

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」ともいう）は、酸素遮断性、保香性、耐油性、非帯電性、機械強度などに優れた高分子材料であり、フィルム、シート、容器などに成形されて広く用いられている。EVOHの製造方法としては、エチレンと酢酸ビニルなどのビニルエステルとを共重合して得られるエチレンービニルエステル共重合体を、ケン化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中でケン化する方法が一般的である。

[0003] ケン化して得られたEVOHのアルコール溶液の後処理方法としては、EVOHのアルコール／水混合溶液を調整し、凝固浴中に押出して、ストランド状に析出させてから切断することにより細孔が均一に分布したミクロポーラスな内部構造をもつEVOH含水ペレットを得る方法（特許文献1）、EVOHのアルコール溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記溶液中のアルコールを水に置換した後、前記装置から導出されたEVOH含水組成物を切断することによりEVOH含水ペレットを得る方法（特許文献2）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-293077号公報

特許文献2：特開2002-121290号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載のEVOH含水ペレットは、細孔径が均一に制御されているため、ケン化残渣の洗浄や乾燥に時間を要したり、高温条件で洗浄する際にペレット同士が膠着を起こしてしまう場合がある。また、特許文献2に記載のEVOH含水ペレットは、多孔質のペレットが得られるものの、細孔径が制御されていないため、ケン化残渣の洗浄や乾燥に時間を要したり、高温条件で洗浄する際にペレット同士が膠着を起こしてしまう場合がある。

[0006] 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、その目的は、ケン化残渣の洗浄が短時間で行えるだけでなく、高温洗浄中のペレット同士の膠着を抑制したEVOH多孔質ペレット及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば上記の目的は、

[1] 細孔を有するエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットであって、 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値(V_1)に対する、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値(V_2)の割合($V_2/V_1 \times 100$)が $25 \sim 40$ 体積%であり、 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ における細孔表面積が $25 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ である、エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット；

[2] $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔のメディアン径が $0.05 \sim 0.13 \mu\text{m}$ である、[1]のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット；

[3] 平均粒子径が $2.5 \sim 8 \text{ mm}$ である、[1]または[2]のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット；

[4] 水を含む、[1]～[3]のいずれかのエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット；

[5] 含水率が $5 \sim 50$ 質量%である、[4]のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット；

〔6〕含水率 $W1$ が10～90質量%である含水エチレンービニルアルコール共重合体を押出機に導入し、熔融混練する第1工程、及び前記押出機から吐出された含水エチレンービニルアルコール共重合体を切断することにより、水を含むエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットを得る第2工程を有し、前記押出機から吐出される含水エチレンービニルアルコール共重合体の温度が80～100℃であり、前記エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの、0.005～100 μm の細孔径における細孔容積の合計値($V1$)に対する、0.5～100 μm の細孔径における細孔容積の合計値($V2$)の割合($V2/V1 \times 100$)が25～40体積%であり、前記エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの細孔表面積が25～45 m^2/g である、エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの製造方法；

〔7〕前記第2工程において、前記押出機から吐出された含水エチレンービニルアルコール共重合体を熔融状態で切断する、〔6〕のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの製造方法；

を提供することで達成される。

発明の効果

[0008] 本発明の製造方法によれば、ケン化残渣の洗浄が短時間で行えるだけでなく、高温洗浄中のペレット同士の膠着を抑制したEVOH多孔質ペレット及びその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1～10及び比較例1における二軸押出機のシリンダー構成及びスクリュウ構成を示した図である。

[図2]実施例1～10及び比較例1におけるホットカッターの構成を示した図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書において、数値範囲を表す「～」は、それぞれの下限值及び上限値を含む範囲であることを意味する。例えば、 $A \sim B$ は、 A 以上 B 以下であ

ることを表す。

[0011] <EVOH多孔質ペレット>

本発明のEVOH多孔質ペレットは、細孔を有し、 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値($V1$) (以下、「細孔容積($V1$)」)と略記する場合がある) に対する、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値($V2$) (以下「細孔容積($V2$)」)と略記する場合がある)の割合($V2/V1 \times 100$) (以下、「細孔容積割合($V2/V1$)」)と略記する場合がある)が $25 \sim 40$ 体積%であり、 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ における細孔表面積が $25 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ である。ここで、細孔容積、細孔表面積、及び後述する細孔のメディアン径は、細孔分布から算出することができ、かかる細孔分布は、水銀圧入法により測定されるものを意味するものであり、具体的には実施例に記載の方法に従って測定できる。また、細孔容積割合($V2/V1$)が $25 \sim 40$ 体積%であることは、細孔分布に一定の広がりを持つことを意味する。本発明のEVOH多孔質ペレットは、特に、特定の細孔容積割合を有し、かつ、特定の細孔表面積を有することで、ケン化残渣の洗浄効率が向上し、高温洗浄中のペレット同士の膠着を抑制できる傾向となる。また、特定の細孔容積割合($V2/V1$)及び細孔表面積を有しているため、乾燥効率が高く、得られる乾燥EVOHペレットの熱による劣化を抑制することもできる。上述した効果が最大限発揮される観点から、本発明のEVOH多孔質ペレットは、水を含むEVOH含水多孔質ペレットであることが好ましい。

[0012] 本発明のEVOH多孔質ペレットの $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値($V1$)は 0.2 ml/g 以上が好ましく、 0.22 ml/g 以上がより好ましく、 0.25 ml/g 以上がさらに好ましい。また、細孔容積($V1$)は 0.5 ml/g 以下が好ましく、 0.4 ml/g 以下がより好ましく、 0.35 ml/g 以下がさらに好ましい。細孔容積($V1$)が上記範囲であると、高温洗浄中のペレット同士の膠着を抑制でき、また乾燥効率が高くなる傾向となる。

- [0013] 本発明のEVOH多孔質ペレットの細孔容積割合(V_2/V_1)は25体積%以上であり、28体積%以上が好ましく、30体積%以上がより好ましく、32体積%以上がさらに好ましく、33.5体積%以上がよりさらに好ましい。細孔容積割合(V_2/V_1)が25体積%未満であると、ケン化残渣の洗浄効率が低下するとともに、乾燥に時間がかかることから、生産効率が低下する傾向となる。また、細孔容積割合(V_2/V_1)は40体積%以下であり、38.5体積%以下が好ましい。細孔容積割合(V_2/V_1)が40体積%を超えると、高温洗浄中のペレット同士が膠着しやすい傾向となる。細孔容積割合(V_2/V_1)は、後述する製造方法における、第1工程で使用される押出機のシリンダー温度、押出機に導入される含水EVOHの温度、押出機に導入される含水EVOHの沸点が100℃以下のアルコールの含有率、エチレン単位含有量、及び押出機から吐出される含水EVOHの温度の条件により調整できる。
- [0014] 本発明のEVOH多孔質ペレットの0.005~100 μm における細孔表面積は25 m^2/g 以上であり、30 m^2/g 以上が好ましく、32.0 m^2/g 以上がより好ましい。EVOH多孔質ペレットの前記細孔表面積が25 m^2/g 未満であると、ケン化残渣の洗浄効率が低下する傾向となる。また、EVOH多孔質ペレットの前記細孔表面積は45 m^2/g 以下であり、41 m^2/g 以下が好ましく、39 m^2/g 以下がより好ましく、37 m^2/g 以下がさらに好ましい。EVOH多孔質ペレットの前記細孔表面積が45 m^2/g を超えると、高温洗浄中のペレット同士が膠着しやすい傾向となる。前記細孔表面積は、後述する製造方法における、第1工程で使用される押出機のシリンダー温度、押出機に導入される含水EVOHの温度、押出機に導入される含水EVOHの含水率 W_1 、押出機に導入される含水EVOHの沸点が100℃以下のアルコールの含有率、押出機から吐出される含水EVOHの温度、エチレン単位含有量、及び押出機から吐出され切断されたEVOH多孔質ペレットの含水率 W_2 の条件により調整できる。
- [0015] 本発明のEVOH多孔質ペレットの0.005~100 μm の細孔径にお

ける細孔のメディアン径は、ケン化残渣の洗浄効率、及び乾燥効率の観点から $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、前記メディアン径は、例えば $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよいが、高温洗浄中のペレット同士の膠着が抑制される観点から $0.13\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0016] 本発明のEVOH多孔質ペレットの形状は、球状（または略球状）が好ましい。本発明のEVOH多孔質ペレットの平均粒子径は高温洗浄中のペレット同士の膠着が抑制される観点から 2.5 mm 以上 8 mm 以下が好ましく、 2.8 mm 以上 5 mm 以下がより好ましい。EVOH多孔質ペレットの平均粒子径は、実施例記載の方法で測定できる。

[0017] 本発明のEVOH多孔質ペレットを構成するEVOHは、公知の方法で得ることができ、エチレンービニルエステル共重合体をケン化することで得られる。

[0018] 本発明のEVOH多孔質ペレットを構成するEVOHのエチレン単位含有量は、熔融成形性の観点から $20\text{ mol}\%$ 以上が好ましく、 $24\text{ mol}\%$ 以上がより好ましく、 $26\text{ mol}\%$ 以上がさらに好ましい。一方、エチレン単位含有量はガスバリア性の観点から $60\text{ mol}\%$ 以下が好ましく、 $48\text{ mol}\%$ 以下がより好ましく、 $46\text{ mol}\%$ 以下がさらに好ましい。

[0019] 本発明のEVOH多孔質ペレットを構成するEVOHのケン化度は、特に限定されないが、ガスバリア性を維持するとともに、ロングラン性が良好となる観点から、 $95\text{ mol}\%$ 以上が好ましく、 $98\text{ mol}\%$ 以上がより好ましく、 $99\text{ mol}\%$ 以上がさらに好ましい。一方、前記EVOHのケン化度は、 $100\text{ mol}\%$ 以下であっても、 $99.99\text{ mol}\%$ 以下であってもよい。ケン化度は $^1\text{H-NMR}$ により測定できる。

[0020] 本発明のEVOH多孔質ペレットを構成するEVOHは、エチレン、ビニルエステル及びそのケン化物以外の他の単量体由来の単位を有していてもよい。前記EVOHが前記他の単量体由来の単位を有する場合、前記EVOH

の全構造単位に対する前記他の単量体由来の単位の含有量は30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましく、10モル%以下がさらに好ましく、5モル%以下が特に好ましい。また、前記EVOHが前記他の単量体由来の単位を有する場合、その下限値は0.05モル%であってもよいし0.10モル%であってもよい。前記他の単量体としては、例えば、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等のアルケン；3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン、1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン等のエステル基を有するアルケン又はそのケン化物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、又はモノ若しくはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等ビニルシラン化合物；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。EVOH(A)は、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の手法で後変性されていてもよい。

[0021] 本発明のEVOH多孔質ペレットは、水を含む、EVOH含水多孔質ペレットであることが好ましい。EVOH含水多孔質ペレットの含水率は5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさら

に好ましい。また、EVOH含水多孔質ペレットの含水率は50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましい。EVOH含水多孔質ペレットの含水率が上記範囲であると、細孔表面積及び細孔容積割合(V_2/V_1)を、本発明の範囲に調整しやすい傾向となる。また、EVOH含水多孔質ペレットの含水率が上記範囲であると微細な細孔が安定して存在する傾向となる。

[0022] 本発明のEVOH多孔質ペレットは、熱安定性などの品質を向上させるために、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。添加方法は、特に制限はなく公知の方法が採用できる。例えば、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む水溶液にEVOH多孔質ペレットを浸漬させて、これらを吸着させる方法、本発明の押出機とは別の押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加剤を配合して溶融混練する方法があげられる。

[0023] カルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸などが例示されるが、コスト、入手の容易さなどの面から、酢酸、乳酸又はプロピオン酸を用いることが好ましい。本発明のEVOH多孔質ペレット中のカルボン酸の含有量は色相及び他の層との接着性の観点から10~5000ppmであることが好ましい。カルボン酸の含有量の下限は好適には30ppmであり、さらに好適には50ppmである。また、カルボン酸の含有量の上限は好適には1000ppmであり、さらに好適には500ppmである。

[0024] リン酸化合物としては、リン酸、亜リン酸などの各種の酸やその塩などが例示される。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であることが好ましい。

。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム又はリン酸水素2カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。本発明のEVOH多孔質ペレット中のリン酸化合物の含有量は、成形物の着色及びゲル・ブツの発生を抑制する観点からリン酸根換算で1～1000ppmであることが好ましい。

[0025] ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類などが挙げられるが、これらに限定されない。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸（単にホウ酸と表示）が好ましい。本発明のEVOH多孔質ペレット中のホウ素化合物の含有量は、熱安定性及び成形性の観点から、ホウ素換算で10～2000ppmが好ましく、50～1000ppmがより好ましい。

[0026] アルカリ金属塩を含有させることにより、層間接着性及び相容性を効果的に改善することが可能である。本発明のEVOH多孔質ペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属元素換算で5～5000ppmが好ましい。より好ましくは20～1000ppm、さらに好ましくは、30～750ppmである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、リン酸塩、金属錯体などが挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩などが挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム及びリン酸ナトリウムが好適である。

[0027] アルカリ土類金属塩を含有させることにより、耐着色性が若干悪化する場合があるが、溶融成形時に熱劣化した樹脂が成形機のダイに付着する量を低減することができる。アルカリ土類金属塩は特に限定されず、マグネシウム

塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩などが挙げられ、特にマグネシウム塩とカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種も特に限定されるものではないが、脂肪族カルボン酸アニオンやリン酸アニオンが好適である。中でも、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カルシウム、リン酸マグネシウム及びリン酸カルシウムが好適である。本発明のEVOH多孔質ペレット中のアルカリ土類金属塩の含有量は、色相及びロングラン性の観点から、アルカリ土類金属元素換算で10～1000ppmが好適であり、より好適には20～500ppmである。

[0028] 本発明のEVOH多孔質ペレットは、本発明の効果を阻害しない範囲で、EVOH、水、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩以外の他の添加剤を含んでいてもよい。前記他の添加剤としては、例えば、ブロッキング防止剤、加工助剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、界面活性剤、乾燥剤、酸素吸収剤、架橋剤、各種繊維などの補強剤等が挙げられる。

[0029] EVOH多孔質ペレットは1種単独で用いても2種以上併用してもよい。また、EVOH多孔質ペレットは、1種のEVOHから構成されていてもよく、2種以上のEVOHから構成されていてもよい。

[0030] 本発明のEVOH多孔質ペレットを構成する全樹脂成分の内、EVOHが占める割合は、例えば50質量%超であり、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上がよりさらに好ましく、EVOH多孔質ペレットを構成する全樹脂成分はEVOHのみからなることが特に好ましい。EVOH多孔質ペレットを構成する全樹脂成分が上記範囲であると、本発明の効果が顕著に奏される傾向となる。また、EVOH多孔質ペレットにおけるEVOH及び水が占める割合は80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましい。本発明のEVOH多孔質ペレットにおける、EVOH及び水が占める割合が上記範囲であ

ると、本発明の効果がより顕著に奏される傾向となる。

[0031] <EVOH多孔質ペレットの製造方法>

以下、本発明のEVOH多孔質ペレットの製造方法について説明する。本発明のEVOH多孔質ペレットの製造方法は、含水率W1が10～90質量%である含水EVOHを押出機に導入し、熔融混練する第一工程、及び前記押出機から吐出された含水EVOHを切断することにより、水を含むEVOH多孔質ペレットを得る第二工程を有する。前記押出機から吐出される含水EVOHの温度が80～100℃であり、前記EVOH多孔質ペレットの、0.005～100μmの細孔径における細孔容積の合計値(V1)に対する、0.5～100μmの細孔径における細孔容積の合計値(V2)の割合($V2/V1 \times 100$)が25～40体積%であり、EVOH多孔質ペレットの細孔表面積が25～45m²/gである。

[0032] 本明細書では、押出機に導入される含水EVOHを、本発明で用いられる含水EVOHと称する場合があります、押出機から吐出されて得られた含水EVOHを、本発明で得られる含水EVOHと称する場合がある。

[0033] 本発明で用いられる含水EVOHは、EVOH及び水を含む。前記含水EVOHの含水率W1は10～90質量%である。また、後述する通り、含水EVOHはアルコール、アルカリ金属塩等の他の成分を含んでいてもよい。

[0034] 本発明で用いられる含水EVOHを構成するEVOH（以下、「本発明で用いられるEVOH」または「前記EVOH」と表現する場合がある）は、前記EVOH多孔質ペレットを構成するEVOHと同様のEVOHを好適に用いることができる。

[0035] 前述の通り、前記EVOHは通常、エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られる。エチレンとビニルエステルとの共重合は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合またはバルク重合のいずれであってもよい。また連続式または回分式のいずれであってもよい。溶液重合における重合条件の一例を以下に示す。

[0036] 用いられる溶媒としては、エチレンービニルエステル共重合体およびEVOH

OHの溶解性の点、取り扱い性の点、効率的にアルコールを水に置き換えることができる点等から、沸点が100℃以下のアルコールが好ましい。用いられるアルコールの沸点はより好適には80℃以下であり、さらに好適には70℃以下である。

[0037] 沸点が100℃以下のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどが例示されるが、特にメタノールが好ましい。

[0038] 重合に用いられる開始剤としては、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)、2, 2-アゾビス-(2-シクロプロピルプロピオニトリル)などのアゾニトリル系開始剤およびイソブチリルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエイト、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物系開始剤などが挙げられる。

[0039] ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルが挙げられ、酢酸ビニルが好適である。また、EVOHは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランなどが挙げられる。中でも、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

[0040] 重合条件は以下の通りであることが好ましい。

(1) 温度；好ましくは20~90℃、より好ましくは40℃~70℃。

(2) 時間（連続式の場合は平均滞留時間）；好ましくは2~15時間、より好ましくは3~11時間。

(3) 重合率；仕込みビニルエステルに対して、好ましくは10～90%、より好ましくは30～80%。

(4) 重合後の溶液中の樹脂分；好ましくは5～85質量%、より好ましくは20～70質量%。

なお、エチレンとビニルエステル以外にこれらと共重合し得る単量体を共存させて重合することも可能である。

[0041] 所定の時間重合し、所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去する。その後、未反応ビニルエステルを追い出す。未反応ビニルエステルを追い出す方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部からエチレンを除去した重合溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部より有機溶剤、好適には沸点100℃以下のアルコール、最適にはメタノールの蒸気を吹き込み、塔頂部より該有機溶剤と未反応ビニルエステルの混合蒸気を留出させ、塔底部より未反応ビニルエステルを除去した共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

[0042] 未反応ビニルエステルを除去した前記共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、該共重合体中のビニルエステル成分をケン化する。ケン化方法は連続式または回分式いずれも可能である。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラートなどが用いられる。また、ケン化に用いる溶媒としては、メタノールが好ましい。例えば、ケン化条件は次の通りである。

(1) 溶液中のエチレンービニルエステル共重合体の濃度；10～50質量%

(2) 反応温度；30～150℃

(3) 触媒使用量；0.005～0.6当量（ビニルエステル成分当り）

(4) 時間（連続式の場合、平均滞留時間）；10分～6時間

[0043] 一般に、連続式でケン化する場合には、ケン化により生成する酢酸メチルをより効率的に除去できるので、回分式の場合に比べて少ない触媒量で高いケン化度の樹脂が得られる。また、連続式の場合にはケン化により生成する

EVOHの析出を防ぐため、より高い温度でケン化する必要がある。したがって、連続式では下記の範囲の反応温度及び触媒量とすることが好ましい。

反応温度；70～150℃。

触媒使用量；0.005～0.1当量（ビニルエステル成分当り）。

[0044] 得られるEVOHのケン化度は目的により異なるが好ましくはビニルエステル成分の80モル%以上、ガスバリア性がさらに向上する観点からは、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上、特に好ましくは99モル%以上である。ケン化度は条件によって任意に調整できる。

[0045] 特に溶融安定性に優れたロングラン性の良好なEVOHペレットを製造する場合には、EVOHのケン化度が99.7モル%以上であることが好ましく、99.8モル%以上であることがより好ましく、99.9モル%以上であることがさらに好ましく、99.95モル%以上であることが特に好ましい。このようなEVOHを得るためにはケン化条件をさらに以下のように調整することが好ましい。

[0046] ケン化度99.9モル%以上の高いケン化度のEVOHを得る方法としては、連続式が好ましい。連続式で高いケン化度を得る方法としては、例えば、ケン化反応塔の複数箇所から触媒を添加する方法、触媒使用量を多くする方法、ケン化反応塔の下部から吹き込むメタノールの量を多くする方法などが挙げられる。また、回分式でケン化度99.9モル%以上の高いケン化度のEVOHを得る方法としては、例えば、触媒を複数回に分けて添加する方法、触媒使用量を多くする方法、ケン化反応槽にメタノール蒸気あるいは窒素ガスを吹き込む量を多くする方法などが挙げられる。

[0047] ケン化工程により、EVOHを含む溶液またはペーストが得られる。ケン化反応後のEVOHは、アルカリ触媒、酢酸ナトリウムや酢酸カリウムなどの副生塩類、その他不純物を含有するため、これらを必要に応じて中和、洗浄することにより除去してもよい。ここで、ケン化反応後のEVOHを、金属イオン、塩化物イオン等をほとんど含まないイオン交換水等で洗浄する際、EVOHに酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の触媒残渣を一部残存させて

もよい。

[0048] このケン化反応後EVOH溶液またはペーストの後処理方法として、塔式容器中で、溶媒と水の混合蒸気を容器の下部から供給し、EVOH溶液またはペーストを、前記混合蒸気の供給位置より上方の位置から供給することにより、供給EVOH溶液またはペースト中に存在する溶媒の一部を水と置換し、高濃度のEVOH溶液とすることが好適である。前記塔式容器に供給するEVOH溶液中のEVOHの濃度は15～50質量%が好適であり、25～40質量%がより好適である。また前記EVOH溶液の供給量と、前記混合蒸気の供給量の比（溶液供給量／蒸気供給量）が質量比で100／400～100／8であることも好適である。さらに前記混合蒸気中の水の含有量が20～70質量%であることが好適である。前記混合蒸気に使用する溶媒は沸点130℃以下のアルコールが好ましく、このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類を例示することができる。沸点100℃以下のアルコールがより好ましく、なかでも、入手が容易で廉価であり、沸点が低く、取り扱い易い点でメタノールが好ましい

[0049] こうして得られたEVOH溶液またはペーストは通常EVOH100質量部に対して沸点が100℃以下のアルコールを50質量部以上含有する。またアルコールの含有量は好適には1000質量部以下であり、より好適には500質量部以下である。アルコールの含有量をこの範囲とすることで、EVOH溶液の流動性が確保されるとともに、効率のよい樹脂製造が可能である。アルコールは好適にはメタノールである。なお、上記ケン化後のEVOH溶液はアルコール溶液のみならず、必要に応じて水などの他の溶媒をEVOHが析出しない程度添加した混合溶媒の溶液であっても構わない。

[0050] 本発明で用いられる含水EVOHを得る方法として、例えば上記のようにして得られた、EVOH100質量部に対し、沸点が100℃以下のアルコールを50質量部以上含有するEVOH溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導出し、含水EVOH

を前記容器から導出し、前記容器から導出された含水EVOHを後述する押出機に導入することが好ましい。このような方法によれば、前記EVOH溶液中のアルコールを水に効率よく置換できるうえに、EVOHの含水率の調整も容易になる。

[0051] 容器に導入したEVOH溶液を容器内で水蒸気と接触させる方法は特に限定されず、連続式または回分式のいずれの方法によってもよい。また、容器の形態についても特に限定されるものではないが、連続式の場合には塔型容器が、回分式の場合には槽型容器がそれぞれ好適である。生産効率を考えれば工業的には連続式の方が好ましい。塔型容器としては、多孔板塔、泡鐘塔などの棚段塔、リング型充填物などの入った充填塔を例示することができる。

[0052] 塔型容器中で、水蒸気を容器の下部から供給し、EVOH溶液またはペーストを、前記水蒸気の供給位置より上方の位置から供給することにより、供給EVOH溶液又はペースト中に存在する溶媒（アルコール）を水蒸気とともに導出し、含水率が10～90質量%である含水EVOHを前記容器から導出することが好適である。水蒸気の導入量は、少なすぎると溶媒（アルコール）の除去効率が悪く、逆に多すぎるとコスト面で不利となるので、EVOH溶液又はペーストの導入量に対して質量比で表示して0.3～30倍であることが好ましく、より好適には0.5～10倍、さらに好適には0.7～5倍である。EVOH溶液又はペーストと接触させる水蒸気は、水蒸気100質量部に対して10質量部以下の溶媒（アルコール）を含んでいても構わないが、効率よく溶媒（アルコール）を除去するためには、水蒸気中に溶媒（アルコール）を含まないことが好ましい。含水EVOHは、EVOH100質量部に対して、前記溶媒（アルコール）を0～10質量部含有していても良い。さらに含水EVOHは、ケン化触媒残渣などを含有していても良い。

[0053] アルコールは、アルコール水溶液として回収し、必要に応じ精製して再使用することができる。EVOH溶液又はペーストは容器内で水蒸気と直接接

触し、溶媒（アルコール）の含有量が徐々に減少するが、その間EVOHは膨潤したペースト状であり、流動性を保ったままゲル化することなく容器から導出することが可能である。EVOHは、常圧下、例えば60～70℃程度の温度のメタノール／水混合溶媒に溶解するが、溶媒が水のみの場合には常圧下では溶解しない。ところが、例えば90℃以上の温度の加圧水蒸気の存在下においては、EVOHが実質的に水だけを含んだ状態であっても、流動性を保つことができる。

[0054] 容器内の温度は100～150℃であることが好ましい。容器内の温度が100℃未満の場合には、含水EVOHの流動性が不十分となり、容器内でゲル化したり、閉塞を起こしたりするおそれがある。より好適には110℃以上であり、さらに好適には120℃以上である。一方、容器内の温度が150℃を超える場合には、EVOHが劣化する場合がある。より好適には140℃以下である。

[0055] また、容器内の圧力は、あまり低いとアルコールの除去効率が悪くなるおそれがある。容器内の圧力は好ましくは0.1MPa以上、より好ましくは0.15MPa以上、さらに好ましくは0.2MPa以上である。一方、容器内の圧力があまり高いと容器から導出される含水EVOHの含水率が高くなりすぎることにより、後述する押出機に導入される含水EVOHの熔融粘度が低くなりすぎるおそれがある。したがって、容器内の圧力は好ましくは0.6MPa以下、より好ましくは0.5MPa以下、さらに好ましくは0.4MPa以下である。

[0056] 上記のようにEVOH溶液を水蒸気と接触させた後、容器から含水EVOHを導出する。当該含水EVOHは、第1工程において押出機に供給される含水EVOHとして好適に用いられる。

[0057] 第1工程において、含水率W1が10～90質量%である含水EVOHを押出機に導入し、熔融混練する。押出機に導入される含水EVOHの形態は特に限定されないがペースト状等が挙げられる。上記のように、容器内でEVOH溶液と水蒸気とが直接接触させることにより、ペースト状の含水EVOH

OHが得られる。当該EVOHは、流動性を保ったままゲル化することなく容器から導出される。

[0058] 押出機に導入される含水EVOHの含水率W1は10～90質量%である。含水率W1が10質量%未満の場合、含水EVOHが保有する水分が少なく、押出機から吐出され切断されたEVOH多孔質ペレットの細孔表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなる傾向となる。細孔表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなると、ケン化残渣の洗浄効率が低下するとともに、乾燥に時間がかかることから、生産効率が低下する傾向となる。含水率W1は20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、45質量%以上が特に好ましい。一方、含水率W1が90質量%を超えると、細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超える傾向となる。細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、高温洗浄中のペレット同士が膠着しやすい傾向となる。含水率W1は80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましく、55質量%以下が特に好ましい。押出機に導入される含水EVOHの含水率W1は後述する実施例に記載された方法により測定される。含水率W1は、例えば、EVOH溶液又はペーストを後処理する際の条件、EVOH溶液又はペーストから含水EVOHを得る際の条件等により調整できる。

[0059] 前記押出機に供給される含水EVOHの温度は特に限定されないが、80～130℃が好ましい。当該温度が80℃未満の場合、押出機から吐出され切断されたEVOH多孔質ペレットの細孔容積割合($V2/V1$)が25体積%より小さくなりやすい傾向となる。細孔容積割合($V2/V1$)が、25体積%より小さくなると、ケン化残渣の洗浄効率が低下するとともに、乾燥に時間がかかることから、生産効率が低下する傾向となる。前記温度は、90℃以上が好ましく、95℃以上がより好ましい。一方、前記温度が130℃を超える場合、細孔容積割合($V2/V1$)が、40体積%を超えやすい傾向となり、細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超えやすい傾向となる。細孔容積割合($V2/V1$)が40体積%を超える、または細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を

超えると、高温洗浄中のペレット同士が膠着しやすい傾向となる。前記温度は、 125°C 以下が好ましく、 115°C 以下がより好ましい。含水EVOHの温度は、例えば、EVOH溶液又はペーストから含水EVOHを得る際の条件等により調整できる。

[0060] 得られるEVOH多孔質ペレット同士が膠着しにくくなる観点、並びに当該ペレットの細孔容積割合 ($V2/V1$) に影響することから、押出機に導入される含水EVOH中の沸点が 100°C 以下のアルコールの含有量は5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。アルコールの含有量が5質量%より多いと、細孔容積割合 ($V2/V1$) が、40体積%を超えやすい傾向となり、また、細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超えやすい傾向となる。細孔容積割合 ($V2/V1$) が、40体積%を超える、または細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、高温洗浄中のペレット同士が膠着しやすい傾向となる。

[0061] 押出機に導入される含水EVOHは、例えばケン化工程で用いた触媒の残渣等にあたるアルカリ金属塩を金属換算で0.1～5質量%程度含んでいてもよく、その他に副生塩類、その他不純物などを含有していてもよい。前記押出機に供給される含水EVOH中のEVOH、水及び沸点が 100°C 以下のアルコール以外の成分の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0062] 図1は、後述する実施例1等で使用された押出機のシリンダー構成（図1の上側）及びスクリュ構成（図1の下側）を示した図である。図1を用いて第1工程についてさらに説明する。

[0063] 第1工程で使用される押出機は単軸押出機であっても多軸押出機であっても構わないが、二軸押出機が好ましい。また、押出機の L/D は8～30が好ましく、9～25がより好ましく、10～20がさらに好ましい。シリンダー1としてはブロックシリンダー等が用いられる。押出機のシリンダー1には、含水EVOHの導入口2が設置されており、導入口2に前記含水EVOH

OHが導入された後、シリンダー1内に配置されたスクリーが回転することによって、シリンダー1の軸に沿って、シリンダー1の先端側（下流側3）に流れていく。このとき、前記含水EVOH中の水が、シリンダー1に設置された液排出口（バックスリット4）から排出され、前記含水EVOHの含水率が低減される。

- [0064] 前記押出機をシリンダー1の軸に対して垂直方向から平面視した際に、含水EVOHの導入口2よりも、含水EVOHの流れ5の上流側7にバックスリット4が設置され、かつ導入口2とバックスリット4が重なっていないこと、すなわち、バックスリット4の最も下流側3の部分が、導入口2の最も上流側7の部分よりも上流に配置されていることが好ましい。前記押出機が前記含水EVOHの導入口2よりも下流に液排出口を有さないことも好ましく、バックスリット4以外の液排出口を有さないこともより好ましい。前記押出機がバックスリット4以外の液排出口を有さない場合、押出機から吐出され切断されたEVOH多孔質ペレットの含水率W2を制御しやすい傾向となる。用いられるバックスリット4の種類は特に限定されず、一般的な脱水スリットが用いられ、具体的には、ウェッジワイヤー式脱水スリットやスクリーンメッシュ式脱水スリット等が用いられる。
- [0065] 前記押出機のシリンダー温度が70～100℃であることが好ましい。前記シリンダー温度がこのような範囲であることにより、押出機から吐出され切断されたEVOH多孔質ペレットの細孔表面積が25～45 m²/gに制御され、かつ、細孔容積割合（V2/V1）が25～40体積%に制御される傾向となる。前記温度は好適には98℃以下であり、さらに好適には95℃以下である。ここで、シリンダー温度とは、含水EVOH導入口2より下流側の部分における最高温度である。
- [0066] 前記押出機のスクリーとしては、セグメントタイプのもの等が用いられる。スクリー回転速度は、10～2000 rpmが好ましい。スクリー回転速度をこのような範囲とすることにより、EVOHの溶出がさらに抑制される。スクリー回転速度は50 rpm以上がより好ましく、120 rpm

m以上がさらに好ましく、150rpm以上がよりさらに好ましく、200rpm以上が特に好ましい。一方、スクリー回転数は1500rpm以下がより好ましく、1000rpm以下がさらに好ましく、800rpm以下がよりさらに好ましく、500rpm以下が特に好ましい。

[0067] 第2工程においては、前記押出機から吐出された含水EVOHを切断することにより、水を含むEVOH多孔質ペレット（EVOH含水多孔質ペレット）を得る。得られたEVOH多孔質ペレットの含水率W2は5～50質量%であることが好ましい。含水率W2が5質量%未満の場合、当該ペレットの細孔表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなりやすい傾向となる。細孔表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなると、ケン化残渣の洗浄効率が低下するとともに、乾燥に時間がかかることから、生産効率が低下する傾向となる。含水率W2は10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。一方、含水率W2が50質量%を超えると、細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超えやすい傾向となる。細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、高温洗浄中のペレット同士が膠着しやすい傾向となる。含水率W2は45質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。含水率W2は実施例に記載された方法により測定される。

[0068] 本発明において、前記押出機に導入される含水EVOHの含水率W1に対する、前記吐出された含水EVOHを切断することにより得られたEVOH多孔質ペレットの含水率W2の比（ $W2/W1$ ）が0.2以上1未満であることが好ましい。比（ $W2/W1$ ）がこのような範囲であることにより、当該ペレットの細孔容積割合（ $V2/V1$ ）が25～40体積%に制御されやすくなる。比（ $W2/W1$ ）は0.3以上が好ましく、0.4以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましく、0.55以上が特に好ましく、0.6以上が最も好ましい。一方、比（ $W2/W1$ ）は0.9以下が好ましく、0.85以下がより好ましく、0.8以下がさらに好ましく、0.75以下が特に好ましく、0.7以下が最も好ましい。含水率W2は、例えば、含水率W1、シリンダー温度及びスクリー回転数等で調整できる。また、上述

したとおり、バックスリットを設け、排水することにより、含水率W2を調整することができる。

[0069] 前記押出機から吐出される含水EVOHの温度は80～100℃である。前記温度が80℃未満の場合、吐出された含水EVOHを切断することにより得られたEVOH多孔質ペレットの細孔表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなる傾向となり、また、細孔容積割合($V2/V1$)が25体積%より小さくなる傾向となる。細孔表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなる、または細孔容積割合($V2/V1$)が25体積%より小さくなると、ケン化残渣の洗浄効率が低下するとともに、乾燥に時間がかかることから、生産効率が低下する傾向となる。前記温度は、85℃以上が好ましい。一方、前記温度が100℃を超える場合、細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超える傾向となり、また、細孔容積割合($V2/V1$)が40体積%を超える。細孔表面積が $45\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、または細孔容積割合($V2/V1$)が40体積%を超えると、高温洗浄中のペレット同士が膠着しやすい傾向となる。前記温度は、98℃以下が好ましく、95℃以下がより好ましく、93℃以下が特に好ましい。前記押出機から吐出される含水EVOHの温度は実施例に記載された方法により測定される。

[0070] 吐出された含水EVOHを切断することにより得られたEVOH多孔質ペレットの細孔容積割合($V2/V1$)を25～40体積%に制御する観点から、前記押出機に導入される含水EVOHの温度が、前記押出機から吐出される含水EVOHの温度よりも高いことが好ましい。前記押出機に導入される含水EVOHの温度が、前記押出機から吐出される含水EVOHの温度よりも1℃以上高いことがより好ましく、5℃以上高いことがさらに好ましく、10℃以上高いことが特に好ましい。

[0071] 第2工程において、前記押出機から吐出された含水EVOHを切断することにより、EVOH多孔質ペレットを得る。その方法は特に限定されず、前記押出機から吐出された含水EVOH（熔融状態）を直接切断する方法や、前記押出機から吐出された含水EVOHを凝固液中にストランド状に押し

て凝固させてから切断する方法が挙げられ、中でも含水EVOHを直接切断する方法が好ましい。前記押出機から吐出された含水EVOHを直接切断する方法としては、ホットカット方式または水中カット方式等が採用される。特許文献2に記載された、EVOH含水組成物の切断方法等が好適なものとして用いられる。EVOH多孔質ペレットの取扱いの容易性の観点から、ノズルの口径は2～5mmφ（φは直径。以下同じ）が好適である。製造されるEVOH多孔質ペレットのサイズは、例えば球状（または略球状）の場合は径が1mm以上10mm以下、円柱状の場合は径が1mm以上10mm以下、長さ1mm以上10mm以下とすることができる。なお、ストランド状に押出して凝固させてから切断する場合は円柱状のペレットが得られ、熔融状態で直接切断した場合は球状（または略球状）のペレットが得られる。このように含水EVOHを熔融状態で切断する方法は、凝固液中にストランド状に押出して凝固させてから切断する方法と比べて、ストランドを安定的に形成できる引き取り速度を考慮する必要がないので、生産性に優れる。例えばエチレン含有量が低いEVOHのようにストランドの形成が容易ではない場合であっても、熔融状態で切断することによりEVOH多孔質ペレットの製造が容易である。

[0072] 前記押出機から吐出された含水EVOHは、ホットカット方式または水中カット方式等で切断され、カッティングされた直後のペレットは冷却水により冷却される。冷却水には、少量のアルコールが含まれていても構わない。

[0073] 吐出された含水EVOHを切断することにより得られたEVOH多孔質ペレットの細孔のメディアン径を制御する観点から、冷却水の温度は0～40℃であることが好ましい。冷却水の温度は好適には0～30℃であり、より好適には0～15℃であり、最も好適には0～9℃である。冷却水の温度が40℃を超える場合、細孔のメディアン径が0.13μmより大きくなりやすい傾向となる。細孔のメディアン径が0.13μm以下である場合、高温洗浄中のペレット同士が特に膠着しにくくなることから、生産効率が高まる傾向となる。冷却水の温度が0℃より低くなると、凍結し循環できなくなる

おそれがある。

[0074] こうして得られたEVOH多孔質ペレットは、ケン化時に使用する触媒の残渣であるアルカリ金属塩を含んでおり、多量に含まれる場合は、着色などの品質問題が生じるため、洗浄除去するのが好ましい。洗浄方法は、特に限定されないが、水又は酢酸などの酸の水溶液中に浸漬して洗浄する方法が例示される。

[0075] 洗浄温度は、0～95℃の範囲で採用できる。洗浄効率向上の観点からは洗浄温度は高い方が好ましいが、あまり温度が高すぎるとペレット同士の膠着が発生するため好ましくない。洗浄温度の下限値は好適には20℃以上、より好適には30℃以上、最適には40℃以上である。従来の洗浄温度は25～30℃くらいが一般的であり、本発明のEVOH多孔質ペレットは、それより洗浄温度を高くすることができ、これにより洗浄効率がさらに向上する。また、洗浄温度の上限値は好適には80℃以下、より好適には70℃以下である。洗浄後のアルカリ金属塩含有量は、EVOH100質量部に対して金属元素換算で0.05質量部以下、より好ましくは、0.03質量部以下にするのがよい。洗浄によりアルカリ金属塩の含有量が低下していることは、イオン交換水で洗浄した際に、洗浄液の電気伝導度の数値が低くなることにより確認することができる。洗浄液の電気伝導度が3μS/cm以下となることが好ましい。

[0076] 得られたEVOH多孔質ペレットは、通常、乾燥工程に供される。EVOH多孔質ペレットを乾燥して得られるEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、一般に1質量%以下とされ、好適には0.5質量%以下とされる。なお、EVOH樹脂組成物ペレットは、実質的にEVOHのみからなるペレットも含むものとする。本発明のEVOH多孔質ペレットは乾燥速度が速いことが特徴の一つである。したがってこの場合は、従来よりも乾燥時間を短縮することが可能であり、コスト面でも有利である。かかる乾燥方法は特に限定されないが、静置乾燥法、流動乾燥法などが好適なものとして挙げられる。また、幾つかの乾燥方法を組み合わせた多段階の乾燥工程を採用することも

可能であり、初めに流動乾燥法で乾燥し、引き続いて静置乾燥法で乾燥する方法などを採用することもできる。本発明のEVOH多孔質ペレットを乾燥する場合には、従来複数の乾燥方法を組み合わせなければ効率的に乾燥できなかった場合にも、一つの乾燥方法のみで効率的に乾燥できる場合があり、乾燥時間の短縮のみでなく、乾燥プロセス採用の自由度が大きい点も有用な点の一つである。

[0077] 前記EVOH多孔質ペレットから得られたEVOH樹脂組成物ペレットのメルトフローレート(MFR)(190℃、荷重2160g)は、好ましくは0.5~100g/10分であり、より好ましくは1~50g/10分、さらに好ましくは1.5~20g/10分である。MFRが0.5g/10分以上であると、成形性が良好となる傾向となり、MFRが100g/10分以下であると、得られる成形品の機械的特性が良好となる傾向となる。前記MFRは後述する実施例に記載された方法により測定される。

[0078] こうして得られるEVOH樹脂組成物ペレットは、溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維など、各種の成形体に成形される他、様々な用途に用いられる。本発明の製造方法によれば、このようなEVOH樹脂組成物ペレットの生産性を向上させることができる。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例等で具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0080] [評価方法]

(1) 細孔容積割合(V2/V1)、細孔表面積、及び細孔のメディアン径の測定

実施例及び比較例で得られたEVOH多孔質ペレットを-80℃で凍結させた後、凍結乾燥して常温に戻し、細孔測定用試料を得た。測定用試料約0.5gを標準5cc粉体用セル(ステム容積0.4cc)にとり、初期圧2.6kPaの条件で、マイクロメリティックス細孔分布測定装置(株式会社島津製作所製、オートポアV9620)を用いて、細孔分布を測定した。水

銀パラメータは、水銀接触角 130 degrees 、水銀表面張力 485 dynes/cm に設定した。細孔表面積および細孔のメディアン径は、 $0.005\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の細孔径における値を算出した。細孔容積割合 ($V2/V1$) は、 $0.005\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の細孔径における合計値 ($V1$)、並びに $0.5\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値 ($V2$) より算出した。

[0081] (2) 平均粒子径の測定

上記評価方法 (1) にて作製した細孔測定用試料 100 g について、ヴァーダー・サイエンティフィック社の「CAMSIZER XT」を用い、測定用資料 (凍結乾燥された EVOH 多孔質ペレット) の平均粒子径を測定した。ISO 13322-2 (2006 年) に準拠した動的画像解析法によって算出された円相当粒子径の小粒子径側からの積算粒度分布が 50% (体積基準) となる粒子径 ($Q3\ 50.0\%$) を平均粒子径とした。

[0082] (3) 高温洗浄試験

実施例及び比較例で得られた EVOH 多孔質ペレット 3 kg を、 50°C のイオン交換水 (浴比 20) 中で 1 時間攪拌し洗浄して、脱液する操作を 2 回繰り返し、EVOH 多孔質ペレットの膠着を下記基準で評価した。

A: ペレット間の膠着は認められなかった。

B: ペレット間に緩い膠着が認められた (10% 以下のペレットが膠着)。

C: ペレット間に膠着が認められた (10% 以上 50% 以下のペレットが膠着)。

D: ペレット間に激しい膠着が認められた (50% 超のペレットが膠着)。

[0083] (4) 洗浄回数試験

上記評価方法 (3) 高温洗浄試験後の EVOH 多孔質ペレットを 1 g/L の酢酸水溶液 (浴比 20) 中に投入し、 25°C で 2 時間攪拌しながら洗浄し、脱液する操作を 2 回繰り返した。酢酸水溶液で洗浄後の EVOH 多孔質ペレットを、イオン交換水 (浴比 20) 中に投入し、 25°C で 2 時間攪拌しながら洗浄し、脱液する操作を行った。イオン交換水で洗浄した後の液の電気

伝導度が $3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで、かかるイオン交換水での洗浄および脱液の操作を繰り返し、その回数を記録した。電気伝導度は、東亜電波工業株式会社製「CM-30ET」で測定した。

[0084] (5) 含水率の測定

実施例及び比較例で用いた又は得られた含水EVOH、EVOH多孔質ペレットおよび乾燥EVOH樹脂組成物ペレットをそれぞれ3g用い、METTLER社製ハロゲン水分計分析装置「HR73」にて乾燥温度180℃、乾燥時間15分の条件で、含水EVOHの含水率(W1)、EVOH多孔質ペレットの含水率(W2)及び乾燥EVOH樹脂組成物ペレットの含水率を測定した。

[0085] (6) アルコール含有率の測定

実施例及び比較例で用いる含水EVOH5gを液体窒素中で凍結粉碎し、粉碎直後にHSS用バイアルビンにサンプリング(約500mg)し、下記条件でメタノールの分析を行った。各試料について2回測定を実施、その平均からアルコール含有率を算出した。

・ヘッドスペース(HSS) - GC/MS

オープン温度: 120℃ (MHE法: [120℃×30分] × 5回)

ループ温度: 200℃

トランスファー温度: 200℃、シェイクあり

GC/MS

カラム: DB-WAXetr (30m - 0.25mm - 0.5μm)

オープン: 50℃ (5分保持) → 10℃/分 → 200℃ (10分保持)

注入口: 230℃ (スプリット比 20:1)

測定モード: SIM (m/z = 31)

[0086] (7) メルトフローレート (MFR) の測定

実施例及び比較例で得られた乾燥EVOH樹脂組成物ペレットについて、JIS K 7210:2014に記載の方法に従ってMFRを測定した。具体的には、メルトインデクサーL244 (宝工業株式会社製) の内径9.

55 mm、長さ162 mmのシリンダーに充填し、210℃で熔融した後、熔融した樹脂組成物に対して、質量2,160 g、直径9.48 mmのプランジャーを使用して均等に荷重をかけた。シリンダーの中央に設けた径2.1 mmのオリフィスより単位時間当たりに押出される樹脂組成物量 (g / 10分) を測定した。

[0087] (8) ナトリウムイオン、リン酸及びホウ酸の定量

実施例及び比較例で得られた乾燥EVOH樹脂組成物ペレット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分後に蓋をし、湿式分解装置（株式会社アクタック製「MWS-2」）を用いて150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することで分解させ、その後室温まで冷却した。この処理液を50 mLのメスフラスコ（TPX（登録商標）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 4300DV」）で含有金属の分析を行い、ナトリウムイオン（ナトリウム元素）量、リン酸のリン酸根換算量、ホウ酸のホウ素換算量を算出した。なお、定量に際しては、それぞれ市販の標準液を使用して作成した検量線を用いた。

[0088] (9) 酢酸含有量の測定

実施例及び比較例で得られた乾燥EVOH樹脂組成物ペレット20 gをイオン交換水100 mLに投入し、95℃で6時間加熱抽出した。フェノールフタレインを指示薬として、1/50規定のNaOHで抽出液を中和滴定し、酢酸の含有量を算出した。

[0089] (実施例1)

エチレン単位含有量32モル%、ケン化度99.98モル%のEVOH100質量部、メタノール60質量部及び水40質量部含むEVOH溶液を、塔径0.3 m、段数10段の棚段塔の最上段から連続的に供給し、最下段から水蒸気を吹き込み、EVOH溶液と水蒸気を向流で接触させた。塔内の温度は130℃、塔内の圧力は0.3 MPaであった。水蒸気を向流で接触さ

せて得られた含水EVOHを、塔底から抜き出した。得られた含水EVOHの温度は120℃であり、上記評価方法（5）に従って測定した含水率（W1）は52.4質量%であった。また、上記評価方法（6）に従って測定したアルコール含有率は0.02質量%であった。結果を表1に示す。

[0090] 得られ含水率（W1）52.4質量%の含水EVOHの温度を110℃とし、図1に示した、含水EVOHの導入口2よりも上流側7に配置されたバックスリット4を有する二軸押出機に42kg/hで供給し、押出機先端に取り付けられた孔径30mm、8個の孔を有するダイスより下記条件で押出し、その溶融物を、ダイスからの距離0.05mmのところで、2枚の刃を有するホットカッター（図2）で切断し、扁平球状のEVOH多孔質ペレットを得た。カッター循環水の流量は300リットル/分であり、循環水（冷却水）の温度は5℃であり、カッター刃の回転数は3000rpmであった。このときの樹脂温度（出口）は95℃であり、上記評価方法（5）に従って測定した含水率（W2）は35.5質量%であった。なお、樹脂温度（出口）は、シリンダー先端の吐出出口付近に設置された溶融物と接する温度センサーにより測定した。これらの押出条件の一部及び測定結果を表1に示す。また、得られたEVOH多孔質ペレットについて、上記評価方法（1）及び（2）に記載の方法に従って細孔容積割合、細孔表面積、細孔のメディアン径及び平均粒子径を測定した。結果を表1に示す。なお、細孔容積（V1）は0.289ml/gであった。

<二軸押出機の条件>

L/D : 14

口径 : 30mm

スクリー : フルフライト

回転数 : 300rpm

シリンダー温度 : 90℃（含水EVOH導入口2より下流側の部分における最高温度）

ダイス温度 : 120℃

ダイスホール数：8

[0091] 上記評価方法（3）及び（4）に記載の方法に従い、高温洗浄試験及び洗浄回数試験を実施し、洗浄後のEVOH多孔質ペレットを得た。得られた洗浄後のEVOH多孔質ペレットを酢酸ナトリウム濃度0.510g/L、酢酸濃度0.8g/L、及びリン酸濃度0.04g/Lである水溶液（浴比20）に投入し、定期的に攪拌しながら4時間浸漬させ化学処理を行った。このペレットを脱液し、酸素濃度1体積%以下の窒素気流下95℃で3時間乾燥させることで、含水率が0.5質量%の乾燥EVOH樹脂組成物ペレットを得た。得られた乾燥EVOH樹脂組成物ペレットについて、上記評価方法（5）、（7）～（9）に記載の方法に従って、乾燥EVOH樹脂組成物ペレットの含水率（3時間乾燥後含水率）、MFR（乾燥後MFR）、ナトリウムイオン量、リン酸量、及び酢酸量の評価を行った。ナトリウムイオン量は100ppm、リン酸のリン酸根換算量は40ppm、酢酸含有量は200ppmであった。他の結果は表1に示す。

[0092]（実施例2～10、比較例1）

エチレン単位含有量、アルコール含有率、押出機に供給される樹脂の温度及び含水率W1、シリンダー温度、押出機から押出された樹脂の温度、並びに循環水（冷却水）温度が表1に記載の通りとなるように条件を変更した以外は、実施例1と同様の方法でEVOH多孔質ペレット及び乾燥EVOH樹脂組成物ペレットを製造し、評価した。結果を表1に示す。なお、いずれの実施例及び比較例においても、ナトリウムイオン量は100ppm、リン酸のリン酸根換算量は40ppm、酢酸含有量は200ppmであった。また、比較例1の細孔容積（V1）は0.418ml/gであった。

[0093]（実施例11）

化学処理で用いる水溶液を酢酸ナトリウム濃度0.510g/L、酢酸濃度0.8g/L、リン酸濃度0.04g/L、およびホウ酸濃度0.57g/Lの水溶液（浴比20）としたこと以外は実施例9と同様にして、実施例11の乾燥EVOH樹脂組成物ペレットを得た。得られた乾燥EVOH樹脂

組成物ペレットについて、上記評価方法（５）、（７）～（９）に記載の方法に従って、乾燥樹脂組成物ペレットの含水率、MFR、ナトリウムイオン量、リン酸量、ホウ酸、及び酢酸量の評価を行った。ナトリウムイオン量は 100 ppm、リン酸のリン酸根換算量は 40 ppm、酢酸含有量は 200 ppm、ホウ素換算量は 800 ppm であった。他の結果は表 1 に示す。

[0094] （比較例 2）

エチレン単位含有量 32 モル%、ケン化度 99.98 モル%の EVOH 100 質量部、メタノール 60 質量部及び水 40 質量部含む 60℃の EVOH 溶液を、直径 3.5 mm の円形の開口部を有する金板から、-5℃に維持された水及びメタノール混合溶液（質量比：水／メタノール＝9／1）中にストランド状に押し出して析出凝固させた後、カッターで切断してペレット状（円柱状、直径 4 mm、長さ 4 mm）の多孔質 EVOH を得た。さらに該 EVOH を 10℃の冷水に投入して、約 4 時間攪拌して EVOH 多孔質ペレットを得た。得られた EVOH 多孔質ペレットについて、上記評価方法（１）、（２）及び（５）に記載の方法に従い、細孔容積割合（ V_2/V_1 ）、細孔表面積、細孔のメディアン径、平均粒子径、及び含水率を測定した。結果を表 1 に示す。なお、細孔容積（ V_1 ）は 0.485 ml/g であった。

[0095] 次いで、上記評価方法（３）に記載の方法に従い、高温洗浄試験を実施した。高温洗浄試験を実施した結果、D：ペレット間に激しい膠着が認められた。膠着したペレットを取り除いた後、（４）に記載の方法に従い、洗浄回数試験を実施し、洗浄後の EVOH 多孔質ペレットを得た。得られた洗浄後の EVOH 多孔質ペレットを酢酸ナトリウム濃度 0.510 g/L、酢酸濃度 0.8 g/L、及びリン酸濃度 0.04 g/L である水溶液（浴比 20）に投入し、定期的に攪拌しながら 4 時間浸漬させ化学処理を行った。このペレットを脱液し、酸素濃度 1 体積%以下の窒素気流下 95℃で 3 時間乾燥させることで、含水率が 25 質量%のペレットを得た。乾燥が不足していたため、さらに得られたペレットについて、酸素濃度 1 体積%以下の窒素気流下 125℃で、18 時間乾燥を行って含水率 0.3%の乾燥 EVOH 樹脂組成

物ペレットを得た。上記評価方法（５）、（７）～（９）に記載の方法に従って、乾燥ＥＶＯＨ樹脂組成物ペレットの含水率、ＭＦＲ、ナトリウムイオン量、リン酸量、及び酢酸量の評価を行った。ナトリウムイオン量は１００ｐｐｍ、リン酸のリン酸根換算量は４０ｐｐｍ、酢酸含有量は２００ｐｐｍであった。他の結果は表１に示す。

[0096] （比較例３）

エチレン単位含有量３２モル％、ケン化度９９．９８モル％のＥＶＯＨ１００質量部、メタノール６０質量部及び水４０質量部含む６０℃のＥＶＯＨ溶液を、直径３．５ｍｍの円形の開口部を有する金板から、５℃に維持された水及びメタノール混合溶液（質量比：水／メタノール＝９／１）中にストランド状に押し出して析出凝固させた後、カッターで切断してペレット状の多孔質ＥＶＯＨを得た。さらに該ＥＶＯＨを３０℃の温水に投入して、約４時間攪拌を行ってＥＶＯＨ多孔質ペレットを得た。得られたＥＶＯＨ多孔質ペレットについて、上記評価方法（１）、（２）及び（５）に記載の方法に従い、細孔容積割合（ V_2/V_1 ）、細孔表面積、細孔のメディアン径、平均粒子径、及び含水率を測定した。結果を表１に示す。

[0097] 次いで、上記評価方法（３）に記載の方法に従い、高温洗浄試験を実施した。高温洗浄試験を実施した結果、Ｃ：ペレット間に膠着が認められた。膠着したペレットを取り除いた後、（４）に記載の方法に従い、洗浄回数試験を実施し、洗浄後のＥＶＯＨ多孔質ペレットを得た。得られた洗浄後のＥＶＯＨ多孔質ペレットを酢酸ナトリウム濃度０．５１０ｇ／Ｌ、酢酸濃度０．８ｇ／Ｌ、及びリン酸濃度０．０４ｇ／Ｌである水溶液（浴比２０）に投入し、定期的に攪拌しながら４時間浸漬させ化学処理を行った。このペレットを脱液し、酸素濃度１体積％以下の窒素気流下９５℃で３時間乾燥させることで、含水率が１．８質量％のペレットを得た。乾燥が不足していたため、さらに得られたペレットについて、酸素濃度１体積％以下の窒素気流下１２５℃で、１８時間乾燥を行って含水率０．３％の乾燥ＥＶＯＨ樹脂組成物ペレットを得た。上記評価方法（５）、（７）～（９）に記載の方法に従って、

乾燥EVOH樹脂組成物ペレットの含水率、MFR、ナトリウムイオン量、リン酸量、及び酢酸量の評価を行った。ナトリウムイオン量は100ppm、リン酸のリン酸根換算量は40ppm、酢酸含有量は200ppmであった。他の結果は表1に示す。

[0098] (比較例4)

エチレン単位含有量、アルコール含有率、押出機に供給される樹脂の温度及び含水率W1、シリンダー温度、並びに押出機から押出された樹脂の温度が表1に記載の通りとなるように条件を変更し、二軸押出機から吐出される含水EVOHを10℃の水からなる凝固液（冷却水）中に、4本のノズル（径6mm）から押出し、ストランド状に凝固させ、ストランドカッターでペレット状に切断した以外は実施例1と同様の方法でEVOH多孔質ペレットを製造し、評価した。結果を表1に示す。

[0099] 得られたEVOH多孔質ペレットについて、上記評価方法（3）に記載の方法に従い、高温洗浄試験を実施した。高温洗浄試験の1回目の洗浄操作ではペレット間の膠着はほとんど認められなかったが、脱液後2回目の洗浄操作を実施した結果、C：ペレット間に膠着が認められた。膠着したペレットを取り除いた後、上記評価方法（4）に記載の方法に従い、洗浄回数試験を実施し、洗浄後のEVOH多孔質ペレットを得た。得られた洗浄後のEVOH多孔質ペレットを酢酸ナトリウム濃度0.510g/L、酢酸濃度0.8g/L、及びリン酸濃度0.04g/Lである水溶液（浴比20）に投入し、定期的に攪拌しながら4時間浸漬させ化学処理を行った。このペレットを脱液し、酸素濃度1体積%以下の窒素気流下95℃で3時間乾燥させることで、含水率が0.7質量%の乾燥EVOH樹脂組成物ペレットを得た。上記評価方法（5）、（7）～（9）に記載の方法に従って、乾燥EVOH樹脂組成物ペレットの含水率、MFR、ナトリウムイオン量、リン酸量、及び酢酸量の評価を行った。ナトリウムイオン量は100ppm、リン酸のリン酸根換算量は40ppm、酢酸含有量は200ppmであった。他の結果は表1に示す。

高温洗浄試験の評価がA又はB、洗浄回数試験における回数が4回以下であった。これらは、ケン化残渣の洗浄が短時間で行え、且つ高温洗浄中のペレット同士の膠着が抑制されていることがわかる。

実施例の中でも、細孔積割合（ $V2/V1$ ）が32体積%以上であり且つ細孔表面積が $32.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である実施例1、3、5～7、9～11のEVOH多孔質ペレットは、洗浄回数試験における回数が3回以下であり、洗浄をより短時間で行うことができた。さらに、細孔積割合（ $V2/V1$ ）が38.5体積%以下であり且つ細孔表面積が $32.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $41\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である実施例1、9～11のEVOH多孔質ペレットは、洗浄回数試験における回数が3回以下であり且つ降温洗浄試験の評価がAであり、特に高い効果が奏されるものであった。

符号の説明

- [0102]
- 1 シリンダー
 - 2 導入口
 - 3 下流側
 - 4 バックスリット
 - 5 含水EVOHの流れ
 - 6 温度センサー
 - 7 上流側
 - 8 フルフライトスクリュー
 - 30 ホットカッター
 - 31 熔融物供給口
 - 32 ダイ
 - 33 回転刃
 - 34 回転軸
 - 35 カッター箱
 - 36 冷却水供給口
 - 37 冷却水

- 38 水膜
- 39 ペレット排出口
- 40 冷却水およびペレット

請求の範囲

- [請求項1] 細孔を有するエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットであって、 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値（ $V1$ ）に対する、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値（ $V2$ ）の割合（ $V2/V1 \times 100$ ）が $25 \sim 40$ 体積％であり、 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ における細孔表面積が $25 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ である、エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット。
- [請求項2] $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔のメディアン径が $0.05 \sim 0.13 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット。
- [請求項3] 平均粒子径が $2.5 \sim 8 \text{ mm}$ である、請求項1または2に記載のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット。
- [請求項4] 水を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット。
- [請求項5] 含水率が $5 \sim 50$ 質量％である、請求項4に記載のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレット。
- [請求項6] 含水率 $W1$ が $10 \sim 90$ 質量％である含水エチレンービニルアルコール共重合体を押出機に導入し、熔融混練する第1工程、及び前記押出機から吐出された含水エチレンービニルアルコール共重合体を切断することにより、水を含むエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットを得る第2工程を有し、
前記押出機から吐出される含水エチレンービニルアルコール共重合体の温度が $80 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、
前記エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの、 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値（ $V1$ ）に対する、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔径における細孔容積の合計値（ $V2$ ）の割合（ $V2/V1 \times 100$ ）が $25 \sim 40$ 体積％であり、

前記エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの細孔表面積が $2.5 \sim 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である、

エチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの製造方法。

[請求項7]

前記第2工程において、前記押出機から吐出された含水エチレンービニルアルコール共重合体を熔融状態で切断する、請求項6に記載のエチレンービニルアルコール共重合体多孔質ペレットの製造方法。