

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール系共重合体およびエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体およびエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリビニルアルコール系樹脂を溶融成形することにより、透明性を保ちつつ、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性を併せ持った食品包材として用いる試みが行われている。

このとき、溶融粘度の経時変化を少なくする等により、溶融成形性を向上させつつ、溶融成形物の着色を少なくし、食品包材としての価値を高めることが求められている。

[0003] 例えば、特許文献1では、ポリビニルアルコール系樹脂の溶融成形における着色と溶融粘度の経時安定性を、該樹脂中に存在するカルボニル基を一定以下とすることと、カルボン酸とアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうち少なくとも1つの濃度を制御することにより達成でき、その指標として、該樹脂の4質量%水溶液の280nmの吸光度とpHを用いることが提案されている。

[0004] 他方、ポリビニルアルコール系樹脂は融点が高く、溶融状態では分解しやすいため、融点を下げる試みが種々行われている。とりわけ、エチレンを共重合させて、エチレンービニルアルコール系共重合体とすることにより、溶融成形を容易にし、さらにその着色を低減させる等、品質を向上させる試みは多い。

[0005] 例えば、特許文献2では、エチレン含有量5～60モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体の製造時に炭素数4以下の脂肪族アルコールを重合溶媒と

して用い、酢酸ビニルに対するアセトアルデヒドの含有量と飽和酢酸エステルの含有量を特定の値以下とし、特定の温度で重合することで、ケン化後に得られるエチレンービニルアルコール共重合体の着色とゲルを低減できることが提案されている。

[0006] また、特許文献3では、エチレン含有量5～60モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体の製造時、重合終了後に分子量1000以下の共役二重結合を有する化合物を添加することで、ケン化後に分子量1000以下の共役二重結合を有する化合物を0.1～3000ppm含有するエチレンービニルアルコール共重合体が提案されている。

[0007] さらに、特許文献4では、エチレンを3～19モル%含有する水溶性ポリビニルアルコール系重合体を含むフィルム用コーティング剤が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2011-241234号公報
特許文献2：特開2002-194009号公報
特許文献3：特開2001-206999号公報
特許文献4：特開2000-119585号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 前記特許文献1では、着色の原因物質を $\text{—CO—(CH=CH)}_n\text{—}$ からなる共役二重結合構造が形成されるためと推定しており、重合終了時に、例えば、ソルビン酸のような $\text{—CO—(CH=CH)}_n\text{—}$ 構造を有する化合物を添加して熔融成形における着色を改善することは記載されていない。

また、特許文献1には、重合終了後に未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去することについては記載されているが、その値の制御については記載されていない。

さらに、特許文献1では、エチレンを共重合させる試みについては記載されていない。

[0010] 前記特許文献2では、重合反応実施時にアセトアルデヒドが連鎖移動剤として作用し、原料に含まれるアセトアルデヒド含有率が200ppmを上回ると成形物の着色とゲルが顕在化すると記載されている。さらに、特許文献2では、重合終了後の溶液から未反応の酢酸ビニルを除くことについて記載されているが、重合終了後溶液中の酢酸ビニル量の制御については記載されていない。

[0011] 前記特許文献3では、重合後、酢酸ビニルを除去する工程の前に、分子量1000以下の共役二重結合を有する化合物を添加することが好ましく、共役二重結合を有する化合物が変質を防止するための一種の安定剤として働く、との考察がなされているが、150ppm未満の共役二重結合を有する化合物を含有するエチレンービニルアルコール共重合体については記載されていない。

[0012] 前記特許文献4では、基材に水溶液を塗布してバリア層を形成する方法しか記載されておらず、熔融成形品の着色を低減できるエチレンービニルアルコール系共重合体は記載されていない。

[0013] 従来、重合前の不純物量の低減や重合後の添加物の制御により、熔融成形性を改良しようとする試みはいくつも行われていたものの、エチレン構造単位の含有量が20mol%未満のエチレンービニルアルコール共重合体について、熔融成形物の着色を低減できるものは知られていなかった。

本発明は、以上の状況に鑑み、熔融成形品の着色を低減できるエチレン構造単位の含有量が1～16.5mol%であるエチレンービニルアルコール系共重合体を提供する。

課題を解決するための手段

[0014] しかるに、本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、エチレンービニルアルコール系共重合体のエチレン構造単位の含有量を特定の範囲とし、さらに、空气中で170℃、5時間加熱した後JIS K 7373に従って反射測定方

法によって求めた黄色度が80以下とすることによって、上記課題が達成できることを見出した。

[0015] 即ち、本発明は、以下の態様を有する。

[1]

エチレン構造単位の含有量が1～16.5mol%であるエチレンービニルアルコール系共重合体であって、前記エチレンービニルアルコール系共重合体下記黄色度試験における黄色度が80以下である、エチレンービニルアルコール系共重合体。

[黄色度試験]

エチレンービニルアルコール系共重合体粒子を空气中で170℃、5時間加熱した後JIS K 7373に従って反射測定方法によって黄色度を求める。

[2]

JIS K 6726に従って測定される酢酸ナトリウムの含有量が、0.15質量%以下である[1]記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。

[3]

さらに、共役ポリエンを0.1ppm以上10ppm以下含有する[1]または[2]記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。

[4]

前記共役ポリエンがソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩からなる群から選択される少なくとも一つである[3]記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。

[5]

前記エチレンービニルアルコール系共重合体が側鎖に一級水酸基を含有する構造単位を有するエチレンービニルアルコール系共重合体を含む[1]～[4]のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。

[6]

〔３〕～〔５〕のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法であって、エチレンとビニルエステル系モノマーを含む共重合成分の溶液を共重合反応させ、共重合反応終了時に共役ポリエンを、ビニルエステル系モノマーの仕込み量１００質量部に対して０．００１～０．１２５質量部添加し、その後にケン化するエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。

〔７〕

共重合反応終了後の溶液中の未反応ビニルエステル系モノマーの量を２００ｐｐｍ以下としてからケン化を行う〔６〕記載のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。

〔８〕

前記共重合成分として、さらに側鎖に一級水酸基を有するモノマーおよび／または側鎖の一級水酸基をエステルで保護したモノマーを含む〔６〕または〔７〕記載のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。

発明の効果

〔００１６〕 本発明のエチレンービニルアルコール系共重合体は、これを用いて熔融成形物とした際の着色を低減することができる。そして、前記熔融成形物は、着色が低減されているため、高い透明性とガスバリア性が求められる食品包材として好適に用いることができ、その商品価値を高くすることができる。

また、本発明のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法によれば、着色が低減されたエチレンービニルアルコール系共重合体を効率よく得ることができる。

発明を実施するための形態

〔００１７〕 以下、本発明の実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

なお、本発明において、「 x および／または y （ x 、 y は任意の構成または成分）」とは、 x のみ、 y のみ、 x および y 、という３通りの組合せを意味するものである。

また、本発明において「 $x \sim y$ 」（ x ， y は任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「 x 以上 y 以下」の意と共に、「好ましくは x より大きい」または「好ましくは y より小さい」の意も包含する。

また、「 x 以上」（ x は任意の数字）または「 y 以下」（ y は任意の数字）と表現した場合、「 x より大きいことが好ましい」または「 y 未満であることが好ましい」旨の意も包含する。

[0018] <<エチレンービニルアルコール系共重合体>>

本発明の実施形態の一例に係るエチレンービニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH」と称する）は、エチレン構造単位の含有量が1～16.5 mol %であり、空气中で170℃、5時間加熱した後JIS K7373に従って反射測定方法によって求めた黄色度が80以下である。

以下、本EVOHについて説明する。

[0019] 前記EVOHは、通常、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる熱可塑性樹脂である。

[0020] 本EVOHに用いるビニルエステル系モノマーとしては、例えば、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、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、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。これらのなかでも、経済的な観点から、酢酸ビニルが好ましい。

[0021] また、共重合成分として、前記ビニルエステル系モノマーの他に、側鎖に一級水酸基を有するモノマー、側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマー、エチレン性不飽和単量体等のその他の共重合モノマーを用いてもよい。これらは単独でもしくは2種以上を用いてもよい。

[0022] 前記側鎖に一級水酸基を有するモノマーとしては、例えば、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン

ー１－オール、６－ヘプテンー１－オール、メタリルアルコール等のモノヒドロキシアルキル基含有モノマー；２－メチレンー１，３－プロパンジオール、３，４－ジオールー１－ブテン、４，５－ジオールー１－ペンテン、４，５－ジオールー３－メチルー１－ペンテン、５，６－ジオールー１－ヘキセン、グリセリンモノアリルエーテル等のジヒドロキシアルキル基含有モノマーが挙げられる。

[0023] 前記、側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマーとしては、例えば、前記側鎖一級水酸基を有するモノマーの酢酸エステル等が挙げられる。具体的には、例えば、酢酸アリル、酢酸３－ブテニル、酢酸４－ペンテニル、酢酸５－ヘキセニル、酢酸６－ヘプテニル、酢酸メタリル等のモノアセトキシアルキル基含有モノマー；２－メチレンー１，３－プロパンジオールジアセテート、３，４－ジアセトキシー１－ブテン、４，５－ジアセトキシー１－ペンテン、４，５－ジアセトキシー３－メチルー１－ペンテン、５，６－ジアセトキシー１－ヘキセン、３－アリルオキシー１，２－プロパンジオールジアセテート等のジアセトキシアルキル基含有モノマー等が挙げられる。

[0024] 前記エチレン性不飽和単量体としては、例えば、プロピレン、１－ブテン、イソブテン等のオレフィン類；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、アルキル基の炭素数が１～１８のＮ－アルキルメタクリルアミド、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類あるいはその４級塩等のアクリルアミド類；メタクリルアミド、アルキル基の炭素数が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

ロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類；アルキル基の炭素数が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類；ビニルシラン類等が挙げられる。

[0025] 前記その他の共重合モノマーのなかでも、側鎖に一級水酸基を有するモノマー、側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマーが好ましく、側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマーが生産性の点からより好ましく、3,4-ジアセトキシー1-ブテン、2-メチレン-1,3-プロパンジオールジアセテートがさらに好ましく、3,4-ジアセトキシー1-ブテンが特に好ましい。

共重合成分として、側鎖に一級水酸基を有するモノマー、側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマーを用いた場合、側鎖に一級水酸基を有する構造単位を有するEVOHが得られる。この側鎖に一級水酸基を有する構造単位を有するEVOHは、ガスバリア性を保持しつつ二次成形性が良好となる傾向がある。

[0026] 本EVOHは、前記エチレンとビニルエステル系モノマー、必要に応じて、その他の共重合モノマーを用い、(I)共重合工程、(II)重合反応停止工程、(III)ケン化工程、(IV)洗浄工程、(V)乾燥工程を含む製造工程を経て得られる。

以下、各製造工程について説明する。

[0027] [(I)共重合工程]

共重合成分の共重合反応においては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、分散重合、またはエマルジョン重合等、公知の方法を採用することができる。なかでも、共重合制御の容易な溶液重合が好適である。以下、好適な共重合反応である溶液重合について詳述する。

[0028] かかる共重合反応を溶液重合で実施する場合、溶液重合で用いる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノ

ール、ブタノール等の炭素数1～5の低級アルコール、アセトン、2-ブタノン等のケトン類が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでも、重合反応の制御容易さからメタノールが好適に用いられる。また、低重合度の共重合体を合成する場合には2-プロパノールが好適に用いられる。

[0029] 上記溶媒の使用量は、目的とするEVOHの重合度、溶媒の連鎖移動定数を考慮して適宜選択することができる。溶媒がメタノールまたは2-プロパノールのときは、 S (溶媒) / M (モノマー) = 0.01～10 (質量比) が好ましく、0.05～7 (質量比) がより好ましい。

[0030] 溶液重合における共重合成分の仕込み方法としては、例えば、初期一括仕込み、分割仕込み、モノマーの反応性比を考慮したHanna法等の連続仕込み等の任意の方法を採用することができる。

[0031] 上記共重合反応には、重合開始剤が用いられる。かかる重合開始剤としては、例えば、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)等のアゾ系開始剤、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、*t*-ブチ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、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、等の過氧化物系開始剤が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0032] 上記重合開始剤の使用量は、重合開始剤の種類により異なるために一概には決められないが、重合速度に応じて任意に選択される。例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエートを用いる場合、その使用量は、ビニルエステル系モノマー100質量部に対し、通常、0.001～0.2質量部であり、好ましくは0.005～0.1質量部である。

[0033] 共重合反応の重合温度は、使用する溶媒やエチレン圧力に応じて、40℃

から沸点の範囲までで選択することが好ましい。

[0034] また、共重合反応時に、本発明の効果を阻害しない範囲で、連鎖移動剤の存在下で共重合反応させてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド等のアルデヒド類；2-ヒドロキシエタンチオール等のメルカプタン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。共重合反応時の連鎖移動剤の添加量は、連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするEVOHの重合度に応じて決定されるが、一般に、ビニルエステル系モノマー100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。

[0035] [(II) 共重合反応停止工程]

重合反応終了後、重合を確実に停止させるために、重合禁止剤として、共役ポリエンを添加する。

[0036] 前記共役ポリエンとは、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素-炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。

前記共役ポリエンは、2個の炭素-炭素二重結合と1個の炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ジエン、3個の炭素-炭素二重結合と2個の炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役トリエン、あるいはそれ以上の数の炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造である共役ポリエンであってもよい。

ただし、共役する炭素-炭素二重結合の数が8個以上になると共役ポリエン自身の色により成形物が着色する傾向があるため、共役する炭素-炭素二重結合の数は7個以下であることが好ましい。また、2個以上の炭素-炭素二重結合からなる上記共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組あってもよい。例えば、桐油のように共役トリエンが同一分子内に3個ある化合物も共役ポリエンに含まれる。

[0037] 具体的な共役ポリエンとしては、例えば、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-tert-

ブチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、3, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、3-エチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1-メトキシ-1, 3-ブタジエン、2-メトキシ-1, 3-ブタジエン、1-エトキシ-1, 3-ブタジエン、2-エトキシ-1, 3-ブタジエン、2-ニトロ-1, 3-ブタジエン、クロロプレン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、1-ブロモ-1, 3-ブタジエン、2-ブロモ-1, 3-ブタジエン、フルベン、トロポン、オシメン、フェランドレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素-炭素二重結合2個の共役構造よりなる共役ジエン；1, 3, 5-ヘキサトリエン、2, 4, 6-オクタトリエン-1-カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素-炭素二重結合3個の共役構造からなる共役トリエン；シクロオクタテトラエン、2, 4, 6, 8-デカテトラエン-1-カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素-炭素二重結合4個以上の共役構造からなる共役ポリエン等が挙げられる。なお、1, 3-ペンタジエン、ミルセン、ファルネセンのように、複数の立体異性体を有するものについては、そのいずれを用いてもよい。かかる共役ポリエンは単独でもしくは2種類以上を併せて用いてもよい。

[0038] これらのうち、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、およびソルビン酸塩からなる群から選択される少なくとも一つは、共重合反応を確実に停止させることができ、取り扱いも容易であるため好ましく、ソルビン酸が特に好ましい。

[0039] 共役ポリエンの添加量は、ビニルエステル系モノマーの重合開始時の仕込

み量100質量部に対して、通常0.0001~0.3質量部が好ましく、さらに好ましくは0.001~0.125質量部である。

共役ポリエンは、重合終了時の添加量の制御が重要である。ラジカルを捕捉した状態が安定な構造であるために、共役ポリエンは、共重合終了後に添加した時点で重合を確実に停止させ、その後の未反応ビニルエステル系モノマー、エチレンや重合開始剤が残存した状況での望まない重合反応を、反応液の温度が高く、冷却が十分でない状態でも抑止させる効果がある。重合終了時の共役ポリエンの添加量が少なすぎると、重合停止能が不足するため好ましくない。

他方、共役ポリエンは、特に、ソルビン酸とそのエステルは、ラジカルを捕捉した安定な構造であっても、酸素との反応によって過酸化物を新たに生成し、その過酸化物が熱または光によって分解してアセトアルデヒドとフマルアルデヒドとの混合物を生成する反応が知られている。従って、共役ポリエンの添加量が多過ぎると、ケン化工程、洗浄後の乾燥工程等で、上述のような望ましくない反応が起きる傾向があるため好ましくない。

共役ポリエンは、製品のEVOH中の残存量も重要であるが、その部分は後述する。

[0040] 共役ポリエンの添加量が少なすぎると、共重合反応を停止させる効果が十分でなく、しかも、後述するが、製品のEVOH中の共役ポリエン量が少なくなる欠点がある。

[0041] また、共重合反応停止後の溶液に残存する未反応ビニルエステル系モノマーの量を200ppm以下としてから、次の(III)ケン化工程を行うことが好ましく、より好ましくは100ppm以下であり、特に好ましくは80ppm以下である。未反応ビニルエステル系モノマーの量が200ppmよりも高い場合、次のケン化工程で用いるケン化用触媒により、未反応ビニルエステル系モノマーのケン化物が生成され、EVOHが着色し、溶融成形物が着色する傾向がある。

[0042] 前記溶液に残存する未反応ビニルエステル系モノマーの濃度を前記数値以

下とするには、例えば、前記で説明した溶液重合で用いる溶媒を加え、ビニルエステル系モノマーの沸点以上の温度で加熱することにより、未反応ビニルエステル系モノマーを留去する方法等が挙げられる。

[0043] [(III) ケン化工程]

次に得られたエチレンービニルエステル系共重合体のケン化を行う。

ケン化工程で行うケン化方法は公知の方法を採用でき、例えば、上記で得られたエチレンービニルエステル系共重合体をアルコールまたは含水アルコールに溶解した状態で、ケン化触媒を添加して行われる。

[0044] 前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～5の低級アルコールが挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0045] アルコールまたは含水アルコール中のエチレンービニルエステル系共重合体の濃度は、粘度により適宜選択され、通常、5～60質量%である。

[0046] 前記ケン化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、カリウムエチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラート等のアルカリ触媒；硫酸、塩酸、硝酸、メタスルホン酸等の酸触媒が挙げられ、好ましくは、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート等のナトリウムの水酸化物やアルコラートが挙げられる。

[0047] ケン化を行う温度は限定されないが、20～140℃の範囲が好適である。エチレンービニルエステル系共重合体のエチレン構造単位の含有量が1～16.5mol%の場合、ケン化の進行に従って粒子状物が生成し、反応が進行したことが分かる。このとき、ゲル状の生成物が析出してくる場合には、生成物を粉砕すればよい。

また、共重合成分として側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマーを用いた場合、該エステルは、前記ケン化工程により、ケン化され、一級水酸基に変換される。

[0048] ケン化工程においては、ケン化度を高めるために、二次ケン化として、一

旦生成した粒子状物を洗浄した後に、再度アルコール等に分散させ、ケン化触媒を追加して、さらに反応させることもできる。

なお、本EVOHは、ケン化工程において、完全に脱保護されず、少量のエステル基が残存してもよい。

[0049] このケン化工程によって、EVOH中のビニルエステル単位がビニルアルコール単位に変換されEVOHのスラリーが得られる。

[0050] 前記EVOHのスラリーにおいては、含まれるケン化触媒を中和することも好ましい。例えば、ケン化触媒として、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート等のナトリウムの水酸化物やアルコラートを用いた場合、中和には酢酸が好ましく用いられ、塩として酢酸ナトリウムが生成される。

[0051] [(IV) 洗浄工程]

前記ケン化工程後のEVOHのスラリーを常法により固液分離し、固形分として得られるEVOHの粒子状物を洗浄することで、共重合反応停止工程で添加した共役ポリエンと、ケン化触媒を中和した場合に生成する塩の残存量を低減させたEVOHの粒子状物を得ることができる。

[0052] 前記洗浄に用いる溶媒としては、EVOHの溶解度が高くなく、かつ、共役ポリエンや酢酸ナトリウムの溶解度が高い溶媒、特に共役ポリエンの溶解度が高い溶媒が好ましい。

[0053] なかでも、メタノールは、EVOHがほとんど溶解せず、酢酸ナトリウムは15℃において、飽和メタノール溶液100g中に13.79g溶解させられるし、共役ポリエンの中でも好ましい構造を有するソルビン酸は、30℃において、20%溶解させられるので、好ましい。また、メタノールはソルビン酸、ソルビン酸エステルも溶解させることができるため好ましい。

[0054] 洗浄工程における浴比としては、生成したEVOH1質量部に対して、4～8質量部（浴比4～8）が好ましい。また、洗浄回数としては2～6回、洗浄温度としては20～70℃、洗浄時間としては0.5～3時間が好ましい。

[0055] [(V) 乾燥工程]

洗浄工程が終わったEVOHの粒子状物を常法により固液分離し、引き続いて乾燥工程に供することで、本EVOHの粒子状物（以下「EVOH粒子」と称する）を得ることができる。具体的には、円筒乾燥機を使用する熱風乾燥が好ましく、乾燥時のEVOH粒子の温度は80～120℃が好ましく、90～110℃が特に好ましい。当該温度が低すぎると、生産効率が低下する傾向がある。一方、当該温度が高すぎると、乾燥中に残存酢酸ナトリウム等により好ましくない反応が起き、熔融成形時に着色しやすくなる傾向がある。また、乾燥時間は2～10時間が好ましく、3～8時間がより好ましい。

[0056] 本EVOH粒子は、乾燥後の粒径として、JIS Z8801目開き2.36mmの篩を通過する粒子の割合が80質量%以上であり、目開き150μmの篩を通過する粒子の割合が20質量%以下であることが好ましい。目開き2.36mmの篩を通過する粒子の割合が80質量%未満であると、粒子を乾燥させるのに時間がかかりすぎる傾向があり、目開き150μmの篩を通過する粒子の割合が20質量%超であると、微粉が多すぎ、熔融させて成形する等の取り扱い時に吸引防止対策や静電気対策が新たに必要となる傾向がある。

[0057] 本EVOH粒子の粒径はEVOH中のエチレン構造単位の含有量、ケン化工程でのアルコールまたは含水アルコール中のエチレンービニルエステル系共重合体の濃度、ケン化の温度等により制御できる。また、本EVOHがEVOHの側鎖に一級水酸基を有する構造単位を有する共重合体の場合、側鎖に一級水酸基を有する構造単位の含有量によっても制御できる。

[0058] こうして得られる本EVOHは下記黄色度試験における黄色度が80以下であり、好ましくは70以下であり、特に好ましくは60以下である。

黄色度が80を超えると、熔融成形物の着色が著しくなる。

[0059] [黄色度試験]

エチレンービニルアルコール系共重合体粒子を空气中で170℃、5時間加熱した後JIS K7373に従って反射測定方法によって黄色度を求める

。

[0060] なお、黄色度の下限は、特に限定されないが、通常、10以上であり、好ましくは20以上であり、特に好ましくは、30以上である。黄色度を20未満とするためには、重合反応停止工程での共役ポリエン量、ケン化工程での溶液中の残存ビニルエステル系モノマーの量、乾燥後のEVOHに残存する酢酸ナトリウムの量等を厳しく制御しなければならず、経済的でない傾向がある。また、反応機構は不明であるが、熔融成形して用いるとき、粘度の経時変化が大きくなり、制御が難しくなる傾向がある。

[0061] 本EVOHにおけるエチレン構造単位の含有量は1～16.5mol%であり、好ましくは3～15mol%であり、さらに好ましくは5～11mol%であり、特に好ましくは6～10mol%である。エチレン構造単位の含有量が少なすぎると、EVOHの融点が高くなり、熔融成形が難しくなる。また、エチレン構造単位の含有量が多すぎると、ガスバリア性が低下する。

前記エチレン構造単位の含有量は、共重合時のエチレン圧力を調整することで制御することができる。

[0062] 本EVOHのケン化度は、通常90mol%以上であり、好ましくは95mol%以上、特に好ましくは99mol%以上である。ケン化度が低すぎると、たとえば、熔融成形品のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性が低下する傾向がある。

[0063] また、本EVOHを熔融させて成形物を得るときの粘度の指標であるメルトフローレート(MFR)〔210℃、荷重2160g〕は、通常0.1～100g/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が大きすぎる場合には、熔融成形時に成形の厚みの制御が難しくなる傾向があり、小さすぎる場合には熔融成形時に成形機に高い負荷が掛かる傾向がある。

かかるMFRは、EVOHの重合度の指標となるものであり、共重合成分を共重合させる際の重合触媒の量や、溶媒の量によって調整することができ

る。

[0064] 本EVOHに含まれる酢酸ナトリウムの量は、EVOHに対して0.001質量%以上0.15質量%以下が好ましく、0.005質量%以上0.12質量%以下が特に好ましく、0.01質量%以上0.10質量%以下がさらに好ましい。酢酸ナトリウムの量が多すぎると、反応機構は不明であるが、溶融させてペレットを作製するときや、成形物を得るときに、着色の原因である $-\text{CO}-\text{(CH=CH)}_n-$ 構造を有する着色原因物質が形成されやすくなる傾向がある。また、酢酸ナトリウムの量が少なすぎると、これも反応機構は不明であるが、溶融成形して用いるとき、粘度の経時変化が大きい傾向があり、制御が難しくなる傾向がある。なお、前記酢酸ナトリウムの量は、JIS K6726ポリビニルアルコール試験方法のうち、酢酸ナトリウムに関する試験方法の溶解滴定法に従って測定される値である。水に完全には溶解しない場合、同JISの注に従って、水とメタノールを3:1（体積比）に混合した液を用いれば、本EVOHを溶解させ、酢酸ナトリウムを検出できる。また、重合反応中の連鎖移動により生じた分岐構造がケン化により切断され、分子鎖末端に生じたカルボン酸ナトリウムも同時に検出される。

[0065] 本EVOHに残存する共役ポリエンの量は、0.1ppm以上、10ppm以下が好ましく、0.15ppm以上5ppm以下が特に好ましい。

共役ポリエンの量が0.1ppm未満であると、本EVOHに予期せずラジカルが発生したときにそれを消費して劣化を防ぐ効果が少なくなるし、0.1ppm未満にするためには、EVOHを過剰に洗浄しなければならず経済的に不利となる傾向がある。また、共役ポリエンの量が10ppmを超える場合、EVOHを溶融させたとき、 $-\text{CO}-\text{(CH=CH)}_n-$ 構造を有する着色原因物質が増える傾向がある。

[0066] 本EVOHは側鎖に一級水酸基構造を有する方が、加熱後の着色抑制には好ましい傾向がある。また、本EVOHの側鎖に一級水酸基を有する構造単位を有するとき、その側鎖に一級水酸基を有する構造の含有量は、2.5m

0.1%以上、好ましくは2.5~10mol%、特に好ましくは3~6mol%である。側鎖に一級水酸基を有する構造の含有量が少なすぎると、EVOHの融点が高くなり、溶融成形が難しくなる傾向がある。また、側鎖に一級水酸基を有する構造単位の含有量が多すぎると、生産コストが大きくなり経済的に不利となる傾向がある。

[0067] 前記側鎖に一級水酸基を有する構造単位の含有量は、共重合モノマーとして用いる、側鎖に一級水酸基を有するモノマーまたは上記水酸基をエステル等で保護したモノマーの仕込み量によって制御することができる。

[0068] 前記の特徴を有する本EVOHを得るためには、例えば、

(i) EVOHに残存する酢酸ナトリウムの量を0.15質量%以下とする方法

(ii) EVOHに残存する共役ポリエンの量を0.1ppm以上10ppm以下とする方法

(iii) 共役ポリエンとしてソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩からなる群から選択される少なくとも一つを用いる方法

(iv) 前記(II)共重合反応停止工程において、共役ポリエンを、ビニルエステル系モノマーの仕込み量100質量部に対して0.001~0.125質量部添加する方法

(v) 前記(II)共重合反応停止工程において、未反応ビニルエステル系モノマーの量を200ppm以下としてから(III)ケン化工程を行う方法等が挙げられる。

これら(i)~(v)の方法を単独でもしくは組み合わせることにより、本EVOHを得ることができる。

[0069] また、本EVOHは、他の成分を配合して樹脂組成物とすることができる。前記他の成分として、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、樹脂組成物の通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下）において、例えば、EVOH以外の他の熱可塑性樹脂、可塑剤、滑剤、安定材、界面活性剤、色剤、紫外線

吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0070] 本EVOHは、食品包材等のガスバリア材として用いることが好適である。本EVOHをガスバリア材とする方法としては、特に制限されない。例えば、(1)本EVOHを溶解させた溶液を基材樹脂のフィルムに塗工、乾燥してEVOHからなる層を形成してガスバリア材とする方法、(2)本EVOHを溶融成形してガスバリア材とする方法等が挙げられる。

[0071] 上記(1)の方法において、本EVOHを溶解させる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等の炭素数1~5の低級アルコールが挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いてもよい。なかでも、水と2-プロパノールの混合溶媒が好ましい。

また、本EVOHを溶解させた溶液中の固形分濃度は、通常0.5~30質量%、好ましくは5~20質量%である。

[0072] 前記本EVOHを溶解させた溶液を塗工する方法としては、例えば、バーコーター、ロールコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング、スクリーン印刷等公知の方法が挙げられる。なかでもバーコーターが好ましい。

[0073] 塗工後、例えば、60~105℃、0.5~10分間加熱処理等により乾燥させることにより、本EVOHから形成されたガスバリア材を得ることができる。

[0074] また、上記(2)の方法における溶融成形方法としては、例えば、押出成形、射出成形、インフレーション成形、プレス成形、ブロー成形等が挙げられる。

[0075] このようにして本EVOHから形成された層を有するガスバリア材が得られる。上記ガスバリア材は、単層構造のガスバリア材としてもよいし、多層構造のガスバリア材としてもよいが、多層構造とすることが好ましい。上記多層構造のバリア材は、本EVOHからなる層を少なくとも一層有すること

が好ましい。また、上記多層構造のガスバリア材は、本EVOHから形成された層を積層してもよいし、他の基材樹脂と積層させてもよい。

[0076] 前記基材樹脂としては、例えば、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、エチレン-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、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）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方に有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、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、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いてもよい。また、これらの基材樹脂は、コロナ処理等の表面処理を行ってもよい。

[0077] 本EVOHから形成された層の厚みは、通常1～200 μm 、好ましくは1～100 μm 、特に好ましくは1～50 μm である。なお、上記ガスバリア材が多層構造である場合は、ガスバリア材に含まれる全ての本EVOHから形成された層の厚みを合計したものである。

[0078] また、本EVOHから形成された層の酸素透過度は、 $5\text{cc}\cdot 3\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{cc}\cdot 3\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}$

・ a t m 以下であることがより好ましく、 $0.1 \text{ cc} \cdot 3 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$
・ a t m 以下であることが特に好ましい。なお、上記酸素透過度は、 23°C 、 $0\% \text{ RH}$ の環境下で測定したものであり、酸素透過度の下限は、通常 $0.003 \text{ cc} \cdot 3 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ である。また、上記酸素透過度は、酸素透過率測定装置により求めることができる。

実施例

[0079] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り質量基準を意味する。

[0080] 実施例における黄色度、酢酸ナトリウムの量、共役ポリエンの量、未反応ビニルエステル系モノマーの量の測定方法を下記に示す。

[0081] [黄色度]

EVOH粒子10gをアルミ皿に広げ、空气中 170°C のオーブンで5時間加熱した。取り出した粒子を室温まで冷却した後、日本電色工業社製、Spectrophotometer SE6000を用い、JIS K7373に従って、反射測定方法によって粒子の黄色度を求めた。

[0082] [酢酸ナトリウムの量]

EVOHに残存する酢酸ナトリウムの量は、JIS K6726の溶解滴定法により求めた。

[0083] [共役ポリエンの量]

EVOHに残存する共役ポリエンがソルビン酸の場合、以下のようにして求めた。

サンプルを凍結粉碎してから、200mgを精秤した。これをごく微量のメタノールで湿らせてから、水5mLを添加、加温、溶解させた。さらにメタノールを添加して10mLとした。この溶液の液体クロマトグラフィーからソルビン酸量を定量した。

[0084] [未反応ビニルエステル系モノマーの量]

未反応ビニルエステル系モノマーの量は、ビニルエステル系モノマーが酢

酸ビニルの場合、重合反応終了後の溶液をガスクロマトグラフィーにより、残存酢酸ビニル量を定量した。

[GC測定条件]

・GCシステム: Agilent Technologies 7890B [Agilent Technologies社製]

・検出器: FID

・カラム: Agilent Technologies CATALOG125-7032 (30m×0.530mm)

・カラム温度: 60℃

[0085] <実施例1>

[エチレンービニルエステル系共重合体の合成]

温度制御のできるオートクレーブに酢酸ビニル460部、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン36部、メタノール132部を仕込み、系内を窒素ガスで一旦置換した後、ついでエチレンで置換して、攪拌しながら、67℃まで昇温した。昇温後、エチレンをその分圧が1.35MPaとなるように圧入し、攪拌しながら、内温を67℃で4時間保ちつつ、開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカノエート0.129部をメタノール0.2%溶液としたものを4時間かけて添加し、添加終了後も67℃で3時間攪拌を続けることにより、共重合反応を行った。その後、共重合反応停止工程として、ソルビン酸0.096部（仕込みの酢酸ビニルモノマー100部に対して0.021部）をメタノール100部に溶解させた溶液を投入、室温（23℃）まで冷却した。さらに未反応のビニルエステル系モノマーを減少させる目的で、75℃加熱による揮発分追い出しとメタノール添加を繰り返すことにより、エチレンー酢酸ビニル-3,4-ジアセトキシブテン共重合体のメタノール溶液を得た。このとき、溶液中に残存する未反応の酢酸ビニルモノマーの量は10ppmであった。

[0086] [EVOHの製造とその性状]

上記溶液をメタノールで希釈して濃度10%に調整して攪拌機と冷却管を

有するフラスコにて攪拌しつつ、溶液温度を45℃に保ちながら、水酸化ナトリウムの8.7%メタノール溶液を、水酸化ナトリウムが共重合体の酢酸ビニル単位に対して10mmol当量となる量を加えて、一次ケン化を行った。約30分後にケン化物が析出し、引き続き攪拌を続けると、ついには粒子状物を含むスラリーになった。さらにケン化を進めるために、二次ケン化として、生成したスラリーを一旦濾別した後、再度、ケン化物の20倍量のメタノールに分散させ、攪拌機と冷却管を有するフラスコにて攪拌しつつ、水酸化ナトリウムの8.7%メタノール溶液を、水酸化ナトリウムが共重合体中の一次ケン化前の酢酸ビニル単位に対して50mmol当量となる量を加えて、50℃で3時間反応させた。反応後、酢酸で中和し、スラリーを再度濾別して、ウェットケーキを得、該ウェットケーキをその5倍の質量のメタノールで3回洗浄して濾別した後、100℃熱風乾燥器中で8時間乾燥させてEVOH粒子を得た。得られた共重合体は、側鎖に一級水酸基を有する構造として、1,2-ブタンジオール構造を有していた。

得られたEVOH粒子のケン化度は、残存ビニルエステル単位の加水分解に関するアルカリ消費量で分析したところ、99.9mol%であった。また、NMR測定によるエチレン構造単位の含有量は11.4mol%であり、1,2-ブタンジオール構造単位の含有量は3.2mol%であった。

また、残存する酢酸ナトリウムの量は0.109質量%、共役ポリエンの量は0.3ppmであった。

得られたEVOH粒子はJIS Z8801目開き2.36mmの篩を通過する割合が86質量%、目開き150μmの篩を通過する割合が17質量%であった。

このEVOH粒子を空気中で170℃、5時間加熱した後、JIS K7373に従って反射測定方法によって求めた黄色度は43.9であった。

実施例1のEVOHの共重合成分等を後記の表1に、EVOHの評価結果等を後記の表2にそれぞれ示す。

[0087] <実施例2、3、9、10、比較例1、2、4、5、6>

実施例 1 における、仕込みの酢酸ビニル量、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテン量、メタノール量、エチレン分圧、t-ブチルパーオキシネオデカノエート量、共重合反応停止工程で添加した共役ポリエンの種類と量を後記の表 1 のとおりに変更して重合を行い、ケン化工程前の未反応ビニルエステル系モノマーを後記の表 1 のとおりとしてから一次ケン化を行った。二次ケン化の有無、二次ケン化時に使用したアルカリ当量、ケン化後得られたウェットケーキの洗浄方法を表 1 のとおりに変更して行ったほかは実施例 1 と同様にして、EVOH 粒子を得た。

[0088] <実施例 4～8、比較例 3>

実施例 1 における仕込みの酢酸ビニル量、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテン量、メタノール量、エチレン分圧を表 1 のとおりに変更し、開始剤を 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルのメタノール溶液に変更すると共に、その開始剤溶液を重合開始時に全量添加して、添加後 67℃で 4 時間共重合反応を行った。共重合反応停止工程で添加した共役ポリエンの種類と量、一次ケン化工程前の未反応ビニルエステル系モノマーの量、二次ケン化の有無、二次ケン化時に使用したアルカリ当量、ケン化後得られたウェットケーキの洗浄方法を表 1 のとおりに変更して行ったほかは、実施例 1 と同様にして EVOH 粒子を得た。

得られた EVOH 粒子について、エチレン構造単位の含有量、1, 2-ブタンジオール構造の含有量、1, 3-プロパンジオール構造の含有量、ケン化度、酢酸ナトリウムの量、共役ポリエンの量、目開き 2.36 mm、同 150 μm の篩を通過する粒子の割合、黄色度は後記の表 2 のとおりであった。

[0089]

[表1]

	重合時仕込み量						重合反応停止工程で添 加したポリエン		ケン化工程			洗浄工程
	側鎖一級水酸基をエステル で保護したモノマー			メタノール (部)	エチレン 分圧 (MPa)	開始剤		化合物	添加量 (部) ※3	一次ケン化 反応前の残 存ピコリス テルモノマー 量 (ppm)	二次ケン 化の有無	二次ケン で使 用した アルカリ量 (当量) ※4
	酢酸ビニル (部)	3,4-ジアセ トキシ-1-ブ テン (部)	2-メチレン- 1,3-プロパン ジオールジアセ テート (部)			2,2'-アゾビ スイソプロパ ニトリル (部) ※1	ト-ブチルパー オキシネオデ カノエート (部) ※2					
実施例 1	460	36	0	132	1.35	0	0.129	ソルビン酸	0.021	10	あり	50mmol
実施例 2	460	31	0	196	0.85	0	0.064	ソルビン酸	0.021	40	あり	50mmol
実施例 3	460	44	0	179	1.25	0	0.103	ソルビン酸	0.021	50	あり	50mmol
実施例 4	460	0	18	75	1	0.082	0	ソルビン酸	0.082	50	あり	50mmol
実施例 5	460	0	0	75	0.5	0.082	0	ソルビン酸	0.082	50	あり	50mmol
実施例 6	460	48	0	75	1	0.082	0	ソルビン酸	0.082	50	あり	50mmol
実施例 7	460	48	0	75	0.3	0.082	0	ソルビン酸	0.082	50	あり	50mmol
実施例 8	460	48	0	75	2	0.082	0	ソルビン酸	0.082	50	あり	50mmol
比較例 1	460	31	0	196	0.85	0	0.064	ソルビン酸	0.14	100	あり	50mmol
比較例 2	460	31	0	196	0.85	0	0.064	ソルビン酸	0.021	40	あり	50mmol
比較例 3	460	0	0	75	1	0.082	0	ソルビン酸	0.082	1000	あり	50mmol
比較例 4	460	31	0	196	0.85	0	0.064	ソルビン酸	1.4	100	あり	50mmol
比較例 5	460	36	0	132	1.35	0	0.129	ソルビン酸	0.021	10	あり	50mmol
比較例 6	460	31	0	196	0.85	0	0.064	ソルビン酸	0.021	40	あり	50mmol

※1：開始剤のメタノール溶液を重合開始時に全量添加
※2：開始剤のメタノール溶液を重合開始から4時間かけて添加、添加終了後も反応を3時間継続
※3：対重合時仕込みの酢酸ビニル 100部 に対しての添加量
※4：共重合体中の1次ケン化前の酢酸ビニル単位に対する当量
※5：A：ケン化後ウエットケーキを5倍質量のメタノールで3回洗浄
B：ケン化後ウエットケーキを5倍質量のメタノールで2回洗浄
C：ケン化後ウエットケーキをメタノールで1日間ソックスレー抽出

[表2]

	エチレン構造単位 (mol%)	1,2-ブタンジオール構造の含有量 (mol%)	1,3-プロパンジオール構造の含有量 (mol%)	ケン化度 (mol%)	酢酸ナトリウム量 (質量%)	共役ポリエノン含有量 (ppm)	割合 1 ※ 1 (質量%)	割合 2 ※ 2 (質量%)	黄色度
実施例 1	11.4	3.2	0	99.9	0.109	0.3	86	17	43.9
実施例 2	7.7	3.1	0	99.9	0.056	0.7	92	18	43.1
実施例 3	10.6	4	0	99.9	0.04	0.4	85	14	45.1
実施例 4	7.6	0	3.9	99.8	0.06	0.5	94	18	31.6
実施例 5	3.8	0	0	99.9	0.1	0.5	90	14	56.5
実施例 6	7.7	4.7	0	99.9	0.097	0.6	91	17	44.2
実施例 7	2	5.3	0	99.9	0.086	0.6	90	15	40
実施例 8	15.5	3.9	0	99.8	0.085	0.9	88	17	76.7
比較例 1	7.7	3.1	0	99.9	0.1	0.5	92	17	86.1
比較例 2	7.7	3.1	0	99.9	0.173	0.9	89	15	101.6
比較例 3	6.6	0	0	99.9	0.1	0.15	90	15	93
比較例 4	7.7	3.1	0	99.9	0.1	16	88	14	88
比較例 5	11.4	3.2	0	99.9	0.152	0.8	86	17	127
比較例 6	7.7	3.1	0	99.9	0.01	0.1 未満	93	13	91.2

※ 1 : 目開き2.36mmの篩を通過する粒子の割合

※ 2 : 目開き150μmの篩を通過する粒子の割合

[0091] 上記表 1、表 2 の実施例 1 ～ 10 から、エチレン構造単位を特定の範囲と

なるようにして共重合し、共重合反応停止工程で共役ポリエンを特定量添加し、ケン化工程で未反応ビニルエステル系モノマーを特定量以下としてからケン化し、さらに、洗浄により粒子中の含有酢酸ナトリウム量、共役ポリエン量を特定の範囲としたEVOH粒子は、空气中170℃、5時間加熱した後の黄色度を低減できることがわかった。

このようなEVOH粒子から溶融成形により得られた成形物は、着色が低減されることから、高い透明性が要求される種々の用途への適用が期待される。

[0092] 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

[0093] 本EVOH粒子は、溶融成形物とした際の着色を低減することができるため、高い透明性とガスバリア性が求められる食品包材として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] エチレン構造単位の含有量が1～16.5mol%であるエチレンービニルアルコール系共重合体であって、前記エチレンービニルアルコール系共重合体下記黄色度試験における黄色度が80以下である、エチレンービニルアルコール系共重合体。
- [黄色度試験]
- エチレンービニルアルコール系共重合体粒子を空气中で170℃、5時間加熱した後JIS K 7373に従って反射測定方法によって黄色度を求める。
- [請求項2] JIS K 6726に従って測定される酢酸ナトリウムの含有量が、0.15質量%以下である請求項1記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。
- [請求項3] さらに、共役ポリエンを0.1ppm以上10ppm以下含有する請求項1または2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。
- [請求項4] 前記共役ポリエンがソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩からなる群から選択される少なくとも一つである請求項3記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。
- [請求項5] 前記エチレンービニルアルコール系共重合体が側鎖に一級水酸基を含有する構造単位を有するエチレンービニルアルコール系共重合体を含む請求項1～4のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。
- [請求項6] 請求項3～5のいずれか一項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法であって、エチレンとビニルエステル系モノマーを含む共重合成分の溶液を共重合反応させ、共重合反応終了時に共役ポリエンを、ビニルエステル系モノマーの仕込み量100質量部に対して0.001～0.125質量部添加し、その後にケン化するエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。
- [請求項7] 共重合反応終了後の溶液中の未反応ビニルエステル系モノマーの量

を200ppm以下としてからケン化を行う請求項6記載のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。

[請求項8] 前記共重合成分として、さらに側鎖に一級水酸基を有するモノマーおよび／または側鎖の一級水酸基をエステルで保護したモノマーを含む請求項6または7記載のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。