

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含水ペレットの製造方法

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含水ペレット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と称することがある）は、酸素遮断性、保香性、耐油性、非常電性、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、けん化触媒の存在下にアルコールを含む有機溶媒中でけん化する方法が一般的である。

[0003] けん化して得られたEVOHのアルコール溶液の後処理方法の1つとして、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、前記装置から導出された含水EVOH中の水を減少させた後に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1）が知られている。

[0004] 特許文献1には、アルコールを水に置換して得られたEVOH含水組成物を、液の排出口を有するニーダを用いて当該含水組成物中の水を減少させた後、ダイスから押出して切断することにより、EVOH含水ペレットを得る方法が記載されている。また、特許文献2には、EVOHの水／メタノール溶液と水蒸気を接触させて得られた含水EVOHを、投入口よりも下流（ダイス側）にベントが設置された二軸押出機（前段）で混練することにより、水の含有量が低減された含水EVOHを得る方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-284811号公報

特許文献2：特開2010-132881号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これらの方法では、含水EVOHの水を低減させる際に、排出される水にEVOHが溶出し、ニーダの液排出口や二軸押出機のベントから水とともに排出される場合があった。そのため、連続運転を行っているとき液排出口やベントにEVOH溶出痕がつき、それを長期的に放置すると、液排出口やベントが詰まり、製造に影響を与える可能性があるため、定期的な清掃が必要であった。このようなことから、EVOHの溶出を抑制しつつ、含水EVOH中の水を低減させる方法が求められていた。また、EVOHは、熱劣化が起こりやすく、乾燥効率がよく、得られる乾燥EVOHペレットの熱による劣化を抑制させる方法も求められていた。

[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、EVOHの溶出を抑制しつつ、含水EVOH中の水を効率良く低減させることができ、乾燥効率がよくEVOH含水ペレットの製造方法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、含水率 $W1$ が10～90質量%、温度が80～130℃である含水EVOH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EVOHを切断することにより、EVOH含水ペレットを得る第2工程を有し、前記押出機がバックスリットを有し、当該バックスリットから水が排出され、前記押出機から吐出される含水EVOHの温度が80～120℃であり、前記押出機から吐出された含水EVOHの含水率 $W2$ が5～50質量%であり、かつ含水率 $W1$ に対する、含水率 $W2$ の比($W2/W1$)が0.2以上1未満である、EVOH含水ペレットの製造方法を提供することによって解決される。

[0009] このとき、前記押出機のシリンダー温度が70～110℃であることが好ましい。前記押出機が前記含水EVOHの導入口よりも下流に液排出口を有さないことも好ましい。前記押出機のスクリー回転速度が10～2000rpmであることも好ましい。

[0010] 前記製造方法が、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する工程をさらに有し、前記容器から導出された含水EVOHを前記押出機に導入することが好ましい。

[0011] 前記EVOHのエチレン単位含有量が20～60モル%であることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明の製造方法によれば、EVOHの溶出を抑制しつつ、含水EVOH中の水を効率良く低減させることができるため、EVOH含水ペレットを生産性良く製造できるとともに、乾燥効率が高いため、得られる乾燥EVOHペレットの熱による劣化を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1、4～6及び比較例3～5における二軸押出機のシリンダー構成及びスクリー構成を示した図である。

[図2]実施例2における二軸押出機のシリンダー構成を示した図である。

[図3]実施例3における二軸押出機のシリンダー構成を示した図である。

[図4]比較例1における二軸押出機のシリンダー構成を示した図である。

[図5]比較例2、6における二軸押出機のシリンダー構成を示した図である。

[図6]実施例1～6及び比較例1～6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

[0014] 本発明は、含水率W1が10～90質量%、温度が80～130℃である含水EVOH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EVOHを切断することにより、EVOH含水ペレットを得る第2工程を有し、前記押出機がバックスリットを有し、当該バックスリットから水が排出され、前記押出機から吐出される含水EVOHの温度が80～120℃であり、前記押出機から吐出された含水EVOHの含水率W2が5～50質量%であり、かつ含水率W1に対する、含水率W2の比($W2/W1$)が0.2以上1未満である、EVOH含水ペレットの製造方法である。当該製造方法によれば、EVOHの溶出を抑制しつつ、含水EVOH中の水を効率良く低減させることができるため、所定の含水率を有するEVOH含水ペレットを生産性良く製造できる。

[0015] 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。

[0016] 本発明で用いられる含水EVOHは、EVOH及び水を含むペースト状であることが好ましい。前記含水EVOHの含水率W1は10～90質量%であり、温度が80～130℃である。また、後述する通り、含水EVOHはアルコールやアルカリ金属塩等の他の成分を含んでもよい。

[0017] 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、通常、エチレンービニルエステル共重合体をけん化して得られる。前記EVOH中のエチレン含有量は20～60モル%が好ましい。EVOHのエチレン含有量が20モル%以上であると、押出機に供給される含水EVOHの含水率を低減させて押出機中の含水EVOHの熔融粘度が低くなりすぎるのを防止しやすくなるため、EVOHの溶出がさらに抑制される。前記エチレン含有量はより好適には23モル%以上、さらに好適には25モル%以上であり、特に好適には30モル%以上である。一方、前記EVOHのエチレン含有量が60モル%以下であると、ガスバリア性が向上する。前記エチレン含有量は、より好適には50モル%以下、さらに好適には45モル%以下、特に好適には40モル%以下である。なお、EVOHのエチレン含有量、けん

化度はけん化工程終了時と、後述するその後の工程の終了時とで実質的な変化はなく、通常、全ての工程を終了してから測定される。

- [0018] 以下に前記EVOHの製造方法を具体的に説明する。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けん化して得られる。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、バルク重合のいずれであってもよい。また連続式、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。
- [0019] 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。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。
- [0020] 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。
- [0021] 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シド、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シド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物系開始剤などを用いることができる。
- [0022] 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が挙げられる。中でも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

[0023] 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 $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $40^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。

（２）時間（連続式の場合は平均滞留時間）；好ましくは $2\sim 15$ 時間、より好ましくは $3\sim 11$ 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 $10\sim 90\%$ 、より好ましくは $30\sim 80\%$ 。

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

[0024] 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、例えば、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン α -オクテン、 α -ドデセンなどの α -オレフィン；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；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸、その無水物、塩、モノまたはジアルキルエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸またはその塩；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

化ビニリデンなどを少量共存させて重合することも可能である。前記EVOH中のエチレン、ビニルエステル及びビニルアルコール以外の他の単量体単位の含有量は20モル%以下が好ましく、10モル%以下、5モル%以下、3モル%以下、1モル%以下、0.1モル%以下が好ましい場合がある。前記EVOH中に前記他の単量体単位が含まれていなくてもよい。

[0025] 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した後、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。

[0026] 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けん化する。けん化方法は連続式、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、けん化に用いる溶媒としては、メタノールが好ましい。例えば、けん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

[0027] 一般に、連続式でけん化する場合には、けん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けん化度の樹脂が得られる。また、連続式の場合にはけん化により生成するEVOHの析出を防ぐため、より高い温度でけん化する必要がある。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）。

[0028] 得られるEVOHのけん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。けん化度は条件によって任意に調整できる。

[0029] 前述のように、特に熔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のけん化度が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が、このようなEVOHを得るためにはけん化条件をさらに以下のように調整することが好ましい。

[0030] けん化度99.9モル%以上の高いけん化度のEVOHを得る方法としては、連続式が好ましい。連続式で高いけん化度を得る方法としては、例えば、けん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、けん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、回分式でけん化度99.9モル%以上の高いけん化度の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、けん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。

[0031] けん化工程により、EVOHを含む溶液またはペーストが得られる。けん化反応後の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、けん化反応後の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。

[0032] このけん化反応後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重質量%が好適であり、25～40重質量%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）が重質量比で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重質量%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。

[0033] 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、上記けん化後の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。

[0034] 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する工程をさらに有し、前記容器から導出された含水E

V O H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E V O H溶液中のアルコールを水に効率よく置換できるうえに、E V O Hの含水率及び温度の調整も容易になる。

[0035] 容器に導入したE V O H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、回分式のいずれの方法であってもよい。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。

[0036] 塔型容器中で、水蒸気を容器の下部から供給し、E V O H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E V O H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E V O H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、E V O H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。E V O H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E V O Hは、E V O H100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E V O Hは、けん化触媒残渣などを含有していても良い。

[0037] 塔上部から導出されたアルコール蒸気と水蒸気は凝縮器で凝縮し、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。E V O H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E V O H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。

[0038] 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。

[0039] 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ことになるおそれがある。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。

[0040] 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、後述する第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。

[0041] 第1工程において、含水率W1が10～90質量%、温度が80～130℃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溶液と水蒸気とを直接接触させることにより、ペースト状の含水EVOH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。

[0042] 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の溶融粘度が高くなりすぎて、押出機の先端から含水EVOHを吐出できなくなったり、EVOHの溶出が増加したりする。また、流動性を確保するためには、含水EVOHの溶融温度が高くなり、EVOHが劣化し得らえるEVOHの色相が悪化する。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、含水EVOHの溶融粘度が低くなりすぎて、EVOH溶出が増加する。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。

[0043] 前記押出機に供給される含水EVOHの温度は80～130℃である。当該温度が80℃未満の場合、含水EVOHの溶融粘度が高くなりすぎて、押出機の先端から含水EVOHを吐出できなくなったり、EVOHの溶出が増加したりする。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、含水EVOHの溶融粘度が低くなりすぎて、EVOHの溶出が増加したりする。前記温度は、125℃以下が好ましく、115℃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。

[0044] 作業環境および周辺環境の保全の観点や得られるEVOH含水ペレット同士が膠着しにくくなる観点から、押出機に導入される含水EVOH中の沸点が100℃以下のアルコールの含有量は10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.5質量%以下

が特に好ましい。

- [0045] 押出機に導入される含水EVOHは、例えばけん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℃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。
- [0046] 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）及びスクリー構成（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。
- [0047] 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。このように、第1工程で用いられる押出機はバックスリット4を有し、そこから前記含水EVOH中の水が排出されることが本発明の大きな特徴である。バックスリット4とは、含水EVOHの導入口2よりも、含水EVOHの流れ5の上流側7に設置された排水用のスリット（液排出口）である。従来、押出機の排水用のスリット（液排出口9）は、導入口2の下（図4）や、導入口2よりも、含水EVOHの流れ5の下流側3（図5）に設置されていたが、連続運転を行っていると液排出口9にEVOH溶出痕がつき、それを長期的に放置すると、液排出口9が詰まり、製造に影響

響を与える可能性があるため、定期的な清掃が必要であった。本発明者は、EVOH溶出痕の発生を抑制すべく、鋭意検討を重ねた結果、上述したバックスリット4をシリンダー1に設け、そこから排水することにより、驚くべきことに、排出される水へのEVOHの溶出が抑制され、EVOH溶出痕の発生が抑制されることを見出した。

[0048] 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9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9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9を有さない場合、EVOHの溶出をより抑制できる傾向となる。本発明で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。

[0049] 前記押出機のシリンダー温度が70～110℃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、EVOHの溶出がさらに抑制される。前記温度は好適には105℃以下であり、より好適には100℃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。

[0050] 前記押出機のスクリーとして、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、10～2000rpm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50rpm以上がより好ましく、120rpm以上がさらに好ましく、150rpm以上がよりさらに好ましく、200

r p m以上が特に好ましい。一方、スクリー回転数は1 5 0 0 r p m以下がより好ましく、1 0 0 0 r p m以下がさらに好ましく、8 0 0 r p m以下がよりさらに好ましく、5 0 0 r p m以下が特に好ましい。

[0051] 前記押出機から吐出された含水E V O Hの含水率W 2は5～5 0質量%である必要がある。含水率W 2が5質量%未満の場合、含水E V O Hの溶融粘度が高くなりすぎて、押出機の先端から含水E V O Hを吐出できなくなったり、溶出されるE V O Hが増加したりする。含水率W 2は1 0質量%以上が好ましく、2 0質量%以上がより好ましく、3 0質量%以上がさらに好ましい。一方、含水率W 2が5 0質量%を超えると、含水E V O Hの溶融粘度が低くなりすぎて、溶出されるE V O Hが増加する。含水率W 2は4 5質量%以下が好ましく、4 0質量%以下がより好ましい。

[0052] 本発明において、前記押出機に導入される含水E V O Hの含水率W 1に対する、前記押出機から吐出された含水E V O Hの含水率W 2の比($W 2 / W 1$)が0. 2以上1未満である必要がある。比($W 2 / W 1$)がこのような範囲であることにより、E V O Hの溶出がさらに抑制される。比($W 2 / W 1$)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. 5 5以上が特に好ましく、0. 6以上が最も好ましい。一方、比($W 2 / W 1$)は0. 9以下が好ましく、0. 8 5以下がより好ましく、0. 8以下がさらに好ましく、0. 7 5以下が特に好ましく、0. 7以下が最も好ましい。含水率W 2は、例えば、含水率W 1、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ることにより、排出される水へのE V O Hの溶出を抑制しつつ、排水することにより、含水率W 2を調整することができる。

[0053] 前記押出機から吐出される含水E V O Hの温度が8 0～1 2 0℃である必要がある。前記温度が8 0℃未満の場合、含水E V O Hの溶融粘度が高くなりすぎて、押出機の先端から含水E V O Hを吐出できなくなったり、溶出されるE V O Hが増加したりする。前記温度は、8 5℃以上が好ましい。一方、前記温度が1 2 0℃を超える場合、含水E V O Hの溶融粘度が低くなりす

ぎて、溶出されるEVOHが増加する。前記温度は、115℃以下が好ましく、110℃以下がより好ましく、100℃以下がさらに好ましく、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の温度及び含水率W2は実施例に記載された方法により測定される。

[0054] EVOHの溶出がさらに抑制される観点から、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。

[0055] 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含水ペレットを得る。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出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1に記載された、工程1で得られた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含水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含水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、凝固液中に押出して、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含水ペレットの製造が容易である。

[0056] 前記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しては、前記含水EVOHを凝固液中にストランド状に押出す手法が挙げられる。前記凝固液としては水が用いられるが、少量のアルコールが含まれていても構わない。凝固液の温度は0～50℃であることが好ましく、押出す際の含水EVOHの温度は80～120℃である。この温度差によって、含水EVOHを短時間で凝固させることができる。凝固液の温度は好適には0～30℃である。凝固したストランドは、カッターで切断してペレットにする。カッターとしてはストランドカッターが好適に用いられる。

[0057] 含水EVOHは任意の形状を有するノズルにより、上記凝固液中にストランド状に押出される。かかるノズルの形状としては、特に限定されないが、円筒形状が好ましい。このようにしてノズルより含水EVOHがストランド状に押し出される。この際、ストランドは必ずしも一本である必要はなく、数本～数百本の間の任意の数で押し出し可能である。次いで、ストランド状に押し出されたEVOHは凝固が十分進んでから切断され、EVOH含水ペレットが得られる。その後、必要に応じて、後述する通り洗浄してもよい。かかるペレットのサイズは、例えば円柱状の場合は径が1mm以上10mm以下、長さ1mm以上10mm以下、球状の場合は径が1mm以上10mm以下とすることができる。

[0058] こうして得られるEVOH含水ペレットを乾燥させる前に、必要に応じて、洗浄、添加剤の添加が行われる。洗浄方法や添加剤の添加方法として、特許文献1に記載された、工程1で得られたEVOH含水組成物のペレットに対して行われる方法等を採用することができる。また、乾燥前に前記EVOH含水ペレットを再度押出機で熔融混練した後、切断してペレット化してもよい。このときの熔融混練方法、切断方法、得られたペレットの乾燥方法として、特許文献1に記載された、工程2の熔融混練方法、工程2で得られた

EVOH樹脂のペレット化方法、得られたペレットの乾燥方法等が採用される。

[0059] 前記EVOH含水ペレットを用いて得られた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。

[0060] こうして得られるEVOH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の生産性を向上させることができる。

実施例

[0061] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

[0062] [評価方法]

(1) 含水率の測定

実施例及び比較例で得られる含水EVOH及びEVOH含水ペレットを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及びEVOH含水ペレットの含水率を測定した。

[0063] (2) EVOH溶出の評価

実施例及び比較例に記載の方法により、EVOH含水ペレットを連続的に製造し、二軸押出機に備えられている液排出口に白いEVOH溶出痕がついているかを目視で確認し、下記評価基準に従って評価した。排出される水に溶出したEVOHによって、液排出口にEVOH溶出痕がつくものと考えられる。

A: 10日以上連続運転しても、液排出口にEVOH溶出痕が見られなか

った

B : 7 日 以 上 1 0 日 未 満 の 連 続 運 転 で、 液 排 出 口 に E V O H 溶 出 痕 が 見 ら れ た

C : 5 日 以 上 7 日 未 満 の 連 続 運 転 で、 液 排 出 口 に E V O H 溶 出 痕 が 見 ら れ た

D : 3 日 以 上 5 日 未 満 の 連 続 運 転 で、 液 排 出 口 に E V O H 溶 出 痕 が 見 ら れ た

E : 1 日 以 上 3 日 未 満 の 連 続 運 転 で、 液 排 出 口 に E V O H 溶 出 痕 が 見 ら れ た

F : 1 日 未 満 の 連 続 運 転 で、 液 排 出 口 に E V O H 溶 出 痕 が 見 ら れ た

G : ペースト状の含水EVOHが液排出口から漏出してしまい、運転できなかった

[0064] (3) メルトフローレート (MFR)

実施例及び比較例で得られたEVOH含水ペレットをイオン交換水（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回繰り返した。脱液したペレット10kgを、遠心分離器を用いて表面水を除去した。遠心脱水し含水率33質量%となった含水ペレットを、下記に示す二軸押出機に投入し、吐出口の樹脂温度を100℃とし、吐出口側先端部の微量成分添加部より、酢酸／酢酸ナトリウム／リン酸水溶液からなる処理液を添加しながら、下記条件にて熔融混練した。EVOHの単位時間当たりの投入量は10kg／時間（含有される水の質量を含む）、処理液の単位時間当たりの投入量は0.67L／時間であり、処理液の組成は酢酸を6.7g／L、酢酸ナトリウムを11.3g／L、リン酸を1g／L含有する水溶液であった。

（二軸押出機条件）

- ・ 装置 : 30mmφ二軸押出機
- ・ L／D : 45.5
- ・ スクリュー : 同方向完全噛合型
- ・ スクリュー回転数 : 300rpm

- ・ シリンダー温度：100℃
- ・ ダイス温度：105℃
- ・ ダイスホール数：5穴(3mmΦ)
- ・ 引取り速度：5m/分

[0065] その後、二軸押出機から吐出される熔融状態のEVOH樹脂をホットカッターで切断して略球状ペレット得た。略球状ペレットの含水率は20質量%であった。得られたペレットを窒素気流下90℃で15時間、および105℃で15時間乾燥させることで、略球状の短径2.7mm、長径3.7mmのEVOHペレット(含水率0.3質量%)を得た。

[0066] 上記で得られたEVOH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、EVOHペレットをメルトインデクサーL244(宝工業株式会社製)の内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーに充填し、190℃で熔融した後、熔融した樹脂組成物に対して、質量2,160g、直径9.48mm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2.1mmのオリフィスより単位時間あたりに押出される樹脂組成物量(g/10分)を測定した。

[0067] (4) 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）

[0068]（実施例1）

エチレン単位含有量32モル%、けん化度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0.3m、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0.3MPa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、上記評価方法に従って測定した含水率（W1）は54.5質量%であった。また、アルコール含有率は0.05質量%であった。結果を表1に示す。

[0069] 得られた含水率（W1）54.5質量%の含水EVOHを、樹脂温度を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6）で切断し、扁平球状のEVOH含水ペレットを得た。この時の樹脂の温度は110℃であり、上記評価方法に従って測定した含水率（W2）は38質量%であった。樹脂温度は、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。上記条件でEVOH含水ペレットを連続的に製造し、上記評価方法に従って、二軸押出機から排出される水へのEVOHの溶出を評価した。また、得られたEVOH含水ペレットの一部について、上記評価方法に従ってMFRを測定した。これらの結果を表1に示す。カッター循環水の流量は300リットル/分であり、カッター刃の回転数は3000rpmであった。さらに、得られたEVOH含水ペレットをイオン交換水（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回繰り返した。脱液したペレットを、遠心分離器を用いて表面水を除去した後、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%の乾燥樹脂組成物ペレットを得た。酸素濃度1体積%以下の窒素気流下95℃で3時間乾燥させた際の含水率が0.8質量%以下であった場合、乾燥効率が良いものであると判断した。

<二軸押出機の条件>

L/D : 14

口径 : 30 mm

スクリー : フルフライト

回転数 : 300 rpm

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

[0070] (実施例2～8、比較例1～6)

エチレン単位含有量、けん化度、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、液排出口の配置、シリンダー温度、スクリー回転速度、押出機から押出される樹脂の温度、並びに押出機から押出された樹脂の含水率W2が表1に記載の通りとなるように条件を調整した以外は、実施例1と同様の方法で含水EVOHペレットを製造し、評価した。結果を表1に示す。図2は実施例2、図3は実施例3、図4は比較例1、図5は比較例2及び6における二軸押出機のシリンダー構成を示す。

[0071]

[表1]

EVOH ¹⁾	エチレン単位含有量		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
	けん化度		mol%	32	32	32	32	32	32	32	27	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	35
	樹脂温度		mol%	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.99	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.97	99.97
	アルコール含有率		℃	120	120	120	120	120	120	120	120	120	110	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	135	135	130	130	130	130
	質量%		質量%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.8	0.08	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1.5	1.5	1.5	1.5	0.4	0.4	
	含水率 W1		質量%	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	52.4	54.5	54.5	46.5	46.5	65.2	65.2	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	57.4	57.4	51.2	51.2	51.2	51.2	
	樹脂温度(入口)		℃	110	110	110	110	110	100	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	135	135	130	130	130	130	
	スリット配置 ²⁾			A	A, B	A, C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	A	A	A	A	A	A	A	C	C
	シリンダー温度		℃	90	90	90	90	75	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	95	95
	スクリュール回転速度		rpm	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	450	450	450
評価	樹脂温度(出口)		℃	95	95	95	95	90	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	105	110	110	110	120	120	120	
	含水率 W2		質量%	38	38	38	38	35	35	35	39	26	26	43	43	44	44	46	46	46	46	46	52	49	53	23	23	23	23	
	W2/W1			0.69	0.69	0.69	0.69	0.65	0.68	0.68	0.72	0.56	0.56	0.66	0.66	0.81	0.81	0.84	0.84	0.84	0.84	0.96	0.85	0.93	0.93	0.45	0.45	0.45	0.45	
	EVOHの溶出			B	C	D	A	A	A	A	C	A	A	C	C	E	E	F	F	F	F	G	G	G	G	G	F	F	F	F
	3時間乾燥後含水率		質量%	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.7	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
MFR		g/10分	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	8.0 ³⁾	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	8.5	8.5	8.5	8.5

1) 押出機に供給される含水EVOH
2) A: 導入口より上流(バックスリット)、B: 導入口の下側、C: 樹脂導入口より下流
3) 210°C, 2160g荷重

[0072] 実施例 1 ～ 6 と比較例 1、2 及び 6 との対比から、バックスリットを有する押出機を用いた場合、押出機から排出される水への EVOH の溶出が抑制されたことがわかる。また、実施例 1 と実施例 2 及び 3 との対比から、押出機にバックスリット以外のスリット（液排出口）を設置しないことにより、EVOH の溶出をさらに抑制できることがわかる。さらに、実施例 1、実施例 4 及び実施例 5 の対比から、押出機に供給される樹脂温度やシリンダー温度を調整することで、EVOH の溶出をさらに抑制できることがわかる。また、実施例 6 から、エチレン単位含有量が低い EVOH においても、十分に EVOH の溶出が抑制されることがわかる。

[0073] 一方、比較例 3 や比較例 5 のように、含水率 W2 が高い場合、EVOH の溶出が起こりやすかった。また、比較例 4 のように、押出機に供給される含水 EVOH の温度が高い場合、バックスリットが設置されていても、EVOH の溶出が起こりやすかった。

符号の説明

- [0074]
- 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
 - 9 液排出口
 - 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

- 3 5 カッター箱
- 3 6 冷却水供給口
- 3 7 冷却水
- 3 8 水膜
- 3 9 ペレット排出口
- 4 0 冷却水およびペレット

請求の範囲

- [請求項1] 含水率 $W1$ が10～90質量%、温度が80～130℃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、溶融混練する第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、エチレンービニルアルコール共重合体含水ペレットを得る第2工程を有し、
- 前記押出機がバックスリットを有し、当該バックスリットから水が排出され、
- 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80～120℃であり、
- 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の含水率 $W2$ が5～50質量%であり、かつ
- 含水率 $W1$ に対する、含水率 $W2$ の比($W2/W1$)が0.2以上1未満である、エチレンービニルアルコール共重合体含水ペレットの製造方法。
- [請求項2] 前記押出機のシリンダー温度が70～110℃である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記押出機が前記含水エチレンービニルアルコール共重合体の導入口よりも下流に液排出口を有さない、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記押出機のスクリー回転速度が10～2000rpmである、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] エチレンービニルアルコール共重合体100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エチレンービニルアルコール共重合体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、含水エチレンービニルアルコール共重合体を前記容器から導出する工程をさらに有し、

前記容器から導出された含水エチレンービニルアルコール共重合体を前記押出機に導入する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法

。

[請求項 6]

前記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が 20 ～ 60 モル%である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法

。