~40モル%、より好ましくは1モル%~20モル%、さらにより好ましくは5モル%~15モル%である。ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位の含有率が0.1モル%を下回ると、得られるビニルアルコール共重合体の水溶性が低下する場合がある。水酸基を含有する構成単位の含有率が40モル%を上回ると、得られるビニルアルコール共重合体の分子量が低下して強度が低下する場合がある。

[0020] (エチレン構成単位)

本発明のビニルアルコール共重合体はまた、本発明の効果が阻害されない範囲内で、上記ビニルアルコール構成単位およびオレフィン構成単位と共重合可能な、エチレン構成単位を含んでいてもよい。本発明のビニルアルコール共重合体における上記エチレン構成単位の含有率は、好ましくは0.1モル%~60モル%、より好ましくは1モル%~50モル%、さらにより好ま

しくは5モル%～40モル%、最も好ましくは7～20モル%である。エチレン構成単位の含有率が0.1モル%を下回ると、水溶液の粘度安定性が低下する場合がある。エチレン構成単位の含有率が60モル%を上回ると、得られるビニルアルコール共重合体の強度が低下する場合がある。

[0021] (その他の構成単位)

本発明のビニルアルコール共重合体は、本発明の効果が阻害されない範囲内で、上記以外の構成単位を含んでいてもよい。その他の構成単位としては特に制限されないが、例えばアクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステルを有する不飽和単量体；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステルを有する不飽和単量体；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、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルジメチルアミン等のアクリルアミド類；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、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン等のメタクリルアミド類；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、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；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類；酢酸アリル、2，3－ジアセトキシ－1－アリルオキシプロパン、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およびその塩；マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸メチル、イタコン酸ジメチル、フマル酸メチル、フマル酸ジメチル等の不飽和ジカルボン酸エステルおよびその塩；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；ビニルスルホン酸；p－スチレンスルホン酸；ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ビニルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、p－ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、3－（メタクリルアミド）プロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のアンモニウム塩類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；等に由来する構成単位、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。

[0022] 本発明のビニルアルコール共重合体における、その他の構成単位の含有率は、好ましくは40モル％以下、より好ましくは10モル％以下、さらにより好ましくは5モル％以下である。水酸基を含有する構成単位の含有率が40モル％を上回ると、強度が低下する場合がある。

[0023] （最低ヒートシール温度）

本発明のビニルアルコール共重合体は、融点と最低ヒートシール温度との差が45℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上であるか、または最低ヒートシール温度が80℃以下、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下である。ここで、本明細書中で用いられる用語「最低ヒートシール温度」とは、23℃かつ50％RH雰囲気下で、ヒートシーラーを用いて、上部圧着部（10mm）、下部圧着部（10mm）、および圧着力約0.6MPa、1秒の条件で、調湿したフィルム2枚をヒートシールし、得られたヒートシール部分の破断強度または剥離強度を15mm幅で

Tピール（180度剥離試験）により300mm／分の試験速度で測定し、強度が5N／15mmを超えたときの温度の最低値を指して言う。融点と最低ヒートシール温度との差が45℃を下回ると、得られるビニルアルコール共重合体（樹脂）が溶断することや、当該共重合体から得られるフィルムのヒートシール強度が不足する等の懸念を引き起こすことがある。また、最低ヒートシール温度の下限值に制限はないが40℃を下回ると、当該ビニルアルコール共重合体から得られるフィルムが、保管時にフィルム同士が接着することがある。

[0024]（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における紫外吸収検出器および屈折率検出器から得られた強度）

本発明のビニルアルコール共重合体は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における紫外検出器および屈折率検出器から得られた強度を用いて以下の家計式のいずれかを満たす。

$$(a) \quad \{U1/R1\} / \{U2/R2\} \leq 0.990 \quad \text{または}$$

$$(b) \quad 1.010 \leq \{U1/R1\} / \{U2/R2\}$$

（ここで、

U1は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MU1における、紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\log_{10} MU1 = \log_{10} (Mn) + 0.5$$

R1は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MR1における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} \text{MR} 1 = \text{Log}_{10} (\text{Mn}) + 0.5$$

U 2 は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから Mn を算出し、以下の式により規定される分子量 MU 2 における、該紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} \text{MU} 2 = \text{Log}_{10} (\text{Mn}) - 0.5$$

R 2 は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから Mn を算出し、以下の式により規定される分子量 MR 2 における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} \text{MR} 2 = \text{Log}_{10} (\text{Mn}) - 0.5$$

そして Mn は該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから算出された該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の数平均分子量である)。

[0025] なお、上記式 (a) における上限値は好ましくは 0.985 以下であり、より好ましくは 0.980 以下、0.975 以下、0.970 以下、0.950 以下、または 0.930 であり、最も好ましくは 0.910 以下である。上記式 (b) における下限値は好ましくは 1.013 以上であり、より好ましくは 1.018 以上、1.025 以上、1.030 以上、または 1.050 以上、または 1.070 以上であり、最も好ましくは 1.100 以上である。

[0026] 本発明のビニルアルコール共重合体は、式 (a) または (b) が上記範囲を満足することにより得られるフィルムに対して良好なヒートシール性を提供できる。

[0027] (その他の特性)

本発明のビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の

数平均分子量（ $M_n$ ）は、好ましくは400～200000、より好ましくは10000～150000、さらにより好ましくは15000～100000、最も好ましくは20000～50000である。ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の $M_n$ が400を下回ると、例えばフィルムに成形した際に十分な強度が得られないことがある。ビニルアルコール共重合体の $M_n$ が200000を上回ると、ビニルアルコール共重合体自体の工業的生産が困難になる場合やフィルムの加工性が低下することがある。なお、 $M_n$ は、例えば高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により算出される。

[0028] 本発明のビニルアルコール共重合体のけん化度は特に限定されないが、50～100モル%であることが好ましい。けん化度が50モル%未満の場合には当該共重合体を用いて得られた樹脂成形体が十分な水蒸気バリア性を有していないことがある。けん化度は70モル%以上がより好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。一方、けん化度は99.99モル%以下が好ましく、99.95モル%以下がより好ましく、99.90モル%以下がさらに好ましい。本発明においてけん化度は、以下の式（ $S_1$ ）に示すDSで定義され、具体的には、 $^1H-NMR$ の測定結果から算出される。

[0029] [数1]

$$DS = \frac{D}{E} \times 100 \quad (S_1)$$

[0030] （ここで、式（ $S_1$ ）中、Dは、ビニルアルコール共重合体中の水酸基のモル数であり、そしてEは、ビニルアルコール共重合体中の水酸基のモル数およびビニルアルコール共重合体中のエステル基のモル数の合計である）

[0031] （ビニルアルコール共重合体の製造方法）

本発明のビニルアルコール共重合体は、必ずしも限定されないが、例えばビニルエステル単量体と、オレフィン単量体と、および／または他の単量体とをオレフィン単量体の圧力が変動する条件下で重合することにより製造で

きる。以下では、本発明のビニルアルコール共重合体の製造方法として、ビニルエステル単量体と、オレフィン単量体と、および／または他の単量体とをオレフィン単量体の圧力が変動する条件下で重合する場合について説明する。

[0032] (重合)

ビニルエステル単量体、オレフィン単量体、および／または他の単量体の重合は、回分重合、半回分重合、連続重合、または半連続重合のいずれの重合方式を用いて行われてもよいが、オレフィン単量体の圧力が変動する条件下、例えば回分重合で行われることが好ましい。

[0033] ここで、オレフィン構成単位の圧力の平均変動速度は  $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  /分以上、好ましくは  $10.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  /分以上、より好ましくは  $20.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  /分以上が挙げられる。オレフィン構成単位の圧力の平均変動速度が  $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  /分を下回ると、反応槽内のオレフィン構成単位の濃度が低下し、所望のビニルアルコール共重合体を得ることが困難となる場合がある。なお、平均変動速度とは圧力変更速度（圧力が増加する場合は正の値で表され、圧力が減少する場合は負の値で表される）の絶対値である。また、一度の製造で圧力を増加させ、かつ減少させるなど複数の圧力変更を行う場合は、それぞれの圧力変更速度の絶対値の平均値を平均変動速度とする。

[0034] さらに、重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が採用され得る。

[0035] 溶液重合法において用いられる溶媒は特に限定されないが、アルコールが好適に用いられ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールがより好適に用いられる。重合反応液における溶媒の使用量は、目的とするビニルアルコール共重合体の粘度平均重合度や、溶媒の連鎖移動を考慮して選択され得、反応液に含まれる溶媒と全単量体との質量比（溶媒／全単量体）は、好ましくは  $0.01 \sim 10$  の範囲、より好ましくは  $0.05 \sim 3$  の範囲から選択される。

- [0036] ビニルエステル単量体と、オレフィン単量体との共重合には例えば公知の重合開始剤が使用され得る。使用する重合開始剤の種類は、上記重合方法に応じて適宜選択され得る。このような重合開始剤の例としては、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、およびレドックス系開始剤が挙げられる。
- [0037] アゾ系開始剤の例としては、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)が挙げられる。
- [0038] 過酸化物系開始剤の例としては、ジイソプロピ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、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート系化合物；t-ブチルパーオキシネオデカネート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネート、過酸化アセチルなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド；2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテートなどが挙げられる。過酸化物系開始剤が使用される場合、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを上記開始剤と組み合わせて使用してもよい。
- [0039] レドックス系開始剤の例としては、上記の過酸化物系開始剤と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどの還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。
- [0040] 重合開始剤の使用量は、併用する重合触媒の種類によって変動するために必ずしも限定されないが、例えば重合速度に応じて当業者によって任意の量が調整され得る。例えば、重合開始剤の使用量は、上記ビニルエステル系単量体に対して好ましくは0.01~0.2モル%、より好ましくは0.02~0.15モル%である。上記ビニルエステル系単量体に対して重合開始剤がこのような範囲内の量で使用されることにより、上記ビニルエステル単量体と、オレフィン単量体との共重合は一層効率良く行われ得る。なお、重合温度は特に限定されないが、例えば、室温~150℃程度が適切であり、好ましくは40℃以上かつ使用する溶媒の沸点以下の温度が選択され得る。

- [0041] 本発明に製造方法では、上記重合は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、連鎖移動剤の存在下で行われてもよい。
- [0042] 連鎖移動剤の例としては、アセトアルデヒド、プロピナルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；2-ヒドロキシエタンチオールなどのメルカプタン類；ホスフィン酸ナトリウム-水和物などのホスフィン酸塩類などが挙げられる。重合反応液への連鎖移動剤の添加量は、連鎖移動剤の連鎖移動係数および目的とするビニルアルコール共重合体の重合度に応じて決定され得るが、上記ビニルエステル単量体100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。
- [0043] 上記重合により粗共重合体を生成できる。
- [0044] 本発明の製造方法では、上記により得られた粗共重合体をけん化してもよい。このとき、共重合体中のビニルエステル単量体に由来するビニルエステル単位の全部または一部はビニルアルコール単位に変換される。一度のけん化反応によって種類の異なるエステル基を同時に加水分解してもよい。
- [0045] こうしたけん化方法としては、公知の方法が採用され得る。けん化は、通常、アルコールまたは含水アルコールの溶液中で行われる。このとき好適に使用されるアルコールは、例えばメタノール、エタノールなどの低級アルコールであり、好ましくはメタノールである。けん化に使用されるアルコールまたは含水アルコールは、その質量の40質量%以下であれば、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼンなどの他の溶媒を含有していてもよい。けん化に使用される触媒としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物や、ナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒、鉍酸などの酸触媒が挙げられる。けん化を行う際、例えば20～120℃の温度に設定される。けん化の進行に従ってゲル状の生成物が析出してくる場合には、生成物を粉砕した後、洗浄および乾燥が行われてもよい。
- [0046] このようにして、本発明のビニルアルコール共重合体を製造することができる。
- [0047] (樹脂組成物)

本発明のビニルアルコール共重合体は単独で用いられ得るか、あるいは他の共重合体および／または添加剤を配合して樹脂組成物として用いることもできる。

[0048] 他の共重合体としては、例えば上記ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位を含まないポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体などが挙げられる。他の共重合体のより具体的な例としては、40～100%のけん化度を有するポリビニルアルコール、40～100%のけん化度を有する変性ポリビニルアルコール、40～100%のけん化度を有するエチレンービニルアルコール共重合体、40～100%のけん化度を有するポリビニルブチラール、デンプン、デンプン誘導体、セルロースおよびセルロース誘導体、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。

[0049] 他の添加剤の例としては、無機塩、有機塩、架橋剤、溶媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、防黴剤、および防腐剤、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。他の共重合体および他の添加剤の含有率は特に限定されず、適切な量が当業者によって選択され得る。

[0050] (樹脂成形体)

本発明の樹脂成形体は、上記ビニルアルコール共重合体を含有する樹脂組成物から得られたものである。当該樹脂組成物は、上記ビニルアルコール共重合体が有する優れたガスバリア性（例えば酸素ガスバリア性および水蒸気バリア性）および維持加工性を利用して例えばヒートシール等の用途に使用可能な包装材（例えば偏光フィルムを包含するフィルム）や（バインダー）繊維、偏光フィルム、水溶性基材等の形態に成形できる。

[0051] 例えば、本発明の樹脂成形体はヒート用フィルムの形態を有していてもよい。

[0052] 本発明の樹脂成形体をヒートシール用フィルムとして使用する場合、その大きさおよび厚みは特に限定されず、使用する目的に応じて当業者が任意に設定することができる。本発明のヒートシール用フィルムは必要に応じて、

他の熱可塑性樹脂フィルムが基材層として積層されていてもよい。

[0053] 他の熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えば、ポリオレフィンフィルム（例えば、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなど）、ポリエステルフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム）、ナイロン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデン（PVC）、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。他の熱可塑性樹脂フィルムの大きさおよび厚みは特に限定されず、使用する目的に応じて当業者が任意に設定することができる。

[0054] 本発明のビニルアルコール共重合体および／または樹脂組成物は、例えば、界面活性剤；塗料、接着剤等の有機・無機顔料の分散安定剤；塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、（メタ）アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤および分散助剤；粘着剤；各種バインダー；セメントやモルタル用添加剤；紙のコーティング剤、紙用内添剤および顔料バインダーなどの紙用改質剤；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；医薬被覆剤；乳化重合用乳化剤；ビチューメン等の後乳化剤；水中懸濁物および溶存物の凝集剤；金属凝集剤；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；水溶性フィルム；偏光フィルム；バリアフィルム；低分子有機化合物、高分子有機化合物または無機化合物との後反応用途；木材、紙、アルミ箔および無機物などの接着剤；不織布バインダー；経糸糊剤；繊維加工剤；ポリエステルなどの疎水性繊維の糊剤；油脂工業分野材料；電気電子分野材料；フィルム；シート；ボトル；チューブ；食品・飲料・ペットフード・医療品・ヘルスケア用品・衣類等の包装容器；燃料用タンク；冷暖房用パイプ；真空断熱版；建築資材；土壤燻蒸用フィルム；埋め立て地用ライナー；増粘剤；凝集剤；土壤改質剤；含水ゲル；合わせガラス用中間膜組成物；太陽電池用封止剤；セラミック用スラリー組成物；インク組成物・塗料組成物；接着剤組成物；熱現像性感光材料組成物；などに使用できる。

## 実施例

[0055] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例中の「%」および「部」は特に断りのない限り、それぞれ「質量%」および「質量部」を表す。

[0056] (各単量体単位の含有率の算出)

日本電子株式会社製核磁気共鳴装置「LAMBDA 500」を用い、実施例1～11および比較例1～4で得られたビニルアルコール共重合体の<sup>1</sup>H-NMRを、重水素化ジメチルスルホキシド中、27℃で測定し、当該重合体における各単量体単位の含有率（オレフィン構成単位、ビニルアルコール構成単位、ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位）を定量した。

[0057] (数平均分子量(M<sub>n</sub>)、Log<sub>10</sub>(M<sub>n</sub>)、U1/R1、U2/R2)

得られたビニルアルコール共重合体0.25gをジメチルスルホキシド2.25gに80℃で溶解させた。4-ジメチルアミノピリジン0.0135gとピリジン0.65gを混合し、25℃に冷却したジメチルスルホキシド溶液に少量ずつ滴下して全量を添加した。この溶液に無水酢酸1.15gを少量ずつ加えて溶解させ、25℃で1時間反応させてアセチル化を行った。反応後の溶液を水100gが入っているビーカーに添加して、析出した固体を回収した。回収した固体に総重量が5gとなるようにアセトンを加えて、50℃に加熱して溶解させた。溶液を再度水100gが入っているビーカーに加えて共重合体を析出させ固体を回収し、減圧下で乾燥を行い、アセチル化された共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィ装置を用い、得られたビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の数平均分子量(M<sub>n</sub>)、Log<sub>10</sub>(M<sub>n</sub>)、U1/R1、U2/R2を測定した。

[0058] ここで、

U1は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体

のゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における屈折率検出器から得られたクロマトグラムから $M_n$ を算出し、以下の式により規定される分子量 $MU1$ における、紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} MU1 = \text{Log}_{10} (M_n) + 0.5$$

$R1$ は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから $M_n$ を算出し、以下の式により規定される分子量 $MR1$ における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} MR1 = \text{Log}_{10} (M_n) + 0.5$$

$U2$ は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから $M_n$ を算出し、以下の式により規定される分子量 $MU2$ における、該紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} MU2 = \text{Log}_{10} (M_n) - 0.5$$

$R2$ は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから $M_n$ を算出し、以下の式により規定される分子量 $MR2$ における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\text{Log}_{10} MR2 = \text{Log}_{10} (M_n) - 0.5$$

そして $M_n$ は該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから算出された該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の数平均分子量である。

[0059] 測定条件は以下の通りである。

カラム：Shodex 「KF-G (4.6mm×10mm)」1本と

「KF-806M (4.6mm×300mm) 2本の直列接続

標準試料：ポリメチルメタクリレート (Agilent Easivial GPC/SEC Calibration Standards Part Number PL2020-0203)、Mp 2,210,000、1,020,000、538,500、265,000、146,500、72,000、26,500、13,900、7,290、1,840、885、550

溶媒および移動相：テトラヒドロフラン（安定剤不含）、純度99.8%（富士フィルム和光純薬株式会社製201-20073）

流量：1.0mL/分

温度：40℃

測定時間：40分

試料溶液濃度：0.17質量/体積%（テトラヒドロフラン（安定剤不含）溶液）（開口径0.45μmフィルターでろ過）

注入量：100μL

紫外吸収検出器：株式会社島津製作所製SPD-20A

屈折率検出器：Shodex RI-501

デガッサ：Shodex ERC-3215α

送液ポンプ：株式会社島津製作所製LC-20AD

オートサンプラー：株式会社島津製作所製LC-20A HT

カラムオープン：株式会社島津製作所製CTO-20

[0060]（けん化度）

各構成単位の含有率を、当該共重合体の<sup>1</sup>H-NMRの測定結果から算出し、以下の式（S<sub>1</sub>）にしたがって当該重合体のけん化度（DS）を得た。

[0061] [数2]

$$DS = \frac{D}{E} \times 100 \quad (S_2)$$

[0062] (ここで、式 ( $S_1$ ) 中、Dは、ビニルアルコール共重合体中の水酸基のモル数であり、そしてEは、ビニルアルコール共重合体中の水酸基のモル数およびビニルアルコール共重合体中のエステル基のモル数の合計である)

[0063] (ヒートシール性)

濃度10質量%の実施例および比較例で得られたビニルアルコール共重合体水溶液を調製し、濾過および遠心分離を行って異物や気泡を除いた。重合体が水に溶けない場合、溶ける組成となるまで2-プロパノールを加えた混合溶液に溶解させた(重合体の濃度は10質量%)。水溶液をPETフィルム上に流し込み、23℃、50%RH雰囲気下で1週間乾燥させ、厚み約100μmのフィルムを得た。このフィルムを20℃、60%RHの条件で調湿した。次いで、このようにして調湿したフィルム2枚を、それぞれ1.5cm×5.0cmの大きさに切断し、両方のビニルアルコール共重合体層が対向して接するように重ね合わせ、23℃かつ50%RH雰囲気下で、ヒートシーラー(富士インパルス株式会社製『加熱温度コントロール電動シーラーOPL-200-10』)を用いて、上部圧着部(10mm)、下部圧着部(10mm)、および圧着力約0.6MPa、1秒の条件で、重ね合わせたフィルムの一部を種々の温度でヒートシールした。その後、得られたヒートシール部分の破断強度もしくは剥離強度を15mm幅でTピール(180度剥離試験)により300mm/分の試験速度で測定した。

[0064] (引張強度)

濃度10質量%の実施例および比較例で得られたビニルアルコール共重合体水溶液を調製し、濾過および遠心分離を行って異物や気泡を除いた。共重合体が水に溶けない場合、溶ける組成となるまで2-プロパノールを加えた混合溶液に溶解させた(その時の重合体の濃度は10質量%であった)。水溶液をPETフィルム上に流し込み、23℃、50%RH雰囲気下で1週間乾燥させ、厚み約100μmのフィルムを得た。このフィルムを20℃にて40%RHで1週間調湿し、下記条件で最大点の応力を測定した。

装置: オートグラフAG-X plus (株式会社島津製作所製)

チャック間距離：70 mm

引張速度：500 mm/分

サンプル形状：ダンベル型（幅10 mm、厚み約0.1 mm）

試験環境：23℃、50%RH

なお、引張強度は5 kgf/mm<sup>2</sup>以上あれば実用上必要な強度を担保できる。

[0065]（結晶融解エンタルピー、ガラス転移温度および融点）

下記の条件により結晶融解エンタルピーとガラス転移温度、融点を測定した。

装置：示差走査熱量計（TA instruments社製DSC25）

温度プロファイル：室温から250℃まで昇温した後、-30℃まで降温、再度250℃まで昇温した。結晶融解エンタルピー、ガラス転移温度、および融点は最後の昇温プロファイルより測定した。

昇温、降温速度：10℃/分

サンプル量：約3 mg（アルミパンを使用）

[0066]（実施例1：ビニルアルコール共重合体の製造）

本実施例において、特に断りが無い限り圧力はゲージ圧を表す。

[0067] 攪拌機、窒素導入口、プロピレン導入口、開始剤添加口および溶液フィード口を備える1.4 Lの加圧反応槽に、酢酸ビニル500 g、メタノール150 gを仕込み、30分間窒素バブリングすることにより反応槽内を窒素置換した。別途、ラジカル重合開始剤として2,2-アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）2.0 gをメタノール56 gに溶解した開始剤溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。

[0068] 次に上記加圧反応槽に、反応槽圧力が0.500 MPaとなるようにプロピレンを導入した。導入後、30分間をかけて反応槽圧力が0.100 MPaとなるまでガスを抜いた。このプロピレンを導入してガスを抜くという作業を合計3回実施し、反応槽内をプロピレンで置換した。0.100 MPaの状態から反応槽内部温度が60℃となるまで昇温した後、反応槽圧力が

0.700 MPa となるまでプロピレンを導入した。反応槽が60℃、0.700 MPa の状態から、上記の開始剤溶液を15 mL / 分の速度で添加した。その後、反応槽内部温度を60℃に保ち、反応槽圧力を $8.01 \times 10^{-5}$  MPa / 分の速度で徐々に低下させながら重合を進行させた。開始剤溶液添加開始から337分経過し、反応槽圧力が0.673 MPa、酢酸ビニル消費率が26.8%となったところで、重合禁止剤溶液(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル4 g とメタノール10 g の混合溶液)を添加し、重合を停止した。

[0069] 加圧反応槽を開放して脱プロピレンした後、窒素ガスをバブリングして脱プロピレンを完全に行った。次いで、減圧下で未反応酢酸ビニルモノマーを除去し、変性酢酸ビニル共重合体(以下、「変性PVAc」ともいう。)のメタノール溶液とした。次に、これにメタノールを加えて調製した変性PVAcのメタノール溶液1000質量部(変性PVAc濃度14.4質量%)に、86.1質量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液(水酸化ナトリウム濃度16.2質量%)を添加して、40℃で15分、60℃で2時間けん化を行った。酢酸で中和を行った後、フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認し、室温で乾燥させて樹脂を得た。この樹脂を粉碎した後、720質量部の2-プロパノールで5回洗浄を行い、40℃で3日間減圧乾燥を行って共重合体を得た。アルカリ添加後約1分で系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、40℃で1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル1000 gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体のけん化物にメタノール900 g と水100 g の混合溶媒を加えて室温で3時間放置し、洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたけん化物を乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥されたビニルアルコール共重合体を得た。採用した材料および条件を表1および2に記載し、評価結果を表3および4に示す。

[0070] (実施例2～14、比較例1～6および参考例1～2：ビニルアルコール共

重合体の製造)

実施例 1 で採用した材料および反応条件を、表 1 および 2 に記載のように変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてビニルアルコール共重合体を製造した。評価結果を表 3 および 4 に示す。

[0071] ここで、実施例 6 では、モノマーとして D A M P (1, 3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン) を酢酸ビニルと同時に表 1 に記載の初期仕込み量分だけ仕込んだ。追加分はメタノール溶液の形態で重合開始剤添加直後から停止剤添加直前まで徐々に添加した。

[0072] さらに比較例 3 および 4 では、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した後、オレフィンを導入せず (表 1)、開始剤溶液を添加して重合を開始した。重合は大気圧下で行った。

[0073] さらに、実施例 7 および比較例 4 では、水酸化ナトリウムメタノール溶液の量を 2.3 重量部に変更した。

[0074] さらに、実施例 12~14、ならびに比較例 5 および 6 では、表 1 に記載のようにオレフィンに 2-メチルプロピレンを使用し、その他は表 1 に記載の条件を用いて共重合体を合成し、評価した。

[0075] (参考例 1 および 2)

表 1 に記載のようにオレフィンにエチレンを使用し、その他は表 1 に記載の条件で共重合体を合成し、評価した。

[0076]

[表1]

|       | 酢酸ビニル  |        | メタノール    |         | 開始剤溶液    |            |          | 単量体の種類 | モノマー    |            |            | ガス種 |
|-------|--------|--------|----------|---------|----------|------------|----------|--------|---------|------------|------------|-----|
|       | 添加量[g] | 添加量[g] | メタノール[g] | AIBN[g] | メタノール[g] | 添加速度[mL/分] | 初期添加量[g] |        | 追加量[mL] | 追加液濃度[質量%] |            |     |
| 実施例1  | 500    | 150    | 56       | 2.0     | 56       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例2  | 500    | 150    | 56       | 2.0     | 56       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例3  | 500    | 150    | 56       | 2.0     | 56       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例4  | 400    | 380    | 50       | 2.0     | 50       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例5  | 400    | 380    | 50       | 2.0     | 50       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例6  | 400    | 358    | 50       | 2.0     | 50       | 20         | DAMP     | 15     | 64      | 20         | プロピレン      |     |
| 実施例7  | 500    | 150    | 56       | 2.0     | 56       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例8  | 500    | 156    | 50       | 2.0     | 50       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例9  | 500    | 81     | 80       | 4.0     | 80       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例10 | 500    | 81     | 80       | 4.0     | 80       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例11 | 400    | 380    | 50       | 2.0     | 50       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 実施例12 | 400    | 403    | 30       | 1.5     | 30       | 15         | -        | -      | -       | -          | 2-メチルプロピレン |     |
| 実施例13 | 400    | 422    | 30       | 1.5     | 30       | 15         | -        | -      | -       | -          | 2-メチルプロピレン |     |
| 実施例14 | 400    | 422    | 30       | 1.5     | 30       | 15         | -        | -      | -       | -          | 2-メチルプロピレン |     |
| 比較例1  | 500    | 150    | 56       | 2.0     | 56       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 比較例2  | 400    | 380    | 50       | 2.0     | 50       | 15         | -        | -      | -       | -          | プロピレン      |     |
| 比較例3  | 400    | 767    | 40       | 0.8     | 40       | 15         | -        | -      | -       | -          | なし         |     |
| 比較例4  | 400    | 767    | 40       | 0.8     | 40       | 15         | -        | -      | -       | -          | なし         |     |
| 比較例5  | 400    | 403    | 30       | 1.5     | 30       | 15         | -        | -      | -       | -          | 2-メチルプロピレン |     |
| 比較例6  | 400    | 422    | 30       | 1.5     | 30       | 15         | -        | -      | -       | -          | 2-メチルプロピレン |     |
| 参考例1  | 250    | 487    | 20       | 0.5     | 20       | 15         | -        | -      | -       | -          | エチレン       |     |
| 参考例2  | 250    | 487    | 20       | 0.5     | 20       | 15         | -        | -      | -       | -          | エチレン       |     |

DAMP: 1, 3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン

[0077] [表2]

|       | 圧力            |                 |                                |  | 重合時間[分] | 酢酸ビニル消費率[質量%] |
|-------|---------------|-----------------|--------------------------------|--|---------|---------------|
|       | 開始剤溶液添加時[MPa] | 重合禁止剤溶液添加時[MPa] | 圧力変更速度[10 <sup>-5</sup> MPa/分] |  |         |               |
| 実施例1  | 0.698         | 0.682           | -4.7                           |  | 337     | 27.2          |
| 実施例2  | 0.700         | 0.673           | -8.0                           |  | 337     | 26.8          |
| 実施例3  | 0.730         | 0.631           | -29.4                          |  | 337     | 26.7          |
| 実施例4  | 0.499         | 0.400           | -29.3                          |  | 338     | 36.0          |
| 実施例5  | 0.265         | 0.231           | -15.5                          |  | 220     | 39.2          |
| 実施例6  | 0.458         | 0.427           | -8.2                           |  | 377     | 28.4          |
| 実施例7  | 0.700         | 0.673           | -8.0                           |  | 337     | 26.8          |
| 実施例8  | 0.700         | 0.738           | 10.9                           |  | 348     | 27.0          |
| 実施例9  | 0.724         | 0.824           | 15.5                           |  | 646     | 59.3          |
| 実施例10 | 0.680         | 0.881           | 58.3                           |  | 345     | 59.3          |
| 実施例11 | 0.210         | 0.221           | 5.8                            |  | 191     | 43.6          |
| 実施例12 | 0.140         | 0.130           | -5.3                           |  | 188     | 37.0          |
| 実施例13 | 0.106         | 0.081           | -7.6                           |  | 328     | 41.3          |
| 実施例14 | 0.180         | 0.158           | -8.5                           |  | 260     | 27.1          |
| 比較例1  | 0.680         | 0.680           | 0                              |  | 337     | 27.2          |
| 比較例2  | 0.250         | 0.250           | 0                              |  | 220     | 39.2          |
| 比較例3  | -             | -               | -                              |  | 242     | 41.5          |
| 比較例4  | -             | -               | -                              |  | 242     | 41.5          |
| 比較例5  | 0.135         | 0.135           | 0                              |  | 186     | 36.9          |
| 比較例6  | 0.170         | 0.170           | 0                              |  | 266     | 27.3          |
| 参考例1  | 0.361         | 0.361           | 0                              |  | 131     | 38.2          |
| 参考例2  | 0.382         | 0.335           | -35.9                          |  | 131     | 37.8          |

[0078] [表3]

|       | オレフィン単位の<br>炭素数 | オレフィン単位の<br>含有量 | ビニルアルコール単位の<br>含有量 | 断鎖ビニル単位の<br>含有量 | けん化度 | コモノマーの<br>含有量 | 融点  | 最低ヒートシール温度<br>[°C](強度5N/15mm<br>以上) | 融点—最低ヒート<br>シール温度 | 分布      |       |       |
|-------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|------|---------------|-----|-------------------------------------|-------------------|---------|-------|-------|
|       |                 |                 |                    |                 |      |               |     |                                     |                   | Log(Mn) | U1/R1 | U2/R2 |
| 実施例1  | プロピレン           | 15.7            | 84.3               | 0               | 100  | 0             | 156 | 100                                 | 56                | 4.638   | 2.327 | 2.285 |
| 実施例2  | プロピレン           | 15.8            | 84.2               | 0               | 100  | 0             | 154 | 100                                 | 54                | 4.652   | 2.300 | 2.200 |
| 実施例3  | プロピレン           | 16.2            | 83.8               | 0               | 100  | 0             | 153 | 80                                  | 73                | 4.651   | 2.570 | 1.958 |
| 実施例4  | プロピレン           | 12.5            | 87.3               | 0.1             | 99.9 | 0             | 173 | 100                                 | 73                | 4.689   | 2.278 | 2.252 |
| 実施例5  | プロピレン           | 7.4             | 92.5               | 0.1             | 99.9 | 0             | 197 | 140                                 | 57                | 4.727   | 2.750 | 2.520 |
| 実施例6  | プロピレン           | 14.5            | 81.0               | 0.2             | 99.8 | 4.4           | 143 | 80                                  | 83                | 4.738   | 2.326 | 2.286 |
| 実施例7  | プロピレン           | 15.8            | 74.8               | 9.6             | 88.6 | 0             | 146 | 80                                  | 63                | 4.662   | 2.340 | 2.220 |
| 実施例8  | プロピレン           | 16.6            | 83.4               | 0               | 100  | 0             | 141 | 80                                  | 66                | 4.732   | 2.410 | 2.670 |
| 実施例9  | プロピレン           | 15.9            | 84.1               | 0               | 100  | 0             | 141 | 80                                  | 61                | 4.614   | 2.360 | 2.520 |
| 実施例10 | プロピレン           | 16.3            | 83.5               | 0.2             | 99.8 | 0             | 140 | 80                                  | 80                | 4.704   | 2.141 | 2.876 |
| 実施例11 | プロピレン           | 6.2             | 93.8               | 0               | 100  | 0             | 188 | 100                                 | 88                | 4.728   | 2.500 | 2.590 |
| 実施例12 | 2-メチルプロピレン      | 4.1             | 95.7               | 0.2             | 99.8 | 0             | 211 | 140                                 | 71                | 4.641   | 2.324 | 2.274 |
| 実施例13 | 2-メチルプロピレン      | 8.0             | 91.3               | 0.6             | 99.3 | 0             | 191 | 120                                 | 71                | 4.653   | 2.347 | 2.201 |
| 実施例14 | 2-メチルプロピレン      | 12.0            | 87.9               | 0.2             | 99.8 | 0             | 155 | 100                                 | 55                | 4.681   | 2.425 | 2.147 |
| 比較例1  | プロピレン           | 15.9            | 84.1               | 0               | 100  | 0             | 160 | 120                                 | 40                | 4.620   | 2.300 | 2.400 |
| 比較例2  | プロピレン           | 6.8             | 93.1               | 0.1             | 99.9 | 0             | 204 | 160                                 | 44                | 4.727   | 2.510 | 2.493 |
| 比較例3  | -               | 0               | 98.5               | 1.5             | 98.5 | 0             | 232 | 190                                 | 42                | -       | -     | -     |
| 比較例4  | -               | 0               | 88.2               | 11.8            | 88.2 | 0             | 195 | 170                                 | 25                | -       | -     | -     |
| 比較例5  | 2-メチルプロピレン      | 4.2             | 95.5               | 0.3             | 99.7 | 0             | 212 | 160                                 | 52                | 4.684   | 2.355 | 2.338 |
| 比較例6  | 2-メチルプロピレン      | 12.3            | 87.5               | 0.2             | 99.8 | 0             | 158 | 120                                 | 38                | 4.689   | 2.419 | 2.407 |
| 参考例1  | エチレン            | 8.0             | 92.0               | 0               | 100  | 0             | 215 | 190                                 | 25                | 4.492   | 2.820 | 2.400 |
| 参考例2  | エチレン            | 8.1             | 91.9               | 0               | 100  | 0             | 219 | 190                                 | 28                | 4.495   | 2.780 | 2.540 |

[0079] [表4]

|       | オレフィン単位の<br>変性基 | オレフィン単位<br>の含有量<br>[モル%] | ビニルアルコール単位<br>の含有量<br>[モル%] | ヒートシール強度(N/15mm) |      |       |       |       |       |       |       | 引張強度<br>[kgf/mm <sup>2</sup> ](40%RH) | 結晶融解エンタルピー<br>[J/g] | ガラス転移温度<br>[°C] |
|-------|-----------------|--------------------------|-----------------------------|------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------|---------------------|-----------------|
|       |                 |                          |                             | 80°C             | 90°C | 100°C | 120°C | 140°C | 160°C | 170°C | 190°C |                                       |                     |                 |
| 実施例1  | プロピレン           | 15.7                     | 84.3                        | -                | 0.2  | 8.8   | 26.4  | 30.2  | 29.8  | -     | -     | 12.50                                 | 18.5                | 76.5            |
| 実施例2  | プロピレン           | 15.8                     | 84.2                        | -                | 0.6  | 27.5  | 28.0  | 33.9  | 30.2  | -     | -     | 12.77                                 | 17.9                | 75.3            |
| 実施例3  | プロピレン           | 16.2                     | 83.8                        | 15.4             | 24.8 | 26.1  | 26.2  | 28.0  | 25.4  | -     | -     | 12.10                                 | 16.8                | 74.4            |
| 実施例4  | プロピレン           | 12.5                     | 87.3                        | -                | -    | 5.1   | 31.7  | 31.4  | 39.5  | -     | -     | 12.29                                 | 24.1                | 78.3            |
| 実施例5  | プロピレン           | 7.4                      | 92.5                        | -                | -    | 接着せず  | 3.0   | 33.9  | 35.0  | -     | -     | 13.37                                 | 28.5                | 81.0            |
| 実施例6  | プロピレン           | 14.5                     | 81.0                        | 20.8             | 24.6 | 29.6  | 25.6  | 25.8  | 25.8  | -     | -     | 12.53                                 | 15.5                | 71.9            |
| 実施例7  | プロピレン           | 15.8                     | 74.6                        | 22.5             | 25.7 | 26.3  | -     | -     | -     | -     | -     | 9.83                                  | 12.8                | 68.3            |
| 実施例8  | プロピレン           | 16.6                     | 83.4                        | 20.0             | 25.4 | 26.6  | -     | -     | -     | -     | -     | 10.51                                 | 21.4                | 74.1            |
| 実施例9  | プロピレン           | 15.9                     | 84.1                        | 23.2             | 18.3 | 23.7  | -     | -     | -     | -     | -     | 11.63                                 | 9.0                 | 69.9            |
| 実施例10 | プロピレン           | 16.3                     | 83.5                        | 25.8             | 23.6 | 24.8  | -     | -     | -     | -     | -     | 10.10                                 | 8.3                 | 65.8            |
| 実施例11 | プロピレン           | 6.2                      | 93.8                        | -                | -    | 13.8  | 21.4  | 27.5  | -     | -     | -     | 5.82                                  | 26.9                | 66.4            |
| 実施例12 | 2-メチルプロピレン      | 4.1                      | 95.7                        | -                | -    | -     | 2.1   | 33.5  | 35.7  | -     | -     | 12.10                                 | 55.2                | 80.9            |
| 実施例13 | 2-メチルプロピレン      | 8.0                      | 91.3                        | -                | -    | 4.8   | 31.8  | 31.6  | 32.8  | -     | -     | 12.50                                 | 25.5                | 76.9            |
| 実施例14 | 2-メチルプロピレン      | 12.0                     | 87.9                        | -                | 0.5  | 25.8  | 27.8  | 28.6  | 28.7  | -     | -     | 10.80                                 | 19.2                | 77.1            |
| 比較例1  | プロピレン           | 15.9                     | 84.1                        | -                | 0.4  | 3.3   | 26.2  | 33.1  | 29.1  | -     | -     | 11.65                                 | 19.3                | 77.2            |
| 比較例2  | プロピレン           | 6.8                      | 93.1                        | -                | -    | 接着せず  | 2.1   | 3.5   | 33.0  | -     | -     | 10.21                                 | 29.8                | 81.7            |
| 比較例3  | -               | 0                        | 98.5                        | -                | -    | -     | -     | 0.2   | 0.4   | 1.2   | 8.8   | 13.15                                 | 95.7                | 81.0            |
| 比較例4  | -               | 0                        | 88.2                        | -                | -    | -     | -     | 0.7   | 3.2   | 29.0  | 28.4  | 11.60                                 | 28.9                | 70.4            |
| 比較例5  | 2-メチルプロピレン      | 4.2                      | 95.5                        | -                | -    | -     | 0.5   | 2.8   | 29.7  | -     | -     | 9.22                                  | 57.6                | 81.0            |
| 比較例6  | 2-メチルプロピレン      | 12.3                     | 87.5                        | -                | 接着せず | 4.2   | 23.4  | 27.1  | 27.9  | -     | -     | 8.97                                  | 20.1                | 77.5            |
| 参考例1  | エチレン            | 8.0                      | 92.0                        | -                | -    | -     | -     | 0.4   | 4.0   | 4.3   | 19.0  | 10.94                                 | 70.0                | 73.9            |
| 参考例2  | エチレン            | 8.1                      | 91.9                        | -                | -    | -     | -     | 0.6   | 3.9   | 4.1   | 18.9  | 9.90                                  | 67.6                | 74.9            |

[0080] 表3および4に示すように、オレフィンの圧力を減少させながら重合することにより得られた共重合体は、オレフィンの圧力一定で重合することにより得られた共重合体より、ヒートシール可能な最低温度が低下していた（例えば、実施例1～3と比較例1とを比較して参照のこと。実施例5と比較例2とを比較して参照のこと）。また、オレフィンの圧力を増加させながら重合することにより得られた共重合体は、オレフィンの圧力一定で重合することにより得られた共重合体よりも、さらにヒートシール可能な温度が低下していた（例えば、実施例8～10と比較例1とを比較して参照のこと。実施例11と比較例2とを比較して参照のこと）。なお、引張強度はオレフィンの圧力を減少させながら重合することにより得られた共重合体は、オレフィンの圧力一定で重合することにより得られた共重合体よりも優れる傾向にあった。（例えば実施例1～3と比較例1とを比較して参照のこと。実施例5と比較例2とを比較して参照のこと）。また、オレフィンとしてエチレンを用いた場合は、オレフィンの圧力を減少させながら重合することにより得られた共重合体と、オレフィンの圧力一定で重合することにより得られた共重合体との間で、ヒートシール可能な最低温度に変化はなかった（参考例1および2を比較して参照のこと）。

[0081] また、表3および4に示すように、オレフィンとして2-メチルプロピレンを用いた場合、プロピレンを用いた場合よりもヒートシール可能な温度が低下していた（例えば、オレフィン単位の含有量が同等である、実施例5と実施例13とを比較して参照のこと。実施例4と実施例14とを比較して参照のこと。）。

### 産業上の利用可能性

[0082] 本発明の樹脂組成物は、例えば、食品および飲料分野、ペットフード分野、油脂工業分野、医薬品分野、電気・電子分野等の技術分野において有用である。

## 請求の範囲

[請求項1] ビニルアルコール構成単位と炭素数3～30のオレフィン構成単位とを含む、ビニルアルコール共重合体であって、融点と最低ヒートシール温度との差が45℃以上であること、および該最低ヒートシール温度が80℃以下であること、の少なくとも1つを満たし、かつ以下の式を満たす、共重合体：

$$\{U1/R1\} / \{U2/R2\} \leq 0.990 \quad \text{または}$$

$$1.010 \leq \{U1/R1\} / \{U2/R2\}$$

ここで、

U1は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MU1における、紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\log_{10} MU1 = \log_{10} (Mn) + 0.5$$

R1は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MR1における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\log_{10} MR1 = \log_{10} (Mn) + 0.5$$

U2は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムからMnを算出し、以下の式により規定される分子量MU2における、該紫外吸収検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\log_{10} MU2 = \log_{10} (Mn) - 0.5$$

R2は、該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共

重合体の該ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定における該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから $M_n$ を算出し、以下の式により規定される分子量 $M_{R2}$ における、該屈折率検出器から得られたクロマトグラムのピーク強度の値である。

$$\log_{10} M_{R2} = \log_{10} (M_n) - 0.5$$

そして $M_n$ は該屈折率検出器から得られたクロマトグラムから算出された該ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の数平均分子量である。

[請求項2] 前記オレフィン構成単位に含まれる炭素数が3～9である、請求項1に記載のビニルアルコール共重合体。

[請求項3] 前記オレフィン構成単位が、プロピレン単位、1-ブテン単位、cis-2-ブテン単位、trans-2-ブテン単位、2-メチルプロピレン単位、1-ペンテン単位、cis-2-ペンテン単位、trans-2-ペンテン単位、2-メチル-1-ブテン単位、2-メチル-2-ブテン単位、3-メチル-1-ブテン単位、1-ヘキセン単位、1-ヘプテン単位、1-オクテン単位、1-ノネン単位、2-メチル-1-オクテン単位、および7-メチル-1-オクテン単位からなる群から選択される少なくとも1つの構成単位である、請求項2に記載のビニルアルコール共重合体。

[請求項4] 前記オレフィン構成単位が、プロピレン単位、1-ブテン単位、cis-2-ブテン単位、trans-2-ブテン単位、および2-メチルプロピレン単位からなる群から選択される少なくとも1つの構成単位である、請求項3に記載のビニルアルコール共重合体。

[請求項5] 前記オレフィン構成単位がプロピレン単位である、請求項4に記載のビニルアルコール共重合体。

[請求項6] 前記オレフィン構成単位が2-メチルプロピレン単位である、請求項4に記載のビニルアルコール共重合体。

[請求項7] 前記オレフィン構成単位の含有率が0.1～60モル%である、請

求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。

- [請求項8] 前記ビニルアルコール共重合体をアセチル化して得られる共重合体の数平均分子量 ( $M_n$ ) が 400 ～ 200000 である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。
- [請求項9] けん化度が 50 ～ 100 モル% である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。
- [請求項10] 前記ビニルアルコール構成単位の含有率が 75 ～ 99 モル% である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。
- [請求項11] さらに、前記ビニルアルコール構成単位以外の、水酸基を含有する構成単位を含む、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。
- [請求項12] さらに、エチレン構成単位を含む、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体。
- [請求項13] 請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のビニルアルコール共重合体を含む、樹脂組成物。
- [請求項14] さらに、40 ～ 100 % のけん化度を有するポリビニルアルコール、40 ～ 100 % のけん化度を有する変性ポリビニルアルコール、40 ～ 100 % のけん化度を有するエチレンービニルアルコール共重合体、40 ～ 100 % のけん化度を有するポリビニルブチラール、デンプン、デンプン誘導体、セルロースおよびセルロース誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 種の高分子を含有する、請求項 13 に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] 請求項 13 または 14 に記載の樹脂組成物を含有する、樹脂成形体。
- [請求項16] フィルムである、請求項 15 に記載の樹脂成形体。
- [請求項17] 繊維である、請求項 15 に記載の樹脂成形体。
- [請求項18] ガスバリア材である、請求項 15 に記載の樹脂成形体。
- [請求項19] 偏光フィルムである、請求項 15 に記載の樹脂成形体。

- [請求項20] 水溶性基材である、請求項15に記載の樹脂成形体。
- [請求項21] ビニルアルコール構成単位と炭素数3～30のオレフィン構成単位とを含み、かつ融点と最低ヒートシール温度との差が45℃以上であること、および該最低ヒートシール温度が80℃以下であること、の少なくとも1つを満たす、ビニルアルコール共重合体の製造方法であって、  
オレフィンと酢酸ビニルとを、該オレフィンの圧力が変動する条件下で重合させて粗共重合体を得る工程、  
該粗共重合体をけん化する工程  
を含む、製造方法。
- [請求項22] 前記オレフィンの圧力の平均変動速度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} / \text{分}$ 以上である、請求項21に記載のビニルアルコール共重合体の製造方法。