

明 細 書

発明の名称：

酢酸ビニル、酢酸ビニル重合体およびビニルアルコール重合体

技術分野

[0001] 本発明は、追跡可能な酢酸ビニル、該酢酸ビニルを単量体単位として含有する重合体およびそのけん化物に関する。

背景技術

[0002] 酢酸ビニルは、酢酸ビニル樹脂やビニルアルコール樹脂の原料として、さらにエチレン、スチレン、アクリレート、メタクリレートなどとの共重合用モノマーとして用いられる。また得られる樹脂や共重合体は塗料、接着剤、繊維加工剤などの広い分野に用いられている重要な工業材料である。

[0003] 中でも酢酸ビニルを重合し、得られた重合体をけん化することで得られるビニルアルコール重合体（以下、PVOHと記すことがある）は、数少ない結晶性の水溶性高分子であり、その優れた水溶性や皮膜特性（強度、耐油性、造膜性、酸素ガスバリア性など）を利用して、乳化剤、懸濁剤、界面活性剤、各種バインダー、接着剤、繊維加工剤、紙加工剤、フィルム、繊維、布帛などに広く利用されている。

[0004] また、酢酸ビニルとエチレンを共重合し、得られた共重合体をけん化することで得られるエチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと記すことがある）は、透明性、酸素などの各種ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、非帯電性、機械強度などに優れており、かかる特性を活かして、食品包装容器、医薬品包装容器、工業薬品包装容器、農業包装容器などの各種包装容器をはじめとして、広く用いられている。このような成形品を製造する際には、エチレンービニルアルコール共重合体を溶融成形した後で、二次加工する場合が多い。例えば、機械的強度の向上を目指して延伸したり、容器形状にするためにエチレンービニルアルコール共重合体層を含む多層シートを熱成形したりすることが広く行われている。

[0005] このようにビニルアルコール重合体やエチレンービニルアルコール共重合体は幅広い用途で使用されており、高品質の製品を市場へ供給することはサプライヤーの責務である。また、ブランディングのために自社製品と他社製品を識別する方法が求められている。

[0006] 例えば、市販の包装容器のガスバリア層に用いられているエチレンービニルアルコール共重合体は、熱成形により包装容器に成形されるが、熱成形時に受ける熱履歴によりエチレンービニルアルコール共重合体は溶媒に不溶なゲルを形成することがある。そのため、包装容器を回収し、使用されているエチレンービニルアルコール共重合体を溶媒で抽出して、その分子量を測定しようとしても、分子量を正確に測定することが困難な場合が多い。そのため、成形体を分析しただけでは自社のエチレンービニルアルコール共重合体であるか否かを判別することができない。

[0007] したがって、製造された酢酸ビニルおよびそれから得られる重合体や共重合体ならびにそれらのけん化物が、多くの流通経路を経て、塗料、接着剤、繊維加工剤、紙加工剤、フィルム、繊維、布帛、食品包装容器、医薬品包装容器、工業薬品包装容器、農薬包装容器などに使用され、さらに廃棄された場合、かかる樹脂やその使用後の包装容器がどの工場、どの製造ラインから製造されたかの判別が困難である。また、使用時あるいは使用後の自社製品の品質調査や廃棄後の環境への影響や地中への分解性などの追跡も困難であった。

[0008] 自社製品の追跡方法の一つとして、例えば、ビニルアルコール重合体にトレーサー物質を添加する方法が考えられる。しかしながら、トレーサーの添加はコスト上昇やビニルアルコール重合体の性能低下を起こす場合があった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らは、酢酸ビニルに含まれる炭素の同位体に着目し、ある特定の炭素の同位体を一定量含有する酢酸ビニルを用いることで、得られる重合体

および共重合体の追跡が可能であり、最終製品が廃棄されたとしてもその原料が自社品であるかどうかを判別することが可能であることを見出した。

[0010] すなわち、本発明は、追跡可能な酢酸ビニル、該酢酸ビニルを単量体単位として含有する重合体およびそのけん化物であるビニルアルコール重合体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下に示す酢酸ビニル、ならびに該酢酸ビニルを単量体単位として含有する重合体およびそのけん化物を提供する。

[0012] [1]

全炭素に対する炭素 14 の比が 1.0×10^{-14} 以上である酢酸ビニル。

[0013] [2]

炭素安定同位体比が -20% 以上である前記 [1] に記載の酢酸ビニル。

[0014] [3]

炭素安定同位体比が -20% 未満である前記 [1] に記載の酢酸ビニル。

[0015] [4]

硫黄分を 0 ppm を超えて 100 ppm 以下含む、前記 [1] から [3] のいずれかに記載の酢酸ビニル。

[5]

硫黄分がジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドである、前記 [4] に記載の酢酸ビニル。

[0016] [6]

酢酸エステルを 10 ppm から $1,500 \text{ ppm}$ 含む、前記 [1] から [5] のいずれかに記載の酢酸ビニル。

[0017] [7]

前記酢酸エステルが酢酸メチルおよび酢酸エチルの少なくとも 1 種である、前記 [6] に記載の酢酸ビニル。

[0018] [8]

重合禁止剤を 0 ppm を超えて 100 ppm 以下含む、前記 [1] から [

7] のいずれかに記載の酢酸ビニル。

[0019] [9]

多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシラクトン系化合物から選択される少なくとも1種の化合物を1 ppmから500 ppm含む、前記[1] から[8] のいずれかに記載の酢酸ビニル。

[0020] [10]

アセトアルデヒドジメチルアセタールを0.001質量部から10質量部含む、前記[1] から[9] のいずれかに記載の酢酸ビニル。

[0021] [11]

前記[1] から[10] のいずれかに記載の酢酸ビニルを単量体単位として含有する酢酸ビニル重合体。

[0022] [12]

前記[11] に記載の酢酸ビニル重合体をけん化してなるビニルアルコール重合体。

[0023] [13]

さらにエチレン単位を含有し、その含有量が1モル%以上60モル%以下である、前記[12] に記載のビニルアルコール重合体。

[0024] [14]

けん化度が80モル%以上である、前記[12] または[13] に記載のビニルアルコール重合体。

[0025] [15]

粘度平均重合度が200以上5,000以下である、前記[12] から[14] のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0026] [16]

1,2-グリコール結合の含有量が0.2モル%以上2モル%以下である、前記[12] から[15] のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0027] [17]

全炭素に対する炭素14の比が 1.0×10^{-14} 以上である、前記[12]

から〔16〕のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0028] 〔18〕

炭素安定同位体比が -20% 以上である、前記〔12〕から〔17〕のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0029] 〔19〕

炭素安定同位体比が -20% 未満である、前記〔12〕から〔17〕のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0030] 〔20〕

硫黄分を 0 ppm を超えて 100 ppm 以下含む、前記〔12〕から〔19〕のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

〔21〕

硫黄分がジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドである、前記〔20〕に記載のビニルアルコール重合体。

[0031] 〔22〕

エチレン単位含有量が $1\text{ mol}\%$ 以上 $15\text{ mol}\%$ 以下、かつ、けん化度が $85\text{ mol}\%$ 以上 $99.9\text{ mol}\%$ 以下であり、

重合体末端にプロピル基を有し、全単量体単位に対する前記プロピル基の含有量が $0.0005\text{ mol}\%$ 以上 $0.1\text{ mol}\%$ 以下である、前記〔12〕から〔21〕のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

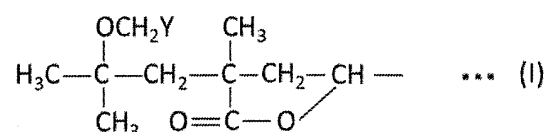
[0032] 〔23〕

重合体末端にアルコキシ基を有し、全単量体単位に対する前記アルコキシ基の含有量が $0.0005\text{ mol}\%$ 以上 $1\text{ mol}\%$ 以下である、前記〔12〕から〔22〕のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0033] 〔24〕

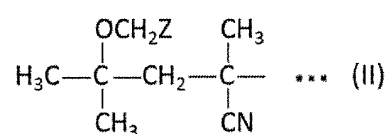
重合体末端に下記の構造（I）および構造（II）を有し、ビニルアルコール重合体を構成する全単量体単位に対する構造（I）および構造（II）の合計含有量が $0.001\text{ mol}\%$ 以上 $0.1\text{ mol}\%$ 以下である、前記〔12〕から〔23〕のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0034] [化1]



(式中、Yは水素原子またはメチル基である。)

[0035] [化2]



(式中、Zは水素原子またはメチル基である。)

[0036] [25]

エチレン単位含有量が1モル%以上15モル%以下、かつ、けん化度が85モル%以上99.9モル%以下であり、

前記構造(Ⅰ)および前記構造(Ⅱ)の合計に対する構造(Ⅰ)のモル比 $R = \frac{I}{I+II}$ が下記式(1)

$$R < 0.92 - Et / 100 \quad (1)$$

を満たす、前記[24]に記載のビニルアルコール重合体。

(式(1)中、Etは前記エチレン単位含有量(モル%)である。)

[0037] [26]

エチレン単位のブロックキャラクターが0.90から0.99である、前記[13]、[22]または[25]のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0038] [27]

エチレン単位含有量が15モル%以上60モル%以下、かつ、けん化度が85モル%以上99.9モル%以下であり、

前記構造(Ⅰ)および前記構造(Ⅱ)の合計含有量が、ビニルアルコール重合体を構成する全単量体単位に対して0.002モル%以上0.02モル%以下であり、かつ、前記構造(Ⅰ)および前記構造(Ⅱ)の合計に対

する構造 (1) のモル比 $R [1 / (1 + 11)]$ が、ビニルアルコール重合体におけるエチレン単位含有量 E_t を用いて表される下記式 (2)

$$0.8 < R + E_t / 100 \quad (2)$$

を満たす、前記 [24] または [25] のいずれかに記載のビニルアルコール重合体。

[0039] [28]

全炭素に対する炭素 14 の比が 1.0×10^{-14} 以上である酢酸ビニルを用いた重合体の追跡方法。

[0040] [29]

酢酸ビニルの炭素安定同位体比が -20% 以上である、前記 [28] に記載の酢酸ビニルを用いた重合体の追跡方法。

[0041] [30]

酢酸ビニルの炭素安定同位体比が -20% 未満である、前記 [28] に記載の酢酸ビニルを用いた重合体の追跡方法。

[0042] [31]

前記 [28] から [30] のいずれかに記載の酢酸ビニルをモノマー単位として含有する酢酸ビニル重合体を用いた重合体の追跡方法。

[0043] [32]

前記 [31] に記載の酢酸ビニル重合体をけん化してなるビニルアルコール重合体を用いた重合体の追跡方法。

発明の効果

[0044] 本発明によれば、追跡可能な酢酸ビニル、該酢酸ビニルを含有する重合体およびそのけん化物のビニルアルコール重合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0045] [図1] 実施例 46 で用いた重合装置の概略図である。

[図2] 実施例 46 で用いた攪拌翼の概略図である。

発明を実施するための形態

[0046] 以下、本発明に係る酢酸ビニル、ならびにそれを重合してなる酢酸ビニル

重合体およびそのけん化物であるビニルアルコール重合体について詳しく説明する。

- [0047] 従来の石油原料から得られる酢酸ビニルでは全炭素に対する炭素 14（以下、 ^{14}C とも記す）の比（以下、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ と記すことがある）が 1.0×10^{-14} 未満であるのに対して、本発明の酢酸ビニルは $^{14}\text{C}/\text{C}$ が 1.0×10^{-14} 以上である。全炭素とは全ての炭素の同位体を含めた炭素のことである。
- [0048] 追跡のしやすさの観点から、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ は 1.0×10^{-13} 以上であることが好ましく、 5.0×10^{-13} 以上であることがより好ましい。ほぼ 100 質量 % が非化石原料の場合、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ の上限値は 1.2×10^{-12} であるが、適宜、例えば、シュウ酸標準体などのブランク天然物の $^{14}\text{C}/\text{C}$ を実測して、その値を上限値としてもよい。
- [0049] 前記のような $^{14}\text{C}/\text{C}$ の範囲を制御する方法として、後述するように天然物由来の酢酸ビニルを用いる方法が考えられる。自然界には人工起源の炭素 14 が存在しており、天然物中の炭素 14 濃度は変動する時期があるので、天然物由来の酢酸ビニルを用いる場合、天然物中の炭素 14 の濃度を適宜補正して酢酸ビニル中の $^{14}\text{C}/\text{C}$ を求めることができる。また、炭素 14 の半減期は 5,730 年であるが、一般的な化学製品の製造から市場に出回る期間を考えると、炭素 14 の量の減少は無視できる。
- [0050] 炭素 13（以下、 ^{13}C と記すことがある）および炭素 14 の定量は、目的とする酢酸ビニルを燃焼させて二酸化炭素とした後、二酸化炭素またはその還元体であるグラファイトを加速器質量分析法（AMS 法；Accelerator Mass Spectrometry）で分析すればよい。例えば、Cs ビーム照射によってイオン化されたグラファイトについて、炭素 12 イオン、炭素 13 イオン、炭素 14 イオンの量がそれぞれ測定される。
- [0051] $^{14}\text{C}/\text{C}$ は、前記のように二酸化炭素またはグラファイトとした後、加速器質量分析法によって、例えば、米国国立標準・技術研究所により作成された標準物質であるシュウ酸中の炭素 14 の含有量を比較測定することにより求めることができる。

[0052] 前記のような酢酸ビニルは、例えば、以下のようにして合成することができる。

通常、酢酸ビニルは、触媒存在下でエチレンと酢酸と酸素を気相反応させることで得ることができる。この時、エチレンまたは酢酸のいずれか、または両方に所定の量の炭素 1 4 を含むエチレンまたは酢酸を用いることで、所定の量の炭素 1 4 を含む酢酸ビニルが得られる。所定の量の炭素 1 4 を含むエチレンおよび酢酸としては、例えば、バイオマス由来のエチレンまたは酢酸が挙げられる。

[0053] 前記バイオマスとは、枯渇性資源ではない、現生生物構成体物質起源の産業資源のことをいい、再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたものをいう。

[0054] バイオマスはその成長過程で光合成により大気中の二酸化炭素を取り込む。したがって、バイオマスを燃焼させ、二酸化炭素を排出しても、全体として見れば大気中の二酸化炭素量は増加しない。この性質をカーボンニュートラルといい、地球環境の観点からバイオマス由来のエチレンおよび／または酢酸を用いることが好ましい。

[0055] バイオマスとしては単一由来でもよく、混合物でもよく、例えば、パルプ、ケナフ、麦わら、稲わら、古紙、製紙残渣などのセルロース系作物、菜種油、綿実油、大豆油、ココナッツ油、ヒマシ油などの油脂、トウモロコシ、イモ類、小麦、米、籾殻、米ぬか、古米、キャッサバ、サゴヤシなどの炭水化物系作物、松根油、オレンジ油、ユーカリ油などの精油、および木材、木炭、堆肥、天然ゴム、綿花、サトウキビ、おから、バガス、そば、大豆、パルプ黒液、植物油カスなどが挙げられる。また、バイオマスはバイオ燃料収穫物に限定されず、農業残渣、都市廃棄物、産業廃棄物、製紙工業の沈積物、牧草地の廃棄物、木材や森林の廃棄物などが挙げられる。

[0056] 前記バイオマス由来の炭素は、大気中に二酸化炭素として存在していた炭素が、植物中に取り込まれ、これを原料として合成された酢酸ビニル中に存在する炭素を示すものである。大気中には一定量の炭素 1 4 が含まれている

ため、大気中の二酸化炭素を取り込んだバイオマス由来のエチレンや酢酸には一定量の炭素¹⁴が含まれることになる。通常、バイオマス由来のエチレンや酢酸には全炭素に対して 1.0×10^{-12} 以上の割合の炭素¹⁴が含まれている。

[0057] 一方、石油などの化石資源中には炭素¹⁴はほとんど含まれておらず、化石資源由来のエチレンや酢酸には全炭素に対して炭素¹⁴の割合は 1.0×10^{-14} 未満である。したがって、酢酸ビニルの原料としてバイオマス由来のエチレンおよび酢酸と化石原料由来のエチレンおよび酢酸とを併用することで、得られた酢酸ビニルの $^{14}\text{C}/\text{C}$ を所望の値に調整することができる。例えば、バイオマス由来のエチレンとバイオマス由来の酢酸から得られた酢酸ビニルと化石資源由来のエチレンと化石資源由来の酢酸から得られた酢酸ビニルを $^{14}\text{C}/\text{C}$ が所望の値となるように混合してもよいし、バイオマス由来のエチレンおよび／または酢酸と化石資源由来のエチレンおよび／または酢酸とを所望の割合で用いて酢酸ビニルを得てもよい。

[0058] また、炭素¹²（以下、 ^{12}C と記すことがある）由来のエチレンの分子量は28.05、酢酸の分子量は60.05であるのに対して、炭素¹³や炭素¹⁴を多く含むエチレンおよび酢酸は分子量が大きくなる。そのため、通常、エチレンの沸点は -103.7°C 、酢酸の沸点は 117.9°C であるのに対して沸点が若干高くなる。この分子量比由来の沸点差、すなわち分子量が小さい方が低沸点となることを利用して、炭素¹³や炭素¹⁴の量を調整することができる。具体的には、エチレンや酢酸の原料であるエタノール、エタノールの脱水反応で得られるエチレン、およびエタノールの酸化反応で得られる酢酸の蒸留精製やエタノールの気相脱水時や気相酸化時の気化により炭素¹³や炭素¹⁴を所望の含量とすることもできる。

[0059] 酢酸ビニルが含有する炭素¹⁴の割合を前記範囲とすることで、石油由来のエチレンから得られた通常の酢酸ビニルと判別できる。また、各製品、各ロットなどで、適宜、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ を変えておくことで、回収された廃棄物からでもどのような製品に用いられたか判別することができる。したがって、前

記本発明の酢酸ビニルは製造後の追跡が可能である。

[0060] 酢酸ビニルの炭素 14 の割合を前記範囲とすることに加えて、追跡の精度向上の観点から、炭素安定同位体比（以下、 $\delta^{13}\text{C}$ と記すことがある）を特定の範囲とすることが好ましい。

[0061] 炭素安定同位体比とは、自然界に存在する炭素原子の 3 種類の同位体、炭素 12、炭素 13、炭素 14 のうち、炭素 12 に対する炭素 13 の割合を意味する。炭素安定同位体比は、標準物質に対する偏差で表され、以下の式（3）で定義される値（ δ 値）である。

[0062] [数 1]

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left\{ \left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}} - 1.0 \right\} \times 1,000 \quad (3)$$

[0063] ここで、 $\left[\left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}} \right]$ は、測定対象の安定同位体比を表し、 $\left[\left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}} \right]$ は標準物質の安定同位体比を表す。添え字の PDB は、「Pee Dee Belemnite」の略称であり、炭酸カルシウムからなる矢石類の化石（標準物質としては南カリフォルニア州の Pee Dee 層から出土した矢石類の化石）を意味し、 ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 比の標準体として用いられる。また、「炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）」は加速器質量分析法によって測定される。なお、標準物質は希少なため、標準物質に対する安定同位体比が既知であるワーキングスタンダードを利用することもできる。

[0064] 前記 $\delta^{13}\text{C}$ が -20‰ 以上である酢酸ビニル、または -20‰ 未満である酢酸ビニルを用いることで、追跡の精度をより向上することができる。 $\delta^{13}\text{C}$ を前記範囲とする方法としては、上述したバイオマス由来のエチレンまたは酢酸を用いるのが簡便である。

[0065] バイオマス由来のエチレンおよび酢酸を用いた場合、後述するように、バイオマスはサツマイモ、サトウダイコン、稲、樹木、藻類などの C3 植物由来と、トウモロコシ、サトウキビ、キャッサバなどの C4 植物由来に大別され、両者の $\delta^{13}\text{C}$ は異なる。

[0066] 植物は、その光合成炭酸固定経路における二酸化炭素の初期固定産物の種

類から、C3植物、C4植物および多肉植物型光合成(CAM/Crassulacean Acid Metabolism)植物(以下、CAM植物とも記す。)の3種類に分類される。

- [0067] 地球上の植物の90%以上はC3植物に属し、例えば、稲、ムギ、タバコ、小麦、ジャガ芋、パームヤシなどの農業的に有用な植物が含まれる。C3植物の光合成経路で二酸化炭素固定に関与する酵素は、リブロース-1,5-ニリン酸カルボキシラーゼであり、二酸化炭素に対する親和性が低く、逆に酸素に対する親和性が高いために、二酸化炭素固定反応、ひいては光合成反応の効率が低い。このようなカルビン-ベンソン回路しか持たない植物をC3植物と呼ぶ。
- [0068] $\delta^{13}\text{C}$ を-20‰未満とする場合、これらC3植物やその混合物が炭素源として広く適用されるが、生産量やコストから、稲、小麦、ジャガ芋、パーム油が炭素源として好ましい。
- [0069] C3植物由来のバイオマスを用いる場合、得られるエチレンおよび/または酢酸を原料とする酢酸ビニルの炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)は、当該酢酸ビニルを用いた重合体などの追跡精度向上の観点から、-60から-20‰未満であることが好ましく、-50から-22‰であることがより好ましく、-45から-25‰であることがさらに好ましく、-40から-26‰であることが特に好ましい。
- [0070] C4植物とはC4型光合成を行う植物であり、光合成の過程で一般の二酸化炭素還元回路であるカルビン-ベンソン回路の他に二酸化炭素濃縮のためのC4経路を持つ光合成の一形態である。このC4植物の光合成経路における二酸化炭素固定に関与する酵素は、ホスホエノールピルビン酸カルボキシラーゼである。この酵素は、酸素による活性阻害を受けず、二酸化炭素の固定化能が高く、維管束鞘細胞にも発達した葉緑体が存在するのが特徴である。代表的なC4植物に、トウモロコシ、サトウキビ、キャッサバ、ソルガム、ススキ、ギニアグラス、ローズグラス、ニクキビ、アワ、ヒエ、シコウビエ、ハウキ木などがあり、ハウキ木は別称で、ほうき草、帚木、コキアグリ

ーンとも呼ばれる。かかるC4植物は効率よく二酸化炭素を固定することができる。また、C3植物は高温の時に二酸化炭素を集めにくくなるが、C4植物はそういうことがない。しかも、水が少なくても光合成が十分に行える。高温や乾燥、低二酸化炭素、貧窒素土壌と言った植物には苛酷な気候下に対応するための生理的な適応である。

[0071] $\delta^{13}\text{C}$ を -20% 以上とする場合、これらC4植物やその混合物が炭素源として広く適用されるが、生産量やコストから、トウモロコシ、サトウキビ、キャッサバが炭素源として好ましい。

[0072] CAM植物は乾燥した環境に適応した光合成系を有しており、この光合成系は、C3光合成の一種の進化した形態と考えられている。CAM植物としては、例えば、サボテン (Cactaceae)、弁慶草 (Crassulaceae)、トウザイクサ (Euphorbiaceae) などが挙げられる。CAM植物の炭素安定同位体比は、一般的に -35% から -10% の範囲であり、これらのCAM植物を原料として、必要により併用することができる。

[0073] 上述のように、酢酸ビニルの $\delta^{13}\text{C}$ は主に原料の $\delta^{13}\text{C}$ に依存するため、異なる炭素同位体比のエチレンおよび／または酢酸を適宜混合して、得られる酢酸ビニルの $\delta^{13}\text{C}$ を調整することができる。例えば、C4植物およびC3植物のバイオマスを原料とするエチレンおよび／または酢酸を用いて酢酸ビニルを製造し、両者を所定の比で混合すれば、前記 ^{14}C の値とともに $\delta^{13}\text{C}$ の値を適宜調整することができる。

[0074] 酢酸ビニル重合体およびそのけん化物は、必要により使用される微量の架橋剤や添加剤、グラフト成分などがあるものの、通常、これら酢酸ビニル重合体およびそのけん化物を構成する炭素源の主成分の65質量%以上が酢酸ビニル由来のため、酢酸ビニルの $\delta^{13}\text{C}$ や $^{14}\text{C}/\text{C}$ を制御することで、該酢酸ビニルから得られる酢酸ビニル重合体およびそのけん化物の $\delta^{13}\text{C}$ や $^{14}\text{C}/\text{C}$ を制御することができる。

[0075] また、本発明の酢酸ビニルは $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、必要により $\delta^{13}\text{C}$ を前記範囲で、

異なる $^{14}\text{C}/\text{C}$ や $\delta^{13}\text{C}$ を有する酢酸ビニルを混合して用いてもよい。

[0076] 例えば、 $\text{C}3$ 植物由来の原料を用いて所定の $\delta^{13}\text{C}$ を示す酢酸ビニルを得るだけでなく、異なる $\delta^{13}\text{C}$ の酢酸ビニルを混合して所定の $\delta^{13}\text{C}$ 、すなわち、 $\text{C}3$ 植物の単体では達成し得ない $\delta^{13}\text{C}$ を含め、より特定の $\delta^{13}\text{C}$ とすることで得られる酢酸ビニル重合体およびそのけん化物の追跡精度をさらに高めることができる。具体的には、異なる $\delta^{13}\text{C}$ の原料を用いると、その炭素安定同位体比を分析して得られる統計解析値は固有のものとなるため、他の原料と区別することができ、したがって、そのような原料から製造された酢酸ビニル重合体およびそのけん化物の $\delta^{13}\text{C}$ も固有の分析値を有することとなり、同定、追跡が容易となる。

[0077] 異なる $\delta^{13}\text{C}$ を有する複数の酢酸ビニルを混合して使用する場合、最終製品として精製酢酸ビニルの段階で混合してもよく、あるいはその前段階である粗製酢酸ビニルを混合した後に蒸留精製してもよい。また、異なるエチレンおよび／または酢酸を混合した後に反応させて酢酸ビニルとしてもよい。

[0078] 中でも微量成分の調整と原料の多様性の観点から、また、得られる酢酸ビニル重合体およびそのけん化物の追跡可能性をさらに高める観点からも、前記酢酸ビニルとして化石原料および非化石原料の複数の原料ソースを使用する方法が好ましい。前記製造方法での混合比率は一定でもよく、時間ごと、または酢酸ビニル重合体およびそのけん化物ごとに変化させてよい。

[0079] また、 100% 化石原料由来の酢酸ビニルでもなく、 100% 非化石原料由来の酢酸ビニルでもないため、得られた酢酸ビニル重合体およびそのけん化物は独自かつ特定の $^{14}\text{C}/\text{C}$ を有しており、さらに追跡精度が高まるので好ましい。非化石原料と化石原料の比率は得られた酢酸ビニル重合体およびそのけん化物について、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ を定量することで特定できる。

[0080] さらに、酢酸ビニルとして化石原料および非化石原料の複数の原料ソースを併用することで得られる樹脂の原料コストの変動を抑制することができる。前記酢酸ビニルから得られる酢酸ビニル重合体およびそのけん化物はコストや原料ソースの安定性に優れ、広く使用できる。例えば、酢酸ビニルの非

化石原料としてバイオエタノールやバイオナフサから得られるバイオエチレンを使用し、化石原料としてはナフサ由来のエチレンを使用すれば、前記のような効果がさらに見込まれる。

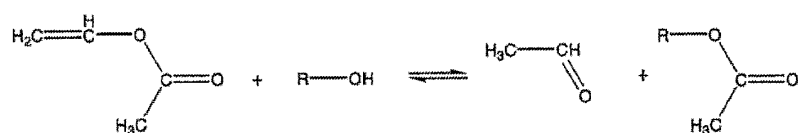
[0081] 前記特定の炭素同位体比率を有する酢酸ビニルは、さらに以下のような化合物を含有することが好ましい。

[0082] 本発明の酢酸ビニルは硫黄分を0ppmを超えて100ppm以下含んでいることが好ましい。前記のように、本発明の酢酸ビニルはバイオマス由来のエチレンおよび／または酢酸を原料に用いることで簡便に $^{14}\text{C}/\text{C}$ や $\delta^{13}\text{C}$ を制御できる。バイオマスに由来するエチレンおよび／または酢酸ビニルを用いた場合、バイオマスに由来する有機系硫黄化合物を含む酢酸ビニルが得られる。一方、石油由来の酢酸ビニルは、ナフサのクラッキング時に脱硫していることから、バイオマス由来の酢酸ビニルに比して硫黄分が少なくなる。そのため、硫黄分の含量を比較することでバイオマス由来の酢酸ビニルおよび酢酸ビニル重合体の追跡がより容易となる。特に、バイオマス由来の酢酸ビニルおよび酢酸ビニル重合体には、硫黄分として、ジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドが含まれることから、ジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドを有する酢酸ビニルはさらに追跡が容易となる。

[0083] 酢酸エステルの共存下で酢酸ビニルとエチレンを共重合し、けん化することで得られるビニルアルコール重合体は溶融押出安定性が改善され、色相にも優れる観点から、前記酢酸ビニルは酢酸エステルを含有していることが好ましい。

[0084] 酢酸ビニルを重合する際、重合溶媒として用いられる炭素数4以下の脂肪族アルコールと酢酸ビニルがエステル交換反応を起こし、下記式(4)：

[0085] [化3]



[0086] (式中、Rは炭素数4以下のアルキル基である。)によりアセトアルデヒド

ドを生成する。アセトアルデヒドの含量が200ppmを超えると、ビニルアルコール重合体の溶融押出安定性および溶融成形性が悪化する場合があり、また、成形物とした場合に着色およびゲルが発生する場合がある。

[0087] アセトアルデヒドに起因する悪影響の発現機構については必ずしも明らかではないが、アセトアルデヒドは重合中に連鎖移動剤として作用し、得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体の重合度、重合度分布、分岐などに影響を及ぼし、その結果、エチレン-ビニルアルコール共重合体の溶融押出安定性および溶融成形性に悪影響を及ぼすと考えられる。また、アセトアルデヒドがエチレンと酢酸ビニルの重合中などにおいて縮合し、着色やゲルを生じ易い縮合物に変化し、その後の重合体の精製工程においても当該縮合物を除去できず、エチレン-ビニルアルコール共重合体を成形物とした場合に着色およびゲルとして顕在化すると考えられる。

[0088] 前記エステル交換反応は平衡反応であるから、酢酸エステルの添加によりアセトアルデヒドの発生を抑制する効果が得られる。

[0089] 酢酸エステルとしては溶融押出安定性と色相の観点から、飽和酢酸エステルが好ましい。飽和酢酸エステルとは、酢酸と飽和脂肪族アルコールとからなるエステルをいう。飽和酢酸エステルとしては、酢酸と炭素数4以下の脂肪族アルコールとのエステルが好ましく、酢酸メチルまたは酢酸エチルがより好ましい。

[0090] 酢酸ビニルに対する酢酸エステルの含有率は、10ppmから1,500ppmが好ましく、30ppmから1,300ppmがより好ましく、50ppmから1,200ppmがさらに好ましく、100ppmから1,000ppmが特に好ましい。

[0091] 酢酸エステルは、複数の酢酸エステルを混合して用いてもよい。この場合、各酢酸エステルの含有量の合計量が前記範囲であることが好ましい。

[0092] 保存安定性の観点から、本発明の酢酸ビニルは重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤としては、p-ベンゾキノン、tert-ブチルヒドロキノン、4-tert-ブチルピロカテコール、クペロン、2,6-ジ

—tert—ブチル—4—メチルフェノール、N,N—ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキノン、p—メトキシフェノール、N—ニトロソーN—フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム、フェノチアジン、tert—ブチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキシルエン、1,1—ジフェニル—2—ピクリルヒドラジル、メキノールが挙げられる。

[0093] 重合禁止剤の含量は、0 ppmを超えて100 ppm以下が好ましく、0 ppmを超えて50 ppm以下であることがより好ましく、0 ppmを超えて30 ppm以下であることがさらに好ましく、1 ppmから30 ppmであることが特に好ましい。多量の重合禁止剤は重合速度遅延や製造後の着色が発生する場合があります、少なすぎると酢酸ビニルの保存安定性が低下するのみならず、重合が遅くなる場合もある。

[0094] 酢酸ビニルとエチレンを共重合しけん化することで得られるエチレン—ビニルアルコール共重合体の色相および製膜時の臭気やフィッシュアイの発生が抑制できるという観点から、本発明の酢酸ビニルは多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸およびヒドロキシラクトン系化合物の少なくとも1種を含有していることが好ましい。

[0095] 多価カルボン酸およびヒドロキシカルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、シュウ酸、グルタル酸、グリコール酸、乳酸、グリセリン、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸などを挙げることができる、中でもクエン酸が好ましい。

[0096] ヒドロキシラクトン系化合物としては、分子内にラクトン環と水酸基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、L—アスコルビン酸、エリソルビン酸、グルコノデルタラクトン酸などを挙げることができ、中でもL—アスコルビン酸、エリソルビン酸が好ましい。

[0097] 多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸およびヒドロキシラクトン系化合物の含有量は、酢酸ビニルに対して1 ppmから1,000 ppmであることが好ましく、5 ppmから500 ppmであることがより好ましく、10 ppmから300 ppmであることがさらに好ましい。多価カルボン酸、ヒ

ドロキシカルボン酸およびヒドロキシラクトン系化合物の含有量が1 ppm未満では前記効果が小さく、1,000 ppmを越えると酢酸ビニルの重合が阻害される傾向がある。

[0098] 多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸およびヒドロキシラクトン系化合物は、例えば、酢酸ビニルに予め添加しておく方法、酢酸ビニルと溶媒と同時に一括で重合系に添加する方法、そのまま重合系に添加する方法、重合に用いる溶媒に予め溶かしてから重合系に添加する方法、他の添加剤に予め混合してから添加する方法、分割して添加する方法などが挙げられる。

[0099] 酢酸ビニル重合体の平均重合度のバラツキの制御、ならびにけん化することで得られるポリビニルアルコールの色相や溶解性の観点から、本発明の酢酸ビニルはアセトアルデヒドジメチルアセタールを含有していることが好ましい。

[0100] アセトアルデヒドジメチルアセタールの含有量は、酢酸ビニルの含有量を100質量部として0.001質量部から10質量部であることが好ましく、0.01質量部から7質量部であることがより好ましく、0.1質量部から5質量部であることがさらに好ましく、1質量部から5質量部であることが特に好ましい。アセトアルデヒドジメチルアセタールの含有量が0.001質量部未満では前記効果が小さく、10質量部を越えると酢酸ビニルの重合が阻害される傾向がある。

[0101] アセトアルデヒドジメチルアセタールは、例えば、酢酸ビニルに予め添加しておく方法、酢酸ビニルと後述する重合溶媒と同時に一括で重合系に添加する方法、そのまま重合系に添加する方法、重合に用いる溶媒に予め溶かしてから重合系に添加する方法、他の添加剤に予め混合してから添加する方法、分割して添加する方法などが挙げられる。

[0102] 前記本発明の酢酸ビニルを重合または共重合することで、酢酸ビニルを単量体として含有する酢酸ビニル重合体または共重合体（以下、重合体および共重合体を合わせて重合体と記す）が得られる。共重合する場合、共重合するモノマーは酢酸ビニルと共重合可能な他のモノマーであればよい。

[0103] 共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、エチレン；プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどの炭素数3から30のオレフィン；アクリル酸またはその塩；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tert-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などのアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその塩；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tert-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などの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またはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、N-メチロールアクリルアミドまたはその誘導体など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またはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、N-メチロールメタクリルアミドまたはその誘導体などのメタクリルアミド誘導体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニルアミド；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、tert-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などのビニルエーテル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；イタコン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；ビニルトリメトキシシランなど

のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。

[0104] 前記酢酸ビニルの重合においては、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ることが好ましい。炭素数5以上の脂肪族アルコールまたは芳香族アルコールなどを用いた場合は本発明の効果が充分に得られない。炭素数4以下の脂肪族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、ブタノールを挙げることができ、中でもメタノール、エタノール、プロパノールが好ましく、メタノール、エタノールがより好ましく、メタノールがさらに好ましい。

[0105] 本発明の酢酸ビニルは前記のとおり、全炭素に対する炭素14の比が 1.0×10^{-14} 以上であることから、かかる酢酸ビニルを重合して得られる酢酸ビニル重合体中の全炭素に対する炭素14の比は 1.0×10^{-14} 以上となる。

酢酸ビニルとして炭素安定同位体比が -20% 以上である酢酸ビニルを用いた場合、得られる酢酸ビニル重合体中の炭素安定同位体比は -20% 以上となる。また、酢酸ビニルとして炭素安定同位体比が -20% 未満である酢酸ビニルを用いた場合、得られる酢酸ビニル重合体中の炭素安定同位体比は -20% 未満となる。

[0106] 酢酸ビニルが硫黄分を0ppmを超えて100ppm以下含む場合、得られる酢酸ビニル重合体中の硫黄分は0ppmを超えて100ppm以下含む。含まれる硫黄分は前記のとおり、追跡が容易になる観点から、ジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドが好ましい。

[0107] 前記酢酸ビニルを単量体単位として有する重合体をけん化することでビニルアルコール重合体得られる。前記のとおり全炭素に対する炭素14の比は 1.0×10^{-14} 以上である酢酸ビニル重合体中を用いた場合、得られるビニルアルコール重合体中の全炭素に対する炭素14の比は 1.0×10^{-14} 以上となる。

酢酸ビニル重合体として炭素安定同位体比が -20% 以上である酢酸ビニル重合体を用いた場合、得られるビニルアルコール重合体中の炭素安定同位

体比は－２０％以上となる。また、酢酸ビニル重合体として炭素安定同位体比が－２０％未満である酢酸ビニル重合体を用いた場合、得られるビニルアルコール重合体中の炭素安定同位体比は－２０％未満となる。

[0108] 酢酸ビニル重合体が硫黄分を０ppmを超えて１００ppm以下含む場合、得られるビニルアルコール重合体中の硫黄分は０ppmを超えて１００ppm以下含む。含まれる硫黄分は前記のとおり、追跡が容易になる観点から、ジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドが好ましい。

[0109] 酢酸ビニルを単量体単位として有する重合体が酢酸ビニルと共重合可能な他のモノマーとの共重合体の場合、共重合可能な他のモノマーがエチレンである酢酸ビニル－エチレン共重合体をけん化した、エチレン単位を含むビニルアルコール重合体が好ましい。ビニルアルコール重合体がエチレン単位を含む場合、エチレン単位の含有量は１モル％以上６０モル％以下が好ましく、１モル％以上５５モル％以下がより好ましい。

[0110] ビニルアルコール重合体のけん化度は、８０モル％以上が好ましく、８５モル％以上がより好ましく、９０モル％以上がさらに好ましい。けん化度は、けん化によってビニルアルコール単位に変換され得る構造単位（典型的にはビニルエステルモノマー単位）とビニルアルコール単位との合計モル数に対して、ビニルアルコール単位のモル数が占める割合（モル％）を意味する。

[0111] ビニルアルコール重合体のけん化度は、JIS K 6726：1994の記載に準じて測定することができる。具体的には、けん化度が９９．５モル％以下の場合には、けん化度９９．５モル％以上になるまでけん化したエチレン変性ビニルアルコール重合体について、水中、３０℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ （リットル／g）を用いて下記式により粘度平均重合度（P）を求めた。

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{1/0.62}$$

[0112] ビニルアルコール重合体の重合度は、得られるフィルムの十分な機械的強度を確保する観点から、２００以上が好ましく、３００以上がより好ましく

、500以上がさらに好ましい。また、ビニルアルコール重合体の生産性や水溶性の観点から、重合度は5,000以下が好ましく、3,000以下がより好ましい。

[0113] ビニルアルコール重合体は、1,2-グリコール結合を有するのが好ましい。1,2-グリコール結合の含有量は、0.2モル%以上が好ましく、0.3モル%以上がより好ましく、0.4モル%以上がさらに好ましく、0.5モル%以上が特に好ましい。また、1,2-グリコール結合の含有量は2モル%以下が好ましく、1.5モル%以下であることがより好ましく、1.3モル%以下であることがさらに好ましく、1.0モル%以下が特に好ましい。

[0114] 本発明のビニルアルコール重合体は、追跡のしやすさの観点に加えて、得られるフィルムの色相や製膜時の水溶液の粘度安定性の観点から、エチレン単位をビニルアルコール重合体中の全単量体単位に対して1モル%以上15モル%以下含有し、けん化度は85モル%以上99.9モル%以下であり、かつプロピレン単位を末端に有し、全単量体単位に対する前記プロピル基の含有量が0.0005モル%以上0.1モル%以下であるビニルアルコール重合体（以下、エチレン変性ビニルアルコール重合体と記すことがある）が好ましい。

[0115] 前記エチレン変性ビニルアルコール重合体の粘度平均重合度は、200以上3,000以下であることが好ましく、400以上2,800以下がより好ましく、450以上2,500以下がさらに好ましい。粘度平均重合度は前記と同様、JIS K 6726:1994に準じて測定して得られる値である。

[0116] エチレン変性ビニルアルコール重合体のけん化度は、80モル%以上99.9モル%以下が好ましく、90モル%以上99.9モル%以下がより好ましい。

[0117] エチレン変性ビニルアルコール重合体は、片末端にプロピル基を0.0005モル%以上0.10モル%以下有することが好ましく、0.001モル%以上0.08モル%以下有することがより好ましく、0.005モル%以

上0.05モル%以下有することがさらに好ましい。

[0118] 前記プロピル基の導入法は、例えば重合工程においてプロピル基を有する開始剤および連鎖移動剤の存在下で、エチレンと酢酸ビニルを反応させる方法が好ましい。このように、プロピル基を有する開始剤およびプロピル基を有する連鎖移動剤を併用することで、片末端に特定量のプロピル基が導入されたエチレン変性ビニルアルコール重合体を効率よく製造できる。

[0119] プロピル基を有する開始剤としては、例えば、*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、1,1'-プロパン-1-ニトリルなどが挙げられる。プロピル基を有する開始剤の使用量は、前記プロピル基の含有率を得るために、酢酸ビニルに対して0.000125質量%以上0.25質量%以下が好ましく、0.0003質量%以上0.2質量%以下がより好ましく、0.0005質量%以上0.15質量%以下がさらに好ましい。

[0120] プロピル基を有する連鎖移動剤としては、例えば、プロパンチオール、プロピルアルデヒドなどが挙げられる。プロピル基を有する連鎖移動剤の系内濃度は、前記プロピル基の含有率を得るために、酢酸ビニルに対して0.0001質量%以上0.005質量%以下が好ましく、0.0002質量%以上0.004質量%以下がより好ましく、0.0003質量%以上0.003質量%以下がさらに好ましい。

[0121] 重合温度は特に限定されないが、0℃から180℃が好ましく、20℃から160℃がより好ましく、30℃から150℃がさらに好ましい。重合工程で使用する溶媒の沸点以下で重合する際は減圧下で溶媒を沸騰させながら重合を行う減圧沸騰重合、常圧下で溶媒を沸騰させない条件で重合を行う常圧非沸騰重合のいずれも選択できる。また、重合工程で使用する溶媒の沸点以上で重合する際は加圧下で溶媒を沸騰させない条件で重合を行う加圧非沸騰重合、加圧下で溶媒を沸騰させながら重合を行う加圧沸騰重合のいずれも選択できる。

[0122] 重合工程における重合反応器内のエチレン圧力は特に限定されないが、0.01MPaから0.9MPaが好ましく、0.05MPaから0.7MP

a がより好ましく、0.1 MPa から 0.65 MPa がさらに好ましい。

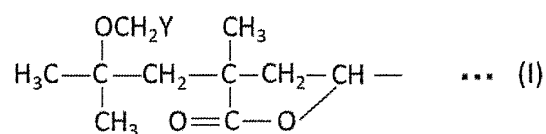
[0123] 重合反応器の出口での酢酸ビニルの重合率は特に限定されないが、10% から 90% が好ましく、15% から 85% がより好ましい。

[0124] 本発明の前記酢酸ビニルを重合して得られるビニルアルコール重合体のアルコキシ基含有率は、追跡のしやすさの観点から、ビニルアルコール重合体を構成する全構造単位（全単量体単位およびアルコキシ基を有する単位）のモル数に基づいて、0.0005 モル% から 1 モル% であることが好ましく、0.0007 モル% 以上がより好ましく、0.001 モル% 以上がさらに好ましい。一方、前記含有率は、0.5 モル% 以下が好ましく、0.3 モル% 以下がさらに好ましい。

[0125] 前記アルコキシ基を含有するビニルアルコール重合体の製造方法は、本発明の前記酢酸ビニルとアルコキシ基を有する不飽和単量体を共重合させることにより得られたビニルエステル重合体をけん化する方法が挙げられる。アルコキシ基を含有する単量体は、アルコキシ基を有し、ビニルエステルと共重合可能な不飽和単量体であれば特に限定されず、例えば、アルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、N-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられ、N-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミドが好ましい。アルコキシ基を含有する単量体は 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができるが、前者が好ましい。

[0126] 本発明の前記酢酸ビニルとエチレンとを重合して得られるビニルアルコール重合体の場合、重合体末端に下記構造式 (I) :

[0127] [化4]

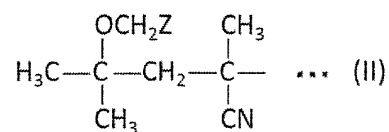


[0128] (式中、Y は水素原子またはメチル基である。)

で示される構造 (I) および下記構造式 (II) :

[0129]

[化5]



[0130] (式中、Zは水素原子またはメチル基である。)

で示される構造(ⅠⅠ)を有し、全単量体単位に対する構造(Ⅰ)および構造(ⅠⅠ)の合計量が0.001モル%以上0.1モル%以下であるビニルアルコール重合体が、追跡のしやすさの観点に加えて、ビニルアルコール重合体の溶融開始初期の粘度安定性に優れ、溶融成形工程を安定化できるうえに、例えば、80℃のような高温およびアルカリ条件下での着色耐性の観点から好ましい。合計含有量は0.07モル%以下がより好ましく、0.05モル%以下がさらに好ましく、0.02モル%以下が特に好ましい。一方、前記合計含有量は0.002モル%以上がより好ましい。

[0131] なお、本明細書において、ビニルアルコール重合体における単量体単位とは、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位、エチレンとの共重合体の場合はエチレン単位、その他必要に応じて共重合される単量体単位を意味し、全単量体単位とは、各々の単量体単位の実数値の合計量を意味する。このとき、構造(Ⅰ)または構造(ⅠⅠ)で示される末端構造を含む単位も単量体単位に含めて計算する。

[0132] 構造(Ⅰ)および構造(ⅠⅠ)はいずれも重合工程に用いる重合開始剤に由来する構造である。そのうち構造(Ⅰ)は、重合開始剤由来のニトリル基と同一分子内のヒドロキシル基との反応により形成される環状エステル構造を含み、構造(ⅠⅠ)はこのような反応が生じる前のものである。

[0133] 重合開始剤としては、アルコキシ基を含有するアゾニトリル系化合物を用いることで前記構造(Ⅰ)を重合末端に導入することができる。アルコキシ基を含有するアゾニトリル系化合物としては、例えば、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(4-エトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などが挙げられ、中で

も 2, 2' -アゾビス (4 -メトキシ - 2, 4 -ジメチルバレロニトリル) が好ましい。これらのアルコキシ基を含有するアゾニトリル系化合物は、金属との接触による異常分解を起こしにくい上に、低温で高い分解速度を有する。したがって、前記アゾニトリル系化合物を用いることにより、安全で効率的かつ経済的にエチレンとビニルエステルを共重合できる。

[0134] 重合体末端に前記構造 (I) および (II) を有する前記ビニルアルコール重合体は、ビニルアルコール重合体の親水性の観点から、エチレン単位の含有量は 1 モル%以上 15 モル%以下が好ましく、1 モル%以上 10 モル%以下がより好ましく、1 モル%以上 8 モル%以下がさらに好ましく、1 モル%以上 5 モル%以下が特に好ましい。

[0135] 重合体末端に前記構造 (I) および (II) を有する前記ビニルアルコール重合体は、ビニルアルコール重合体から得られる接着剤の耐水接着性粘度の観点から、粘度平均重合度が 200 以上 3,000 以下であることが好ましく、400 以上 2,800 であることがより好ましく、450 以上 2,500 であることがさらに好ましい。

[0136] さらに重合体末端に前記構造 (I) および (II) を有する前記ビニルアルコール重合体は、水への溶解性およびビニルアルコール重合体から得られる接着剤の耐水接着性の観点から、けん化度が 85 モル%以上 99.9 モル%以下であることが好ましく、90 モル%以上 99.9 モル%以下であることがより好ましい。

[0137] 重合体末端に前記構造 (I) および (II) を有する前記ビニルアルコール重合体は、構造 (I) および構造 (II) の合計に対する、構造 (I) のモル比 $R [I / (I + II)]$ が下記式 (1) を満たすのが好ましい。モル比 $R [I / (I + II)]$ が下記式 (1-1) を満たすことがより好ましく、下記式 (1-2) を満たすことがさらに好ましく、下記式 (1-3) を満たすことが特に好ましい。モル比 $R [I / (I + II)]$ はけん化後のビニルアルコール重合体の洗浄によって調整することができる。一方、モル比 $R [I / (I + II)]$ は 0.1 以上であることが好ましい。これは EVO

Hの工業的製法上0.1未満にすることは困難であり、製造コストの増加を招くためである。

$$R < 0.92 - E_t / 100 \quad (1)$$

$$R < 0.90 - E_t / 100 \quad (1-1)$$

$$R < 0.88 - E_t / 100 \quad (1-2)$$

$$R < 0.85 - E_t / 100 \quad (1-3)$$

[式(1)から(1-3)中、 E_t は前記エチレン単位含有量(モル%)である。]

[0138] また、構造(Ⅰ)および構造(Ⅱ)の合計に対する、構造(Ⅰ)のモル比 $R [Ⅰ / (Ⅰ + Ⅱ)]$ が下記式(2)を満たすのが好ましく、下記式(2-1)を満たすことがより好ましい。

$$0.8 < R + E_t / 100 \quad (2)$$

$$0.9 < R + E_t / 100 \quad (2-1)$$

[式(2)および(2-1)中、 E_t は前記と同じである。]

[0139] 前記式(1)から(1-3)において、モル比 $R [Ⅰ / (Ⅰ + Ⅱ)]$ が前記式を満たさない場合、エチレンービニルアルコール共重合体の水溶性が低下したり、接着剤とした時、得られる接着剤の高速塗工性が低下したりする。

[0140] また、前記式(2)および(2-1)において、右辺の値が大きいことは、重合開始剤由来のニトリル基が前記環状エステル構造に転換されたものの割合が高いことを意味し、式(2-1)は、その割合がさらに高いことを意味する。式(2)を満たすことで、ビニルアルコール重合体の溶融開始初期の粘度安定性が向上し、溶融開始から5分から20分後の溶融開始初期の急激な粘度増加を抑制できる。式(2-1)を満たせば、このような粘度増加がさらに抑制される。

[0141] 本発明の前記酢酸ビニルとエチレンとを重合して得られるビニルアルコール重合体の場合、エチレン単位のブロックキャラクターが0.90から0.99であるビニルアルコール重合体が、追跡のしやすさの観点に加えて、ビ

ニルアルコール重合体をコーティング剤に用いた場合、得られるコーティング剤の粘度安定性と得られる塗工紙のバリア性の観点から好ましい。

- [0142] 前記ブロックキャラクターとは、エチレン単位と、ビニルエステル単位のけん化によって生じるビニルアルコール単位の分布を表した数値であり、0から2の間の値をとる。0が完全にブロック的にエチレン単位またはビニルアルコール単位が分布しているということを示し、値が増加するにつれて交互性が増し、1がエチレン単位とビニルアルコール単位が完全にランダムに存在し、2がエチレン単位とビニルアルコール単位が完全に交互に存在することを示している。

前記ブロックキャラクターは ^{13}C -NMRによって以下のとおり求められる。まずエチレンービニルアルコール共重合体をけん化度99.9モル%以上にけん化した後、メタノールで十分に洗浄を行い、90℃で2日間減圧乾燥させる。得られた完全けん化エチレンービニルアルコール共重合体を $\text{DMSO}-d_6$ 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。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ーエチレンの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)が求められる。

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

- [0143] 前記ブロックキャラクターを有するエチレンービニルエステル共重合体は、重合槽内でワイドパドル翼を用い、単位体積あたりの攪拌動力 P_v が0.5から10kW/m³、フルード数 Fr が0.05から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ことによって得ることができる。

- [0144] 上述のとおり、本発明の酢酸ビニルは従来の化石原料由来のエチレンおよ

び酢酸から得られる酢酸ビニルとは異なり、特定の $^{14}\text{C}/\text{C}$ の値を有している。またさらに好ましくは $^{14}\text{C}/\text{C}$ に加えて $\delta^{13}\text{C}$ も従来の酢酸ビニルとは異なる値を有する。したがって、本発明の酢酸ビニルならびにそれを重合して得られる酢酸ビニルを単量体単位として有する酢酸ビニル重合体、およびそのけん化物であるビニルアルコール重合体は特定範囲の $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、さらに好ましくは特定範囲の $\delta^{13}\text{C}$ を有することから、市販ないし公知の酢酸ビニル、ならびにそれを重合してなる酢酸ビニル重合体およびそのけん化物と区別することができる。したがって本発明の酢酸ビニルを用いて得られる酢酸ビニル重合体およびビニルアルコール重合体は、製造後ないし販売後も追跡することができる。

[0145] 製造後の酢酸ビニル重合体およびビニルアルコール重合体の追跡方法は、予め酢酸ビニル重合体およびそのけん化物であるビニルアルコール重合体の製造に用いた重合前の原料である酢酸ビニルの $^{14}\text{C}/\text{C}$ を分析、記録しておけば、製造後または販売後回収された酢酸ビニル重合体またはビニルアルコール重合体の $^{14}\text{C}/\text{C}$ を測定し、その結果と予め測定した原料である酢酸ビニルの $^{14}\text{C}/\text{C}$ とを比較することで、回収された酢酸ビニル重合体またはビニルアルコール重合体が自社製品であるかどうか判定でき、さらに自社製品であればそのロットなどを特定することができる。さらに $\delta^{13}\text{C}$ を一定の範囲とすることで、これら判定がより容易となる。

[0146] さらに前記に加えて、本発明の酢酸ビニルは前記酢酸エステル、重合禁止剤、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシラクトン系化合物およびアセトアルデヒドジメチルアセタールの少なくともいずれかを前記範囲で含有することで、さらに追跡が容易となる。

[0147] また、本発明の酢酸ビニルを重合し、本発明の酢酸ビニルを単量体単位として含有する酢酸ビニル重合体のけん化物であるビニルアルコール重合体は、前記1、2-グリコール結合、前記重合体末端にプロピレン基またはアルコキシ基、前記構造(I)および構造(II)、およびブロックキャラクターの少なくともいずれかを前記範囲で含有することで、追跡が容易になると

ともに、得られるビニルアルコール重合体の特性が改良され、目的とする用途に好適に用いることができる。

[0148] 使用後回収された製品の $^{14}\text{C}/\text{C}$ や $\delta^{13}\text{C}$ を測定することに加えて、前記1、2-グリコール結合、前記重合体末端にプロピレン基またはアルコキシ基、前記構造(Ⅰ)および構造(Ⅱ)、およびブロックキャラクターの少なくともいずれかを前記方法でそれぞれ測定することで、回収された製品中に自社のビニルアルコール重合体が含まれているかどうか、さらにはその製造ラインなどが判別できる。

[0149] 前記のとおり、本発明の酢酸ビニルを単量体単位として有する酢酸ビニル重合体およびそのけん化物であるビニルアルコール重合体から原料を追跡できるため、酢酸ビニル重合体またはビニルアルコール重合体から得られた成形品の品質から原料である酢酸ビニルの品質へフィードバックすることが可能となる。また、成形品からその原料である酢酸ビニル重合体またはビニルアルコール重合体の製造ラインや酢酸ビニルの調査などが容易にできるようになる。

[0150] なお、以上の説明において、物質、条件、方法、数値範囲などを例示しているが、本発明はそのような例示に限定されない。具体的には、本発明は各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。また、例示される物質は、特に注釈がない限り、1種を単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。

実施例

[0151] 以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。また、以下の例における測定および評価は次の方法にしたがった。

[0152] (1) 酢酸ビニルの分析

ガスクロマトグラフィーを用い、反応液6 gに対して、内部標準として酢

酸 *n*-プロピルを 1 g 添加したものを分析液とした。測定条件は以下のとおりとした。

[0153] 装置：株式会社島津製作所製 GC-9A

検出器：FID

カラム：ジーエルサイエンス株式会社製 TC-WAX（長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.5 μ m）

インジェクション温度：200℃

検出器温度：200℃

カラム温度：45℃（2 分間保持）から昇温速度 4℃/分で 130℃まで昇温して 15 分間保持、その後昇温速度 25℃/分で 200℃まで昇温して 10 分間保持。

[0154] （2）炭素同位体比の測定

米国材料試験協会（American Society of Testing and Materials）で規定される前処理方法（ASTM D6866/Method B）により、試料を二酸化炭素に変換した後、鉄触媒を用いた完全還元処理によりグラファイト化し、加速器質量分析（Accelerator Mass Spectrometry）法により、炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）を求めた。なお、計算式については、前記式（3）により求められる。

また、 ^{14}C 濃度の標準体として、米国国内率標準技術研究所が提供しているシュウ酸標準物質（ HOxII ）から合成したグラファイトを用いた。加速器質量分析によって試料および標準体の炭素同位体比（ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比）を測定し、それらの測定結果から ^{14}C 濃度を算出した。測定により得られた試料の ^{14}C 濃度を用いて、試料中に含まれる炭素について、バイオマス由来の炭素と化石資源由来の炭素の混合割合を評価した。

[0155] （3）硫黄分の測定

硫黄分の定量は、三菱アナリテック製微量窒素硫黄分析装（TS-210 OH 型）を用いて行い、測定条件は以下の通りとした。

ヒーター温度 : Inlet 900°C, Outlet 900°C

ガス流量 : Ar, O₂ 各300ml/min

[分析システム NSX-2100]

測定モード : TS

パラメータ : SD-210

測定時間 (タイマー) : 540秒 (9分)

PMT感度 : 高濃度

[0156] (4) 硫黄分の同定は、ガスクロマトグラフィー (GC) と、ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) を用いて行った。GCの検出器としては、微量の硫黄化合物、リン化合物に対して高い感度を示すFPD (炎光光度検出器) を用いて行い、硫黄分が検出された保持時間で観測された質量成分を解析することで、同定を行った。

[0157] (5) ビニルアルコール重合体のけん化度および平均重合度

重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を、アルカリモル比0.5でけん化した後、粉碎したものを60°Cで5時間放置してけん化を進行させた。その後、メタノールソックスレーを3日間実施し、次いで80°Cで3日間減圧乾燥を行って精製ビニルアルコール重合体を得た。この精製ビニルアルコール重合体のけん化度および平均重合度をJIS K6726:1994に準じて測定した。

[0158] (6) エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量およびけん化度

エチレンービニルアルコール共重合体ペレットを内部標準物質としてテトラメチルシラン、添加剤としてテトラフルオロ酢酸を含むジメチルスルホキシド (DMSO)-d₆に溶解し、500MHzの¹H-NMR (日本電子株式会社製「JMT-C-400/54/SS」) を用いて80°Cで測定し、エチレン単位含有量およびけん化度を測定した。

前記測定のスเปクトル中の各ピークは、以下のように帰属される。

0.6から1.9ppm: エチレン単位のメチレンプロトン (4H)、ビ

ニルアルコール単位のメチレンプロトン（2 H）、酢酸ビニル単位のメチレンプロトン（2 H）

1. 9 から 2. 0 p p m : 酢酸ビニル単位のメチルプロトン（3 H）

3. 1 から 4. 2 p p m : ビニルアルコール単位のメチンプロトン（1 H）

[0159] （7）カルボン酸の定量

エチレンービニルアルコール共重合体ペレットまたは 20 g とイオン交換水 100 mL とを共栓付き 200 mL 三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、95℃で6時間攪拌抽出した。得られた抽出液にフェノールフタレインを指示薬として N/50 の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定し、カルボン酸のカルボン酸根換算の含有量を定量した。なお、リン化合物が含まれる場合は、後述の評価方法で測定されるリン化合物の含有量を加味して、カルボン酸量を算出した。

[0160] （8）金属イオン、リン酸化合物およびホウ素化合物の定量

エチレンービニルアルコール共重合体ペレット 0.5 g をテフロン（登録商標）製圧力容器に入れ、ここに濃硝酸 5 mL を加えて室温で 30 分間分解させた。30 分後蓋をし、湿式分解装置（アクタック社製「MWS-2」）により 150℃で10分間、次いで 180℃で5分間加熱することで分解を行い、その後室温まで冷却した。冷却後の液を 50 mL のメスフラスコ（TPX 製）に移し純水でメスアップした。この溶液について、ICP 発光分光分析装置（パーキンエルマー社製「OPTIMA 4300 DV」）により元素分析を行い、エチレンービニルアルコール共重合体ペレットに含まれる、金属イオンの金属原子換算量、リン化合物のリン原子換算量およびホウ素化合物のホウ素原子換算量を求めた。

[0161] （9）酸素透過度

単軸押出装置（株式会社東洋精機製作所製「D2020」；D（mm）= 20、L/D = 20、圧縮比 = 3.0、スクリー：フルフライト）を用い、エチレンービニルアルコール共重合体ペレットから平均厚み 20 μm の単

層フィルムを作製した。このときの各条件は以下に示すとおりである。得られたフィルムを20℃/65%RHの条件下で調湿した後、酸素透過度測定装置(Modern Control社製「OX-Trans 2/20」)を使用し、20℃/65%RHの条件下で酸素透過度を測定した。なお、測定はJIS K 7126-2(等圧法;2006年)ISO 14663-2 annex Cに準拠して実施した。

(単軸押出装置条件)

押出温度: 210℃

スクリー回転数: 40 rpm

ダイス幅: 30 cm

引取りロール温度: 80℃

引取りロール速度: 3.1 m/分

[0162] (10) 外観評価

(10-1) 単層フィルム製膜欠点評価

前記と同じ条件で連続運転して単層フィルムを作製し、運転開始5時間後に作製された各フィルムについて、フィルム長17 cm当たりの欠点数をカウントした。前記欠点数のカウントは、フィルム欠点検査装置(フロンティアシステム株式会社製「AI-10」)を用いて行った。なお、このフィルム欠点検査装置における検出カメラは、そのレンズ位置がフィルム面より195 mmの距離となるように設置した。

[0163] (10-2) ロール端部の着色の評価

運転開始5時間後に作製されたフィルム100 mを紙管に巻き取ったロールを作製し、ロールの端部の黄変による着色の有無を目視で判定した。

[0164] (11) 1, 2-グリコール結合量

ビニルアルコール重合体を内部標準物質としてテトラメチルシラン、添加剤としてテトラフルオロ酢酸を含むジメチルスルホキシド(DMSO)-d₆に溶解し、500 MHzの¹H-NMR(日本電子株式会社製「JMT-C-400/54/SS」)を用いて80℃で測定した。ビニルアルコール単位の

メチンプロトン由来のピークは3.2から4.0 ppm (積分値A) に、1, 2-グリコール結合の1つのメチンプロトン由来のピークは3.15から3.35 ppm 付近 (積分値B) に帰属され、次式で1, 2-グリコール結合量を算出する。

$$1, 2\text{-グリコール結合量 (モル\%)} = B / A \times 100$$

[0165] (12) 片末端のプロピル基の含有率

ビニルアルコール重合体の片末端のプロピル基の含有率は、ビニルアルコール重合体の前駆体または再酢化物であるビニルエステル重合体の¹H-NMRから求めた。試料のエチレン変性ビニルエステル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変性ビニルエステル重合体を作製する。分析用のエチレン変性ビニルエステル重合体をDMSO-d₆に溶解し、500 MHzの¹H-NMR (日本電子株式会社製「JMT-C-400/54/SS」)を用いて80℃で測定した。酢酸ビニルの主鎖メチンプロトンに由来するピーク (積分値R: 4.7から5.2 ppm) とプロピル基のメチルプロトンに由来するピーク (積分値S: 0.7から1.0 ppm) を用い次式によりプロピル基の含有率を算出する。

$$\text{プロピル基の含有率 (モル\%)} = 100 \times (S / 3) / R$$

[0166] (13) 樹脂材料の酢酸ナトリウムの含有量

ビニルアルコール重合体を主成分とする樹脂材料における酢酸ナトリウムの含有量は、JIS K 6726:1994に記載の溶解電導度法にしたがって求める。

[0167] (14) 樹脂材料の溶解度

樹脂材料10gに対して水90g、すなわち樹脂材料の10%水溶液100gを、90℃下、300rpmで5時間攪拌した後、200メッシュの金網で全量ろ過する。なお、200メッシュとはJIS標準篩のメッシュ換算では、目開き75μmに相当する。前記篩の目開きは、JIS Z 8801-1-2006の公称目開きWに準拠して求める。ろ過前の金網の質量を

a (g) とする。金網ごと 105℃ で 3 時間乾燥する。乾燥後の金網と金網上に残存した物質の合計質量を b (g) とする。下記式を用いて樹脂材料の溶解度 (%) を求める。

$$\text{溶解度 (\%)} = 100 - 100 \times \{ (b - a) / 10 \}$$

[0168] (15) 樹脂材料の水溶液の粘度安定性

前記の条件で調製した樹脂材料の 10% 水溶液 100 g を 5℃ 下で放置し、液温が 5℃ となった時点の粘度 c を求め、5℃ 下で 48 時間放置した際の粘度 d と比較し、それらの比 (粘度比) d/c より、水溶液の粘度安定性を求めた。 d/c の値が大きいほど、5℃ 下で放置した場合の粘度上昇が大きいことを示し、粘度安定性が悪いことを意味する。なお、粘度 (mPa·s) はロータ回転数 60 rpm、温度 20℃ の条件で、B 型粘度計 (東機産業株式会社製「BL11」) を用いて測定した値である。

[0169] (16) 樹脂材料の色相 (YI)

樹脂材料の色相は、粉末のイエローインデックス (YI) により求めた。篩 (目開き: 100 μm、1,000 μm) を用いて 100 μm 未満および 1,000 μm を超える粒子を除去した後、カラーメーター (スガ試験機株式会社製「SM-T-H1」) を用いて測定した。なお、YI は JIS Z 8722:2009 および JIS K 7373:2006 に準じて測定、計算された値である。

[0170] (17) 構造 (I)、(II) の含有量

ビニルアルコール重合体を内部標準物質としてテトラメチルシラン、添加剤としてテトラフルオロ酢酸を含むジメチルスルホキシド (DMSO)-d₆ に溶解し、500 MHz の ¹H-NMR (日本電子株式会社製「JMT-C-400/54/SS」) を用いて 45℃ で測定した。エチレン単位、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位のピーク強度と構造 (I)、(II) が有するメトキシ基のメチル水素またはエトキシ基のメチレン水素のピーク強度比より構造 (I)、(II) の含有量を求めた。なお、構造 (I) が有するメトキシ基のメチル水素またはエトキシ基のメチレン水素のピーク、およ

び構造 (11) が有するメトキシ基のメチル水素またはエトキシ基のメチレン水素のピークは、それぞれ 3.07 ppm、3.09 ppm 付近に検出された。

[0171] (18) 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添加剤としてテトラフルオロ酢酸を含むジメチルスルホキシド (DMSO) -d₆ に溶解し、500 MHz の¹³C-NMR (日本電子株式会社製「JMT C-400/54/SS」) 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。

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

[0172] <合成例 1 : 酢酸ビニル合成触媒の調製>

シリカ球体担体に、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム水溶液およびテトラクロロ金酸四水和物水溶液を含む担体吸水量相当の水溶液を含浸し、メタケイ酸ナトリウム 9 水和物を含む水溶液に浸漬し、静置する。続いて、ヒドラジン水和物水溶液を添加し、室温で静置した後、水中に塩化物イオンが無くなるまで水洗し、乾燥する。パラジウム／金／担体組成物を酢酸水溶液に浸漬し静置する。次いで、水洗し乾燥する。その後、酢酸カリウムの担体吸水量相当水溶液に含浸し、乾燥することで酢酸ビニル合成触媒が得られる。

[0173] <合成例 2 : 稲わら由来のバイオエチレンの製造>

C3 植物である稲わらを原料に、アルカリ処理工程、糖化処理工程、エタノール化工程を経て処理することにより、バイオエタノールを得る。このバイオエタノールを、モルデナイトを触媒とした 190℃ での脱水反応処理を

行うことにより、C 3 植物由来のバイオエチレンが得られる。

[0174] <合成例 3 : 稲わら由来のバイオ酢酸の製造>

合成例 2 で得たバイオエタノールを酸化することで C 3 植物由来のバイオ酢酸が得られる。

[0175] <実施例 1>

合成例 1 で得た触媒をガラスビーズで希釈して SUS 製反応管に充填し、エチレン、酸素、水、酢酸、および窒素の混合ガスを流通させ、反応を行った。エチレンは C 4 植物であるサトウキビ由来のバイオエチレン (Braskem S. A. 製) を使用した。また、酢酸は C 4 植物であるサトウキビ由来のバイオ酢酸を気化させてから蒸気で反応系に導入した。反応出口ガスを分析することで酢酸ビニルの収量および選択率を得た。得られた酢酸ビニルを前記方法で分析し $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ 、ならびに硫黄分を測定した。得られた酢酸ビニルを VAM-1 とし、結果を表 1 に記載した。

[0176] <実施例 2>

バイオ酢酸の全量を石油由来の酢酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。反応出口ガスを分析することで、酢酸ビニルの収量および選択率を得た。得られた酢酸ビニルを前記方法で分析し $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ 、ならびに硫黄分を測定した。得られた酢酸ビニルを VAM-2 とし、結果を表 1 に記載した。

[0177] <実施例 3>

バイオエチレンの半量を石油由来のエチレンに、バイオ酢酸の全量を石油由来の酢酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。反応出口ガスを分析することで、酢酸ビニルの収量および選択率を得た。得られた酢酸ビニルを前記方法で分析し $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ 、ならびに硫黄分を測定した。得られた酢酸ビニルを VAM-3 とし、結果を表 1 に記載した。

[0178] <実施例 4>

バイオエチレンの全量を合成例 2 で得た C 3 植物由来のエチレンに、バイ

オ酢酸の全量を合成例 3 で得た C 3 植物由来の酢酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。反応出口ガスを分析することで、酢酸ビニルの収量および選択率を得た。得られた酢酸ビニルを前記方法で分析し¹⁴C/C および $\delta^{13}\text{C}$ 、ならびに硫黄分を測定した。得られた酢酸ビニルを VAM-4 とし、結果を表 1 に記載した。

[0179] <実施例 5>

バイオエチレンの全量を合成例 2 で得た C 3 植物由来のエチレンに、バイオ酢酸の全量を石油由来の酢酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。反応出口ガスを分析することで、酢酸ビニルの収量および選択率を得た。得られた酢酸ビニルを前記方法で分析し¹⁴C/C および $\delta^{13}\text{C}$ 、ならびに硫黄分を測定した。得られた酢酸ビニルを VAM-5 とし、結果を表 1 に記載した。

[0180] <実施例 6>

バイオエチレンの半量を合成例 2 で得た C 3 植物由来のエチレンに、残る半量を石油由来のエチレンに、バイオ酢酸の全量を石油由来の酢酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。反応出口ガスを分析することで、酢酸ビニルの収量および選択率を得た。得られた酢酸ビニルを前記方法で分析し¹⁴C/C および $\delta^{13}\text{C}$ 、ならびに硫黄分を測定した。得られた酢酸ビニルを VAM-6 とし、結果を表 1 に記載した。

[0181] <比較例 1>

バイオエチレンの全量を石油由来のエチレンに、バイオ酢酸の全量を石油由来の酢酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。反応出口ガスを分析することで、酢酸ビニルの収量および選択率を得た。得られた酢酸ビニルを前記方法で分析し¹⁴C/C および $\delta^{13}\text{C}$ 、ならびに硫黄分を測定した。得られた酢酸ビニルを VAM-C1 とし、結果を表 1 に記載した。

[0182]

[表1]

	エチレン	酢酸	空時収量 [g/L・触媒・時]	選択率 [%]	$^{14}\text{C}/\text{C}$ [-]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	S [ppm]
実施例1	サトウキビ(C4植物)由来100%	サトウキビ(C4植物)由来100%	748	90.0	9.5×10^{-3}	-12	1.2
実施例2	サトウキビ(C4植物)由来100%	石油由来100%	749	90.3	5.0×10^{-3}	-20	0.7
実施例3	サトウキビ(C4植物)由来50%/石油由来50%	石油由来100%	747	90.1	2.4×10^{-3}	-22	0.3
実施例4	稲わら(C3植物)由来100%	稲わら(C3植物)由来100%	748	90.2	9.5×10^{-3}	-38	1.0
実施例5	稲わら(C3植物)由来100%	石油由来100%	745	90.2	5.1×10^{-3}	-32	0.6
実施例6	稲わら(C3植物)由来50%/石油由来50%	石油由来100%	746	90.0	2.5×10^{-3}	-28	0.3
比較例1	石油由来100%	石油由来100%	749	90.3	$<1.0 \times 10^{-4}$	-25	<0.01

表1中、Sは酢酸ビニル中の硫黄分の含有量である。

なお、実施例1から6に記載の方法で得られた酢酸ビニルには、硫黄分としてジメチルスルフィドおよび／またはジメチルスルホキシドが含まれていた。

[0183] <参考例1>

実施例1で得られた酢酸ビニル(VAM-1)に、重合禁止剤としてヒドロキノン₂を3ppm添加する。

[0184] <参考例2>

実施例1で得られた酢酸ビニル(VAM-1)に、重合禁止剤としてヒドロキノン₂を15ppm添加する。

[0185] <実施例7>

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および重合開始剤の添加口を備えた反応器に、実施例1で得た酢酸ビニル(VAM-1)720質量部およびメタノール280質量部を仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.13質量部を添加し重合を開始した。60℃で3時間重合した後、冷却して重合を停止した。続いて、30℃、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルの除去を行い、酢酸ビニル重合体のメタノール溶液を得た。次に、このメタノール溶液にさらにメタノールを加えて調製した酢酸ビニル重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウム濃度が10質量%のメタノール溶液9.2質量部を添加して、40℃でけん化を行った。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加後約15分でゲル状物が生成するので、これを粉碎器にて粉碎し、さらに40℃で

1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル500部を加え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が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得た。この白色固体にメタノール2,000部を加えて室温で3時間放置洗浄した。この洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機にて120℃で4.5時間加熱処理してビニルアルコール重合体(PVOH-1)を得た。PVOH-1の物性を表2に示した。

[0186] <実施例8>

酢酸ビニルの全量をVAM-2に変更したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-2)を得た。PVOH-2の物性を表2に示した。

[0187] <実施例9>

酢酸ビニルの全量をVAM-3に変更したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-3)を得た。PVOH-3の物性を表2に示した。

[0188] <実施例10>

酢酸ビニルの半量をVAM-1に、残る半量をVAM-C1に変更したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-4)を得た。PVOH-4の物性を表2に示した。

[0189] <実施例11>

酢酸ビニルの全量をVAM-4に変更したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-5)を得た。PVOH-5の物性を表2に示した。

[0190] <実施例12>

酢酸ビニルの全量をVAM-5に変更したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-6)を得た。PVOH-6の物性を表2に示した。

[0191] <実施例13>

酢酸ビニルの全量をVAM-6に変更したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-7)を得た。PVOH-7の物性を表2に示した。

[0192] <実施例14>

酢酸ビニルの半量をVAM-4に、残る半量をVAM-C1に変更したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-8)を得た。PVOH-8の物性を表2に示した。

[0193] <比較例2>

酢酸ビニルの全量をVAM-C1に変更したこと以外は、実施例4と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-C1)を得た。PVOH-C1の物性を表1に示した。

[0194] [表2]

	酢酸ビニル	粘度平均重合度	けん化度 [モル%]	0.1%水溶液 表面張力 [dyne/cm]	$^{14}\text{C}/\text{C}$ [-]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
実施例7	VAM-1	1,616	99.6	64.7	9.5×10^{-13}	-12
実施例8	VAM-2	1,626	99.7	64.9	9.5×10^{-13}	-13
実施例9	VAM-3	1,650	99.7	65.3	5.0×10^{-13}	-19
実施例10	VAM-1/VAM-C1=50/50	1,630	99.6	64.9	5.0×10^{-13}	-20
実施例11	VAM-4	1,620	99.7	64.9	9.5×10^{-13}	-38
実施例12	VAM-5	1,642	99.7	65.2	9.5×10^{-13}	-38
実施例13	VAM-6	1,631	99.6	64.8	5.0×10^{-13}	-32
実施例14	VAM-4/VAM-C1=50/50	1,628	99.7	64.7	5.0×10^{-13}	-31
比較例2	VAM-C1	1,690	99.7	65.2	$<1.0 \times 10^{-14}$	-25

[0195] 前記表2から明らかなように、異なる $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ を有する酢酸ビニルであっても、同条件で重合およびけん化すれば、同じ物性のビニルアルコール重合体を得られる。

[0196] <実施例15>

(エチレン-酢酸ビニル共重合体の製造)

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を備えた250L加圧反応槽に、VAM-1を105kg、およびメタノールを32.3kg仕込み、65℃に昇温した後、30分間窒素バブリングして反応槽内を窒素置換した。次いで反応槽圧力(エチレン圧力)が3.67MPa

Paとなるようにエチレンを昇圧して導入した。エチレンには、サトウキビ由来のエチレン（Braskem S. A. 製）を用いた。反応槽内の温度を65℃に調整した後、開始剤として16.8gの2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）をメタノール溶液として添加し、重合を開始した。重合中はエチレン圧力を3.67MPaに、重合温度を65℃に維持した。3時間後に酢酸ビニルの重合率が45%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下で未反応の酢酸ビニルを除去した後、得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体にメタノールを添加して20質量%メタノール溶液とした。

[0197]（けん化および洗浄）

得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ジャケットの20質量%メタノール溶液250kgを、攪拌機、窒素導入口、還流冷却器および溶液添加口を備えた500L反応槽に入れ、かかる溶液に窒素を吹き込みながら60℃に昇温し、水酸化ナトリウム4kgを濃度2規定のメタノール溶液として添加した。水酸化ナトリウムの添加終了後、系内温度を60℃に保ちながら2時間攪拌してけん化反応を進行させた。2時間経過した後に、再度、同様の方法で水酸化ナトリウムを4kg添加し、2時間加熱攪拌を継続した。その後、酢酸を14kg添加してけん化反応を停止し、イオン交換水50kgを添加した。加熱攪拌しながら反応槽外にメタノールと水を留出させ反応液を濃縮した。3時間経過した後、さらにイオン交換水50kgを添加し、エチレン-ビニルアルコール共重合体を析出させた。デカンテーションにより析出したエチレン-ビニルアルコール共重合体を収集し、ミキサーで粉碎した。得られたエチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH-1）粉末を酢酸1gに対して水1L（1g/L）の酢酸水溶液（浴比20、イオン交換水200Lに対し粉末10kgの割合）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌

洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行った。これを60℃で16時間乾燥させることでEVOH-1の粗乾燥物を得た。

[0198] (含水ペレットの製造)

得られたEVOH-1の粗乾燥物25kgを、ジャケット、攪拌機および還流冷却器を備えた100L攪拌槽に入れ、さらに水20kgおよびメタノール20gを加え、70℃に昇温して溶解させた。この溶解液を径3mmのガラス管を通して5℃に冷却した質量比で水/メタノール=90/10の混合液中に押し出してストランド状に析出させ、このストランドをストランドカッターでペレット状にカットすることでEVOH-1の含水ペレットを得た。このEVOH-1の含水ペレットを濃度1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。これを脱液し、さらに1g/Lの酢酸水溶液（浴比20）に投入して2時間攪拌洗浄した。脱液後、酢酸水溶液を更新し同様の操作を行った。酢酸水溶液で洗浄してから脱液したものを、イオン交換水（浴比20）に投入して攪拌洗浄を2時間行い脱液する操作を3回繰り返して精製を行い、けん化反応時の触媒残渣とストランド析出時に使用したメタノールが除去された、EVOH-1の含水ペレットを得た。得られたEVOH-1の含水ペレットの含水率をメトラー社のハロゲン水分計「HR73」で測定した。

[0199] (ペレットの製造)

得られたEVOH-1の含水ペレットを酢酸ナトリウム、酢酸、リン酸濃およびホウ酸が含まれる水溶液（浴比20）に投入し、定期的に攪拌しながら4時間浸漬した。なお、各成分の濃度は、得られたEVOH-1ペレットにおける各成分の含有量が表3に記載のとおりとなるように調整した。浸漬後に脱液し、空気下で80℃、3時間、および空気下で130℃、7.5時間乾燥することにより、酢酸ナトリウム、酢酸、リン酸およびホウ酸を含むEVOH-1ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0200] <実施例16>

酢酸ビニルの全量をVAM-2に変更したこと以外は、実施例15と同様

にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-2）ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0201] <実施例17>

酢酸ビニルの全量をVAM-3に変更したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-3）ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0202] <実施例18>

酢酸ビニルの半量をVAM-1に、残る半量をVAM-C1に変更したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-4）ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0203] <実施例19>

エチレンの全量を石油由来のエチレンに変更したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-5）ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0204] <実施例20>

エチレンの半量を石油由来のエチレンに変更したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-6）ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0205] <実施例21>

エチレンの全量を稲わら由来のエチレンに、酢酸ビニルの全量をVAM-4に変更したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-7）ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0206] <実施例22>

エチレンの全量を稲わら由来のエチレンに、酢酸ビニルの全量をVAM-5に変更したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-8）ペレットを得た。物性を表3に示した。

[0207] <実施例 2 3>

エチレンの全量を稲わら由来のエチレンに、酢酸ビニルの全量を VAM-6 に変更したこと以外は、実施例 1 5 と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH-9) ペレットを得た。物性を表 3 に示した。

[0208] <実施例 2 4>

エチレンの全量を稲わら由来のエチレンに、酢酸ビニルの半量を VAM-6、残り半量を VAM-C 1 に変更したこと以外は、実施例 1 5 と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH-10) ペレットを得た。物性を表 3 に示した。

[0209] <実施例 2 5>

エチレンの全量を石油由来のエチレンに、酢酸ビニルの全量を VAM-4 に変更したこと以外は、実施例 1 5 と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH-11) ペレットを得た。物性を表 3 に示した。

[0210] <実施例 2 6>

エチレンの半量を稲わら由来のエチレンに、残り半量を石油由来のエチレンに、酢酸ビニルの全量を VAM-4 に変更したこと以外は、実施例 1 5 と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH-12) ペレットを得た。物性を表 3 に示した。

[0211] <比較例 3>

酢酸ビニルの全量を VAM-C 1 に、エチレンの全量を石油由来のエチレンに変更した以外は、実施例 8 と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH-C 1) ペレットを得た。物性を表 3 に示した。

[0212]

[表3]

	原料		EVOHペレット							評価	
	エチレン	酢酸ビニル	エチレン単位含有量	けん化度	カルボキ酸含有量	金属イオン含有量	リン酸化合物含有量	ホウ素化合物含有量	$^{14}\text{C}/\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	酸素透過度
			モル%	モル%	ppm	ppm	ppm	ppm	—	‰	$\text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$
実施例15	サトウキビ(C4植物)由来100%	VAM-1	32	>99	250	200	10	700	9.5×10^{-13}	-12	0.3
実施例16	サトウキビ(C4植物)由来100%	VAM-2	32	>99	250	200	10	700	9.5×10^{-13}	-13	0.3
実施例17	サトウキビ(C4植物)由来100%	VAM-3	32	>99	250	200	10	700	6.6×10^{-13}	-17	0.3
実施例18	サトウキビ(C4植物)由来100%	VAM-1/VAM-C1=50/50	32	>99	250	200	10	700	6.6×10^{-13}	-16	0.3
実施例19	石油由来100%	VAM-1	32	>99	250	200	10	700	6.8×10^{-13}	-16	0.3
実施例20	サトウキビ(C4植物)由来50%／石油由来50%	VAM-1	32	>99	250	200	10	700	8.4×10^{-13}	-14	0.3
実施例21	稲わら(C3植物)由来100%	VAM-4	32	>99	250	200	10	700	9.5×10^{-13}	-38	0.3
実施例22	稲わら(C3植物)由来100%	VAM-5	32	>99	250	200	10	700	9.5×10^{-13}	-39	0.3
実施例23	稲わら(C3植物)由来100%	VAM-6	32	>99	250	200	10	700	6.6×10^{-13}	-34	0.3
実施例24	稲わら(C3植物)由来100%	VAM-4/VAM-C1=50/50	38	>99	250	200	10	700	6.6×10^{-13}	-33	0.3
実施例25	石油由来100%	VAM-4	38	>99	250	200	10	700	6.8×10^{-13}	-41	0.3
実施例26	稲わら(C3植物)由来50%／石油由来50%	VAM-4	32	>99	250	200	10	700	8.4×10^{-13}	-36	0.3
比較例3	石油由来100%	VAM-C1	32	>99	250	200	10	700	$<1.0\times 10^{-14}$	-25	0.3

[0213] 前記得られたEVOH-1からEVOH-6、およびEVOH-C1の $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ を前記方法で測定したところ。使用した酢酸ビニルおよびエチレンの $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ の値とほぼ同じ値を示す。またEVOH-1からEVOH-6の $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ は全量石油由来の酢酸ビニル

を重合したEVOH-C1とは異なり、エチレンービニルアルコール共重合体の $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ を測定することで、その原料を特定すること可能である。したがって、エチレンー酢酸ビニルアルコール共重合体の追跡が可能である。

[0214] 表3に示すように、実施例15から26の各EVOH組成物は、植物由来の原料を一部に用いていながら、化石資源由来のみのもの（比較例3のEVOH組成物）と遜色のない高い酸素バリア性を有している。

[0215] <実施例27>

酢酸ビニルに対して酢酸メチルを500ppm添加したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-13）ペレットを得た。EVOH-1とEVOH-13の物性を比較した結果、EVOH-13の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-1とEVOH-13で差は見られなかった。

[0216] <実施例28>

酢酸ビニルに対して酢酸エチルを350ppm添加し、重合溶媒をメタノールからエタノールに変更したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-14）ペレットを得た。EVOH-1とEVOH-14の物性を比較した結果、EVOH-14の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-1とEVOH-14で差は見られなかった。

[0217] <実施例29>

酢酸ビニルに対して酢酸メチルを500ppm添加したこと以外は、実施例21と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-15）ペレットを得た。EVOH-1とEVOH-15の物性を比較した結果、EVOH-15の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-1とEVO

H-15で差は見られなかった。

[0218] <実施例30>

酢酸ビニルに対して酢酸エチルを350ppm添加し、重合溶媒をメタノールからエタノールに変更したこと以外は、実施例21と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH-16)ペレットを得た。EVOH-7とEVOH-16の物性を比較した結果、EVOH-16の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-7とEVOH-16で差は見られなかった。

[0219] <実施例31>

酢酸ビニルに対してL-アスコルビン酸を50ppm添加したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH-17)ペレットを得た。EVOH-1とEVOH-17の物性を比較した結果、EVOH-17の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-1とEVOH-17で差は見られなかった。

[0220] <実施例32>

酢酸ビニルに対してエリスルビン酸を50ppm添加したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH-18)ペレットを得た。EVOH-1とEVOH-18の物性を比較した結果、EVOH-18の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-1とEVOH-17で差は見られなかった。

[0221] <実施例33>

酢酸ビニルに対してグルコノデルタラクトンを50ppm添加したこと以外は、実施例15と同様にして反応を行い、エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH-19)ペレットを得た。EVOH-1とEVOH-19の物性を比較した結果、EVOH-19の方が製膜欠点およびロール端部着

色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-1とEVOH-19で差は見られなかった。

[0222] <実施例34>

酢酸ビニルに対してL-アスコルビン酸を50ppm添加したこと以外は、実施例21と同様にして反応を行い、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH-20)ペレットを得た。EVOH-7とEVOH-20の物性を比較した結果、EVOH-20の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-7とEVOH-20で差は見られなかった。

[0223] <実施例35>

酢酸ビニルに対してエリスルビン酸を50ppm添加したこと以外は、実施例21と同様にして反応を行い、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH-21)ペレットを得た。EVOH-7とEVOH-21の物性を比較した結果、EVOH-21の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-7とEVOH-21で差は見られなかった。

[0224] <実施例36>

酢酸ビニルに対してグルコノデルタラクトンを50ppm添加したこと以外は、実施例21と同様にして反応を行い、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH-22)ペレットを得た。EVOH-7とEVOH-22の物性を比較した結果、EVOH-22の方が製膜欠点およびロール端部着色が改善した。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ および酸素透過度はEVOH-1とEVOH-22で差は見られなかった。

[0225] 実施例15、21および31から36より、本発明の酢酸ビニルを用い、さらに多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシラクトン系化合物および重合開始剤の共存下に酢酸ビニルを単独あるいは他のモノマーと重合、特に酢酸ビニルとエチレンを共重合させると、得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体は、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の原料として有

用で、かかる共重合体をけん化して得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は、製膜時にフィッシュアイが抑制でき、さらに色相に優れる。

[0226] <実施例 37>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを0.5質量部添加したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-9)を得た。PVOH-1とPVOH-9を目視確認した結果、PVOH-9の方がより白色であり、色相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-1とPVOH-9で差は見られなかった。

[0227] <実施例 38>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを4質量部添加したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-10)を得た。PVOH-1とPVOH-10を目視確認した結果、PVOH-10の方がより白色であり、色相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-1とPVOH-10で差は見られなかった。

[0228] <実施例 39>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを4質量部、クエン酸を5ppm添加したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-11)を得た。PVOH-1とPVOH-11を目視確認した結果、PVOH-11の方がより白色であり、色相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-1とPVOH-11で差は見られなかった。

[0229] <実施例 40>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを4質量部、クエン酸を10ppm添加したこと以外は、実施例7と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-12)を得た。PVOH-1とPVOH-12を目視確認した結果、PVOH-12の方がより白色であり、色

相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-1とPVOH-12で差は見られなかった。

[0230] <実施例41>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを0.5質量部添加したこと以外は、実施例11と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-13)を得た。PVOH-5とPVOH-13を目視確認した結果、PVOH-13の方がより白色であり、色相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-5とPVOH-13で差は見られなかった。

[0231] <実施例42>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを4質量部添加したこと以外は、実施例11と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-14)を得た。PVOH-5とPVOH-14を目視確認した結果、PVOH-14の方がより白色であり、色相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-5とPVOH-14で差は見られなかった。

[0232] <実施例43>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを4質量部、クエン酸を5ppm添加したこと以外は、実施例11と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(PVOH-15)を得た。PVOH-5とPVOH-15を目視確認した結果、PVOH-13の方がより白色であり、色相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-5とPVOH-15で差は見られなかった。

[0233] <実施例44>

酢酸ビニルに対してアセトアルデヒドジメチルアセタールを4質量部、クエン酸を10ppm添加したこと以外は、実施例11と同様にして反応を行い、ビニルアルコール重合体(EVOH-15)を得た。PVOH-5とPVOH-15を目視確認した結果、PVOH-13の方がより白色であり、

色相に優れていた。このとき、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ はPVOH-5とPVOH-15で差は見られなかった。

[0234] 実施例7、14および37から44より、アセトアルデヒドジメチルアセタールを添加した酢酸ビニルを用いることで、良好な品質の酢酸ビニル重合体を得ることができ、かかる重合体は、色相に優れたビニルアルコール重合体を得るための原料としても有用である。

[0235] <実施例45>

還流冷却器、原料供給ライン、反応液取出ライン、温度計、窒素導入口、エチレン導入口および攪拌翼を備えた連続重合槽を用いた。連続重合槽にVAM-1を671L/h、メタノールを148L/h、開始剤としてn-プロピルパーオキシジカーボネートの1%メタノール溶液を1.0L/h、それぞれ定量ポンプを用いて連続的に供給した。n-プロピルパーオキシジカーボネートの添加量はVAM-1に対して0.00132質量%であった。連続重合槽内のエチレン圧力が0.23MPaになるように調整した。エチレンには、サトウキビ由来のエチレン(Braskem S. A. 製)を用いた。連続重合槽内の液面が一定になるように連続重合槽から重合液を連続的に取り出した。連続重合槽の出口での重合率が26%になるように調整した。この時、連鎖移動剤としてプロパンチオールをVAM-1に対して0.00042質量%の系内濃度(連続的に抜き取る重合液中の残存酢酸ビニルを100とした際のそれに対する濃度)となるように連続的に添加した。連続重合槽の滞留時間は5時間であった。連続重合槽の出口の温度は60℃とした。連続重合槽より重合液を回収し、温水浴で75℃に加熱しながら重合液にメタノール蒸気を導入することで残存する酢酸ビニルの除去を行い、エチレン変性ビニルエステル重合体(以下、EVAcと記すことがある)のメタノール溶液(EVAcの濃度32%)を得た。除去工程での平均滞留時間は2時間、得られたエチレン変性ビニルエステル重合体のメタノール溶液中に残存する酢酸ビニルは0.1%であった。

[0236] 続いて、40℃で、けん化工程に供する含水率を0.5%、けん化触媒と

してエチレン変性ビニルエステル重合体に対してモル比0.012の割合で水酸化ナトリウムを用い、1時間けん化反応を行った。得られる重合体をメタノールに浸漬し洗浄を行った。次いで溶媒を遠心分離で除去したのち乾燥を行い、計算上、エチレン単位の含有率が2モル%、粘度平均重合度が1,700、けん化度が98.5モル%、1,2-グリコール結合量が1.6モル%、片末端でのプロピル基の含有率が0.0061モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH-23)を主成分とし、酢酸ナトリウムの含有量が0.42質量%である組成物を得た。

[0237] 得られる組成物を用いて、EVOH-23の90℃で5時間加熱した際の溶解度、水溶液の粘度安定性、色相を測定した。溶解度、水溶液の粘度安定性、色相(YI)は良好であった。

[0238] <実施例46>

使用した重合装置の概略図を図1に、攪拌翼の概略図を図2に示す。攪拌翼8としてマックスブレンド翼〔株式会社神鋼環境ソリューション製、攪拌翼径(直径)d:1.1m、翼(パドル)幅b:1.5m〕を備えた略円柱状の重合槽1〔容量:7,000L、槽内径D:1.8m〕に、槽内エチレン圧力が0.23MPaとなるように導管5からエチレンを、3L/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。エチレンには、サトウキビ由来のエチレン(Braskem S.A.製)を用いた。また、導入管10と熱交換器2とを介して、VAM-1含有液(VAM-1:777L/hr、メタノール:170L/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。VAM-1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VAM-1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 2.2 kW/m^3 であり、フルード数 F_r は 0.13 となるように調整した。翼（パドル）全体が反応液に浸かり、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°C 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、エチレンー酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度32質量%）を得た。

[0239] 続いて、前記重合工程で得られたエチレンー酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度32質量%）に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（濃度4質量%）を、前記エチレンー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。さらに、ソルビン酸のメタノール溶液（濃度10質量%）を、前記エチレンー酢酸ビニル共重合体100質量部に対して 0.00018 質量部添加し、得られた混合物をスタティックミキサーで混合した後、ベルト上に載置し、 40°C で18分保持してけん化反応を進行させた。その後、前記混合物を粉碎、乾燥し、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH-24）を得た。分析の結果、エチレン単位の含有量2モル%、粘度平均重合度1,700、けん化度98.5モル%、構造（I）の含有量 0.00114 モル%、構造（II）の含有量 0.0002 モル%、エチレン単位のブロックキャラクターは 0.95 であった。

[0240] <実施例47>

ジャケット、攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を備えた250L加圧反応槽に、VAM-1を83.0kg、およびメタノールを26.6kg仕込み、 60°C に昇温した後、30分間窒素バブリングして反応槽内を窒素置換した。次いで反応槽圧力（エチレン圧力）が 3.6 MPa となるようにエチレンを昇圧して導入した。エチレンには、サトウキビ由来のエチレン（Braskem S. A. 製）を用いた。反応槽内の温度を 60°C に調整した後、開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチ

ルバレロニトリル) の 2.5 g/L のメタノール溶液を初期供給量 362 mL、連続供給量 1,120 mL/h r で供給した。重合中はエチレン圧力を 3.6 MPa に、重合温度を 60℃ に維持した。酢酸ビニルの重合率が約 40% となったところでソルビン酸を添加し、冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下で未反応の酢酸ビニルを除去した後、得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体にメタノールを添加して 20 質量%メタノール溶液とした。

[0241] 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をけん化反応器に仕込み、水酸化ナトリウムの 2 モル/L メタノール溶液を、共重合体中のビニルエステル成分に対して 3 当量となるように添加し、メタノールを加えて共重合体濃度が 5% になるように調製した。この溶液を 60℃ に昇温し、攪拌しながら 3 時間けん化反応させた。この際、最後の 1 時間は超音波洗浄器 US CLEANER USK-2R を用いて、出力 80W、周波数 40 kHz で、超音波を反応器を介して照射しながら反応させた。その後、酢酸と水を添加してけん化反応を停止させるとともに、エチレン-ビニルアルコール共重合体を析出させた。析出したエチレン-ビニルアルコール共重合体を回収し、細かく砕いて含水チップを得た後、酢酸水溶液およびイオン交換水を用いて洗浄し、さらに酢酸ナトリウムおよび酢酸を含む水溶液で浸漬処理を行った。この水溶液と含水チップを分離して脱液した後、熱風乾燥機に入れて 80℃ で 3 時間、次いで 110℃ で 35 時間乾燥を行って、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH-25) を乾燥チップとして得た。分析の結果、けん化度 99.9 モル%以上、構造 (I) の含有量 0.0071 モル%、構造 (II) の含有量 0.0027 モル%であった。また、ナトリウムおよび酢酸の含有量はそれぞれ 180 ppm、300 ppm であった。

[0242] <実施例 48>

以下の方法で追跡を行う。

市販の包装容器 10 サンプルからエチレン-ビニルアルコール共重合体を

含有するバリア層を取り出す。

このサンプルについて、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ を前記方法により求める。得られた値と製造時に予め記録しておいた $^{14}\text{C}/\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ との値を比較することで自社製品であるか否かを判定する。

[0243] <実施例 49>

前記実施例 8 から 13 で得られた EVOH-1 から EVOH-6 を用いて前記方法にてフィルム 1 から 6 を得た。得られたフィルム 1 から 6 をそれぞれ包装袋 1 から 6 として回収した。回収物の $^{14}\text{C}/\text{C}$ および $\delta^{13}\text{C}$ の値を前記方法により測定したところ、実施例 8 から 13 で得られた値と一致した。

産業上の利用可能性

[0244] 本発明の酢酸ビニルは従来の酢酸ビニルとは異なり、 $^{14}\text{C}/\text{C}$ の値が異なる。したがって、本発明の酢酸ビニルを重合して得られる酢酸ビニルを単量体単位として含む酢酸ビニル重合体およびそのけん化物であるビニルアルコール重合体も従来品とは異なる $^{14}\text{C}/\text{C}$ の値を有する。この違いを利用して市場から回収した酢酸ビニル重合体またはビニルアルコール重合体が本発明の酢酸ビニルを用いたものかどうか判定が可能であり、自社製品の追跡が可能となる。

符号の説明

- [0245]
- 1 重合槽
 - 2 熱交換器
 - 3 から 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

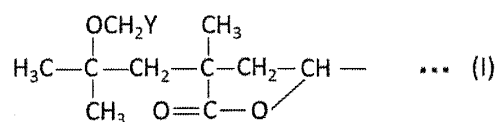
請求の範囲

- [請求項1] 全炭素に対する炭素 14 の比が 1.0×10^{-14} 以上である酢酸ビニル。
- [請求項2] 炭素安定同位体比が -20% 以上である請求項 1 に記載の酢酸ビニル。
- [請求項3] 炭素安定同位体比が -20% 未満である請求項 1 に記載の酢酸ビニル。
- [請求項4] 硫黄分を 0 ppm を超えて 100 ppm 以下含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の酢酸ビニル。
- [請求項5] 硫黄分がジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドである、請求項 4 に記載の酢酸ビニル。
- [請求項6] 酢酸エステルを 10 ppm から $1,500 \text{ ppm}$ 含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の酢酸ビニル。
- [請求項7] 前記酢酸エステルが酢酸メチルおよび酢酸エチルの少なくとも 1 種である、請求項 6 に記載の酢酸ビニル。
- [請求項8] 重合禁止剤を 0 ppm を超えて 100 ppm 以下含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の酢酸ビニル。
- [請求項9] 多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシラクトン系化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物を 1 ppm から 500 ppm 含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の酢酸ビニル。
- [請求項10] アセトアルデヒドジメチルアセタールを 0.001 質量部から 10 質量部含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の酢酸ビニル。
- [請求項11] 請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の酢酸ビニルを単量体単位として含有する酢酸ビニル重合体。
- [請求項12] 請求項 11 に記載の酢酸ビニル重合体をけん化してなるビニルアルコール重合体。
- [請求項13] さらにエチレン単位を含有し、その含有量が $1 \text{ mol}\%$ 以上 $60 \text{ mol}\%$ 以下である、請求項 12 に記載のビニルアルコール重合体。

- [請求項14] けん化度が80モル%以上である、請求項12または13に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項15] 粘度平均重合度が200以上5,000以下である、請求項12から14のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項16] 1,2-グリコール結合の含有量が0.2モル%以上2モル%以下である、請求項12から15のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項17] 全炭素に対する炭素14の比が 1.0×10^{-14} 以上である、請求項12から16のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項18] 炭素安定同位体比が-20%以上である、請求項12から17のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項19] 炭素安定同位体比が-20%未満である、請求項12から17のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項20] 硫黄分を0ppmを超えて100ppm以下含む、請求項12から19のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項21] 硫黄分がジメチルスルフィドまたはジメチルスルホキシドである、請求項20に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項22] エチレン単位含有量が1モル%以上15モル%以下、かつ、けん化度が85モル%以上99.9モル%以下であり、
重合体末端にプロピル基を有し、全単量体単位に対する前記プロピル基の含有量が0.0005モル%以上0.1モル%以下である、請求項12から21のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項23] 重合体末端にアルコキシ基を有し、全単量体単位に対する前記アルコキシ基の含有量が0.0005モル%以上1モル%以下である、請求項12から22のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。
- [請求項24] 重合体末端に下記の構造(Ⅰ)および構造(ⅠⅠ)を有し、ビニルアルコール重合体を構成する全単量体単位に対する構造(Ⅰ)および構造(ⅠⅠ)の合計含有量が0.001モル%以上0.1モル%以下

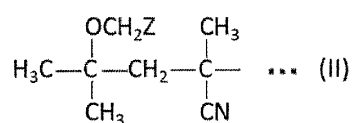
である、請求項 12 から 23 のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。

[化1]



(式中、Y は水素原子またはメチル基である。)

[化2]



(式中、Z は水素原子またはメチル基である。)

[請求項25]

エチレン単位含有量が1モル%以上15モル%以下、かつ、けん化度が85モル%以上99.9モル%以下であり、

前記構造 (I) および前記構造 (II) の合計に対する構造 (I) のモル比 $R = \frac{I}{I + II}$ が下記式 (1)

$$R < 0.92 - E_t / 100 \quad (1)$$

を満たす、請求項 24 に記載のビニルアルコール重合体。

(式 (1) 中、 E_t は前記エチレン単位含有量 (モル%) である。)

[請求項26]

エチレン単位のブロックキャラクターが0.90から0.99である、請求項 13、22 または 25 のいずれか一項に記載のビニルアルコール重合体。

[請求項27]

エチレン単位含有量が15モル%以上60モル%以下、かつ、けん化度が85モル%以上99.9モル%以下であり、

前記構造 (I) および前記構造 (II) の合計含有量が、ビニルアルコール重合体を構成する全単量体単位に対して0.002モル%以上0.02モル%以下であり、かつ、前記構造 (I) および前記構造 (II) の合計に対する構造 (I) のモル比 $R = \frac{I}{I + II}$ が、ビニルアルコール重合体におけるエチレン単位含有量 E_t を用い

て表される下記式 (2)

$$0.8 < R + Et / 100 \quad (2)$$

を満たす、請求項24または25に記載のビニルアルコール重合体。

[請求項28] 全炭素に対する炭素14の比が 1.0×10^{-14} 以上である酢酸ビニルを用いた重合体の追跡方法。

[請求項29] 酢酸ビニルの炭素安定同位体比が -20% 以上である、請求項28に記載の酢酸ビニルを用いた重合体の追跡方法。

[請求項30] 酢酸ビニルの炭素安定同位体比が -20% 未満である、請求項28に記載の酢酸ビニルを用いた重合体の追跡方法。

[請求項31] 請求項28から30のいずれか一項に記載の酢酸ビニルをモノマー単位として含有する酢酸ビニル重合体を用いた重合体の追跡方法。

[請求項32] 請求項31に記載の酢酸ビニル重合体をけん化してなるビニルアルコール重合体を用いた重合体の追跡方法。