

明 細 書

発明の名称：多層構造体

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を含有する層を有する、酸素ガスバリア性に優れた多層構造体、その製造方法、及びそれを備える包装材料に関する。

背景技術

[0002] 酸素ガスバリア性に優れた多層構造体は包装材料等として用いられている。アルミニウム箔は、完璧な酸素ガスバリア性を有するため、このような多層構造体の中間層として使用されている。しかしながら、アルミニウム箔を含む多層構造体を焼却すると残渣が生じるうえに、当該多層構造体を包装材料として用いた場合、内容物が見えないうえに、内容物を金属探知機で検査することもできないという問題があった。

[0003] ポリ塩化ビニリデン（以下「P V D C」と略記することがある）は吸湿しにくく、高湿下でも良好な酸素ガスバリア性を有するため、ポリ塩化ビニリデンを種々の基材にコーティングしてなる多層構造体が包装材料等として用いられている。前記基材としては、二軸延伸ポリプロピレン（以下「O P P」と略記することがある）、二軸延伸ナイロン（以下「O N」と略記することがある）、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（以下「O P E T」と略記することがある）、セロファンなどのフィルムが使用されている。しかしながら、P V D Cを含む多層構造体の廃棄物を焼却すると塩化水素ガスが生じるという問題があった。

[0004] また、完全けん化の未変性ポリビニルアルコール（以下、「ポリビニルアルコール」を「P V A」と略記することがある）も酸素ガスバリア性に優れていることが知られている。しかしながら、当該未変性P V Aは、吸湿し易く高湿度下で酸素ガスバリア性が低下する傾向がある。また、当該未変性P V Aは、基材に用いられるO P PやO P E Tとの接着性が低いという問題が

あった。吸湿を抑制する方法として、PVAフィルムの両面にPVCをコーティングする方法や、エチレン単位を20モル%以上含有するエチレンービニルアルコール共重合体を用いる方法が提案されている。しかしながら、PVCを含む多層構造体を焼却すると塩素ガスが発生するという問題があった。また、エチレン単位を20モル%以上含有するエチレンービニルアルコール共重合体を基材に塗布した場合、得られる多層構造体の塗膜の均一性が不十分となる場合があった。

- [0005] 特許文献1には、炭素数4以下の α -オレフィン単位を3～19モル%含有するPVAを含むフィルムが記載されている。そして、当該フィルムは耐水性に優れており、高湿度下においても優れた酸素ガスバリア性を有すると記載されている。しかしながら、当該フィルムは、酸素ガスバリア性がなお不十分である場合があった。前記PVAの水溶液からなるコーティング剤は、粘度安定性に劣る為、調製してから長期間経過したコーティング剤を基材に均一に塗工することが難しく、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性が不十分となる場合があった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：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

- [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、製造に用いられる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の粘度安定性が長期間の保存後であっても良好であり、なおかつ酸素ガスバリア性に優れた多層構造体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [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

%であり、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含有する層（A）、並びにポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂を含有する層（B）を有する多層構造体によって解決される。

- [0009] このとき、層（A）の厚みが0.1～20 μm であることが好ましい。
- [0010] 層（A）がさらに共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物を、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質量部含有することが好ましい。
- [0011] 上記課題は、前記エチレンービニルアルコール共重合体の水溶液を調製してコーティング剤を得る工程、並びに該コーティング剤を、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂からなる基材の表面に塗工する工程を有する、多層構造体の製造方法を提供することによっても解決される。このとき、前記コーティング剤を調製してから1～30日経過後に、該コーティング剤を前記基材の表面に塗工することが好ましい。
- [0012] 前記多層構造体を備える包装材料が本発明の好適な実施態様である。

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を含有する層を含む多層構造体は酸素ガスバリア性に優れる。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は長期間の保存後であっても粘度安定性に優れる。したがって、当該水溶液を調製してから長期間経過後に使用する場合でも、基材に均一に塗布されるため、酸素ガスバリア性に優れた多層構造体が得られる。

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。

発明を実施するための形態

[0015] [層 (A)]

本発明の多層構造体を構成する層 (A) は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を含有する。

[0016] (エチレンービニルアルコール共重合体)

層 (A) に含有される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。

[0017] (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、本発明において用いる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このような範囲であることにより、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性が向上する。エチレン単位の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、エチレン単位のブロックキャラクターが0.90未満の場合、疎水性が高くなりすぎ、そのようなエチレンービニルアルコール共重合体の水溶液を、調製してから長期間経過後に使用する場合、当該水溶液を基材に均一に塗布することが困難になるため、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性が低下する。エチレン単位のブロックキャラクターが0.99を超えると、親水性が高くなるため、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性が低下する。したがって、ブロックキャラクターが適当な範囲にあることが重要である。

[0018] なお、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と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。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-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-ビニルアルコール共重合体を $\text{DMSO}-d_6$ 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。

[0019] 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。

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

[0020] 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-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上述した効果が得られることを見出した。以下、本発明に用いられるエチレン-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。

[0021] (ビニルエステル)

本発明に用いられるエチレン-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-ビニルエステル共重合体を得た後に、当該エチレン-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、ピ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。

[0022] (エチレン単位の含有率)

本発明に用いられる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、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性が不十分となる。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。

[0023] 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。

[0024] (けん化度)

本発明に用いられる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、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性が不十分となる。けん化度は、好適には85

モル%以上であり、より好適には90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。けん化度は、好適には99.5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。

[0025] (粘度平均重合度)

本発明に用いられる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、多層構造体の製造が困難となる。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の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、本発明に用いられる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。

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

[0026] (他の単量体単位)

本発明に用いられる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。

[0027] (エチレンービニルアルコール共重合体の製造方法)

本発明に用いられる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 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。

[0028] 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。

[0029] (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。

[0030] 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。

[0031] 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。

- [0032] 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。
- [0033] 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。
- [0034] 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。
- [0035] 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好ましい。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)、サンメラー翼(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 MR 2 0 3、スーパーミックス MR 2 0 5)、ベンドリーフ翼(八光産業株式会社)等が挙げられる。

- [0036] 重合時における重合槽内のエチレン圧力は0.01~0.9 MPaが好ましく、0.05~0.8 MPaがより好ましく、0.1~0.7 MPa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。
- [0037] 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。
- [0038] 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0.5~10 kW/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0.5 kW/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1 kW/m³以上であり、さらに好適には1.5 kW/m³以上である。一方、攪拌動力が10 kW/m³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/m³以下であり、さらに好適には5 kW/m³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。
- [0039] 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)

[0040] 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 ~ 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。

[0041] 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 ~ 5 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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、 $0.4 \sim 0.9$ である。重合槽の容量は特に限定されないが、通常、 $1 \sim 200 \text{ k l}$ である。

[0045] 攪拌翼の回転数 n 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、 $0.5 \sim 1.35 \text{ rps}$ 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。

[0046] 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、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性が十分とはいえなかった。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、得られる多層構造体の酸素ガスバリア性を向上させることに成功した。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] (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。

[0058] 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。

[0059] (共役二重結合を有する化合物)

酸素ガスバリア性の観点から、層(A)が、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からなるものであることが好ましい。酸素ガスバリア性が向上するメカニズムは定かではないが、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適度に相互作用することに起因すると推定される。

[0060] 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。酸素ガスバリア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。

[0061] 脂肪族二重結合同士の共役二重結合を有する化合物は、炭素ー炭素二重結合と炭素ー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、炭素ー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個の炭素ー炭素二重結合、1個の炭素ー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個の炭素ー炭素二重結合、2個の炭素ー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ー炭素二重結合と炭素ー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、酸素ガスバリア

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。

[0062] 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。酸素ガスバリア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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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、該水溶液を混合する方法、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。

[0066] 前記エチレンービニルアルコール共重合体組成物中の前記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量は、好適には 50 質量%以上であり、より好適には 80 質量%以上であり、さらに好適には 95 質量%以上である。また、前記エチレンービニルアルコール共重合体組成物において、全ポリマー成分に対する、前記エチレンービニルアルコール共重合体の質量比（エチレンービニルアルコール共重合体／全ポリマー成分）が 0.9 以上であることが好ましく、前記エチレンービニルアルコール共重合体組成物に含まれるポリマー成分が、実質的に前記エチレンービニルアルコール共重合体のみであることがより好ましい。

[0067] [層 (B)]

層 (B) は、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂を含有する。層 (B) の厚

み（延伸する場合には最終的な厚み）は、5～100 μm が好ましい。

[0068] ポリオレフィン樹脂としては、例えばポリエチレン〔高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）等〕、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。中でも、ポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。

[0069] ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略記することがある）、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート等が挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

[0070] ポリアミド樹脂としては、例えばポリカプロアミド（ナイロン－6）、ポリウンデカンアミド（ナイロン－11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン－12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン－6，6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン－6，12）等の単独重合体；カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン－6／12）、カプロラクタム／アミノウンデカン酸重合体（ナイロン－6／11）、カプロラクタム／ ω －アミノノナン酸重合体（ナイロン－6，9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン－6／6，6）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン－6／6，6／6，12）、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとの重合体、及びヘキサメチレンジアミンとm，p－フタル酸との重合体である芳香族系ナイロン等の共重合体が挙げられる。中でも、ポリカプロアミド（ナイロン－6）及びポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン－6，6）が好ましい。

[0071] （多層構造体）

本発明の多層構造体は層（A）及び層（B）を有するものである。前記多層構造体の酸素透過量は、好適には150cc/m²・day・atm以下で

あり、より好適には $100 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、さらに好適には $50 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。本発明において、多層構造体の酸素透過量は、実施例に記載された方法により求められる。

- [0072] 本発明の多層構造体中の各層は、ガスバリア性の向上、強度向上や取扱い性改善を目的に、無機層状化合物を含有してもよい。無機層状化合物としては、例えば、雲母類、タルク、モンモリロナイト、カオリナイト、バーミキュライトなどが挙げられ、これらは天然に産出されるものであってもよいし、合成されるものであってもよい。
- [0073] 本発明の多層構造体中の各層は、耐水性を向上させる目的で架橋剤を含有してもよい。架橋剤としては、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アルデヒド化合物、チタン系化合物、シリカ化合物、アルミ化合物、ジルコニウム化合物、硼素化合物などが挙げられる。中でも、コロイダルシリカ、アルキルシリケートなどのシリカ化合物が好ましい。
- [0074] 本発明の多層構造体の製造方法は特に限定されないが、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を調製してコーティング剤を得る工程、並びに該コーティング剤を、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂からなる基材の表面に塗工する工程を有する方法が好ましい。
- [0075] 前記基材としては、ポリオレフィン樹脂からなるフィルム、ポリエステル樹脂からなるフィルム、ポリアミド樹脂からなるフィルムが挙げられる。当該基材が層（B）を形成することになる。
- [0076] 前記水溶液中の前記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量は特に制限はないが、5～50質量%が好ましい。濃度が5質量%未満では乾燥負荷が大きくなり、50質量%を越える場合は水溶液粘度が高くなり塗工性が低下する。前記水溶液からなるコーティング剤を前記基材表面に塗工した後、乾燥することにより、層（A）を形成させる。このときの蒸発速度は、好適には $2 \sim 2000 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{min}$ であり、より好適には $50 \sim 500 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{min}$ である。

[0077] また、本発明の製造方法において、前記コーティング剤を調製してから、30日以内に前記基材の表面に塗工することが好ましく、20日以内がより好ましく、10日以内がさらに好ましく、7日以内が特に好ましい。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は長期間の保存後であっても粘度安定性に優れる。したがって、当該水溶液を調製してから長期間経過後に使用する場合でも、基材に当該水溶液が均一に塗布されるため、酸素ガスバリア性に優れた多層構造体を得られる。この観点から、前記コーティング剤を調製してから1日以上経過してから前記基材の表面に塗布することが好ましい。

[0078] 前記水溶液は、界面活性剤、レベリング剤等を含有してもよい。また、塗工性の観点から、前記水溶液がメタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級脂肪族アルコールを含有しても構わない。この場合、前記水溶液中の低級脂肪族アルコールの含有量は、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20質量部以下である。作業環境の点からは、前記水溶液に含まれる液体媒体が水のみであることが好ましい。また、前記水溶液が、防黴剤、防腐剤などを含有していてもよい。前記水溶液の塗工時の温度は、20～80℃が好ましい。塗工方法は、グラビアロールコーティング法、リバースグラビアコーティング法、リバースロールコーティング法、ワイヤーバーコーティング法が好適に用いられる。コーティング剤を塗工する前の基材や、得られた多層構造体に対して、延伸や熱処理を行ってもよい。その場合、作業性を考慮すると、前記基材を一段延伸した後、当該基材にコーティング剤を塗布してから、さらに二段延伸を行い、その二段延伸中または二段延伸後に熱処理をする方法が好ましい。

[0079] 前記熱処理は、空気中などで行われる。熱処理温度は前記基材の種類に応じて調整すればよく、通常、ポリオレフィンフィルムの場合には140℃～170℃であり、ポリエステルフィルムおよびポリアミドフィルムの場合には140℃～240℃である。層（A）の熱処理を行う場合、通常、層（B

）と同時に行われる。

[0080] 層（A）の厚み（延伸する場合には最終的な厚み）は、好適には0.1～20 μm であり、より好適には0.1～9 μm である。

[0081] 前記多層構造体における、層（B）に対する層（A）の厚み比（A/B）は、好適には0.9以下であり、より好適には0.5以下である。

[0082] 層（A）と層（B）との間に、接着性を向上させる目的で、接着性成分層を形成してもよい。接着成分としては、アンカーコート剤等が挙げられる。前記エチレンービニルアルコール共重合体の水溶液を塗工する前に、接着性成分を前記基材の表面に塗工する方法等により前記接着剤層を形成することができる。

[0083] 本発明の多層構造体において、層（A）の、層（B）と接していない面に、さらにヒートシール樹脂層が形成されていてもよい。ヒートシール樹脂層は、通常押し出しラミネート法あるいはドライラミネート法により形成される。ヒートシール樹脂としては、HDPE、LDPE、LLDPEなどのポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、アイオノマー樹脂などが使用できる。

[0084] [包装材料]

本発明の多層構造体を備える包装材料も、本願発明の好適な実施態様である。当該包装材料は、本発明の多層構造体を備えることで、酸素ガスバリア性に優れる。

[0085] 当該包装材料は、例えば食品；飲料物；農薬、医薬等の薬品；医療器材；機械部品、精密材料等の産業資材；衣料などを包装するために使用される。特に、当該包装材料は、酸素に対するバリア性が必要となる用途、及び包装材料の内部が各種の機能性ガスによって置換される用途に好ましく使用される。

[0086] 当該包装材料の形態として、例えば縦製袋充填シール袋、真空包装袋、スパウト付パウチ、ラミネートチューブ容器、容器用蓋材等が挙げられる。

実施例

[0087] 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。

[0088] 下記実施例及び比較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。

[0089] [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、J I S K 6 7 2 6 (1 9 9 4 年) に記載の方法により求めた。

[0090] [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。

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

[0091] 単位体積当たりの攪拌動力 P_v (kW/m³) 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 (m³) 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。

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

[0092] [酸素ガスバリア性]

実施例及び比較例で得た多層構造体を温度 20℃、85%RH の状態で 5 日間調湿してから、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製 MOCCON OX-TRAN 2/21）を用いて酸素透過量（ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）を測定した。

[0093] [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） $d: 1.1 \text{ m}$ 、翼（パドル）幅 $b: 1.5 \text{ m}$] を備えた略円柱状の重合槽 1 [容量: 7 kL、槽内径 $D: 1.8 \text{ m}$] 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、 $3 \text{ L}/\text{hr}$ 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: $777 \text{ L}/\text{hr}$ 、メタノール: $170 \text{ L}/\text{hr}$ ）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 $3.1 \text{ kW}/\text{m}^3$ 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。

[0094] 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。

[0095] （多層構造体の製造）

得られたエチレン-ビニルアルコール共重合体 100 質量部と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）0.004 質量部を水に添加して、エチレン-ビニルアルコール共重合体濃度 7 質量％の水溶液（コーティング剤）を調製したのち、20℃、60%RH 下で 1 時間静置した。アンカーコート剤（接着剤）を厚み 15 μm の層（B）延伸ポリエチレンテレフタレート（OPET）フィルム（基材）に塗工して、OPET フィルムの表面に接着剤層を形成した。グラビアコーターを用いて、接着剤層の表面に、上記で得られたコーティング剤を 40℃で塗工してから、120℃で乾燥して層（A）を形成した。アンカーコート剤の反応を促進するため、前記フィルムをさらに 160℃で 120 秒間の熱処理することにより、多層構造体を得た。層（A）の厚みは 2 μm であった。得られた多層構造体の酸素透過量 X を表 2 に示す。また、調製したコーティング剤を 5 日間静置した以外は上記と同様にして多層構造体を得た後、酸素透過量 Y を測定した。結果を表 2 に示す。

[0096] [実施例 2～6、及び 8～9、並びに比較例 2、3 及び 5]

（エチレン-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、撹拌動力 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、撹拌翼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、撹拌翼径（直径） d ：1 m、翼（パドル）幅 b ：2 m〕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。

[0097] （多層構造体の製造）

用いる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以下の化合物、基材の種類、熱処理温度等を変更したこと以外は実施例1と同様にして多層構造体を得た後、酸素透過量を測定した。結果を表2に示す。

[0098] 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、得られたエチレンービニルアルコール共重合体を用いてコーティング剤を調製してから5日後に作製した多層構造体は、酸素ガスバリア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多層構造体は、コーティング剤の静置時間に関わらず、酸素ガスバリア性が不十分であった。一方、けん化度が高すぎる場合（比較例5、けん化度が99.9モル％）には、調製後5日間静置したコーティング剤がゲル化しており多層構造体を作製できず、評価ができなかった。

[0099] [実施例7]

（エチレンー酢酸ビニル共重合体の製造）

撹拌翼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。

[0100] 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。

[0101] （多層構造体の製造）

用いるエチレン-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以下の化合物を変更したこと以外は実施例1と同様にして多層構造体を得て、20℃、85%RHにおける酸素透過量を測定した。結果

を表 2 に示す。

[0102] [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ことで、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。

[0103] (多層構造体の製造)

用いる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 以下の化合物を変更したこと以外は実施例 1 と同様にして多層構造体を得た後、酸素透過量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0104] 比較例 1 において、ワイドパドル翼ではなく 2 段傾斜パドル翼を用いた場合には、エチレン単位のブロックキャラクターが 0.85 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、得られたエチレンービニルアルコール共重合体を用いてコーティング剤を調製してから 5 日後に作製した多層構造体は、酸素ガスバリア性が不十分であった。

[0105] [比較例 4]

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ことで、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。

[0106] (多層構造体の製造)

エチレン単位の含有量(22モル%)が多すぎて、エチレンービニルアルコール共重合体が水に不溶であったため、多層構造体の製造及び評価ができなかった。

[0107]

[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	170	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	170	3	30	マックスブレンド翼	2.2	0.13	熱交換器	32	0.01	
実施例3	0.26	873	75	2	26	マックスブレンド翼	3.3	0.09	熱交換器	25	0.02	
実施例4	0.47	820	128	2.5	28	マックスブレンド翼	3	0.11	熱交換器	30	0.012	
実施例5	0.61	751	190	9	43	マックスブレンド翼	3	0.1	熱交換器	40	0.02	
実施例6	0.69	682	185	82.6	70	マックスブレンド翼	1.9	0.1	熱交換器	45	0.015	
実施例7	0.27	906	42	1.8	24	マックスブレンド翼	4	0.16	直接	25	0.022	
実施例8	0.61	751	190	9	43	マックスブレンド翼	3	0.1	熱交換器	40	0.02	
実施例9	0.61	751	190	9	43	マックスブレンド翼	3	0.1	熱交換器	40	0.02	
比較例1	0.61	751	190	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	190	9	43	マックスブレンド翼	0.8	0.02	熱交換器	40	0.02	
比較例3	0.1	745	2	202.7	78	マックスブレンド翼	6.9	0.21	熱交換器	45	0.008	
比較例4	1.77	735	174	41	50	アンカー翼	1.8	0.17	熱交換器	40	0.03	
比較例5	0.69	682	185	82.6	70	マックスブレンド翼	1.9	0.1	熱交換器	45	0.03	

[0108]

[表2]

	層(A)						層(B)	多層構造体			
	共役二重結合を有する化合物							熱処理温度 (°C)	酸素透過量X ⁽⁵⁾ (cc/m ² ・day・atm)	酸素透過量Y ⁽⁶⁾ (cc/m ² ・day・atm)	酸素透過量Y／ 酸素透過量X
	エチレン 単位 (モル%)	重合度	けん 化度 (モル%)	ブロック キヤラクター	種類 ⁽²⁾	含有量 ⁽³⁾ (質量部)					
実施例1	2	1700	98.5	0.95	DPMP	40×10 ⁻⁴	OPET	160	94	95	1.01
実施例2	2	1700	93	0.95	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPET	180	98	98	1.00
実施例3	2	2300	99.3	0.96	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPP	160	74	76	1.03
実施例4	4	1700	98.5	0.97	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPE	160	69	71	1.03
実施例5	6	1000	99.2	0.98	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPET	160	38	39	1.03
実施例6	10	400	98	0.98	SA	0.04×10 ⁻⁴	OPET	160	39	42	1.08
実施例7	2	2800	99.5	0.93	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPET	160	75	78	1.04
実施例8	6	1000	99.2	0.98	-	-	OPET	160	56	61	1.09
実施例9	6	1000	99.2	0.98	DPMP	110×10 ⁻⁴	OPET	160	45	49	1.09
比較例1	6	1000	99.2	0.85	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPET	160	74	161	2.18
比較例2	6	1000	99.2	0.88	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPET	160	7	146	20.86
比較例3	2	500	88	1.01	SA	1.8×10 ⁻⁴	OPET	180	254	264	1.04
比較例4 ⁽¹⁾	22	-	-	0.99	-	-	-	-	-	-	-
比較例5	10	400	99.9	0.98	SA	0.04×10 ⁻⁴	OPET	160	45	-	-

1) 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。

2) DPMP: 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、SA: ソルビン酸

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) OPET: 延伸PETフィルム、OPP: 延伸PPフィルム、OPE: 延伸PEフィルム

5) 得られたエチレンービニルアルコール共重合体水溶液を作成後、20°C、60%RHに1時間放置してから作製した積層体

6) 得られたエチレンービニルアルコール共重合体水溶液を作成後、20°C、60%RHに5日放置してから作製した積層体

[0109] 実施例において示されているように、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エチレンービニルアルコール共重合体を用いて得られた、本発明の多層構造体は、酸素ガスバリア性に優れていた。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は長期間の保存後も粘度安定性に優れる。したがって、当該水溶液を調製してから長期間経過後に使用する場合でも、基材に均一に塗布されるため、酸素ガスバリア性に優れた多層構造体が得られる。

符号の説明

- [0110]
- 1 重合槽
 - 2 熱交換器
 - 3～7 導管
 - 8 攪拌機
 - 9 反応液導出管
 - 10 ビニルエステル導入管
 - 11、12 冷媒管
 - 13 気体排出管
 - 21 マックスブレンド翼
 - 22 スーパーミックス MR203
 - 23 スーパーミックス MR205
 - 24 フルゾーン翼

請求の範囲

- [請求項1] 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%であり、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含有する層（A）、並びにポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂を含有する層（B）を有する多層構造体。
- [請求項2] 層（A）の厚みが0.1～20 μ mである、請求項1に記載の多層構造体。
- [請求項3] 層（A）がさらに共役二重結合を有する分子量1000以下の化合物を、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質量部含有する、請求項1又は2に記載の多層構造体。
- [請求項4] 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を調製してコーティング剤を得る工程、並びに該コーティング剤を、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂からなる基材の表面に塗工する工程を有する、請求項1～3のいずれかに記載の多層構造体の製造方法。
- [請求項5] 前記コーティング剤を調製してから1～30日経過後に、該コーティング剤を前記基材の表面に塗工する、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれかに記載の多層構造体を備える包装材料。