

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樹脂の製造方法、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂及び多層構造体

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樹脂の製造方法、この製造方法から得られるエチレンービニルアルコール共重合体樹脂、及びこの樹脂を含む層を有する多層構造体に関する。

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」と略記することがある。）は、酸素遮断性、透明性、耐油性、非帯電性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、容器などの各種包装材料等として広く用いられている。

[0003] これらのフィルム等は、通常、溶融成形法により成形される。従って、EVOHには、溶融成形における優れた外観特性（ゲル、ブツの発生や、黄変等の着色の発生が生じていない等、外観の優れた成形物を得ることができること）や、ロングラン性（長時間の成形においても粘性等の物性が変化せず、フィッシュアイやスジ等のない成形物を得ることができること）等が求められる。また、フィルムやシートなどは、酸素遮断性等をより高めるため、EVOH層を含む多層構造で形成されるものも多い。このような多層構造体を得る際には、層間接着性を高めるため、EVOH樹脂中に金属塩を含有させることが広く行われている。しかしながら、EVOH樹脂中に金属塩を含有させた場合などは特に、黄変等の着色が生じやすくなり、外観特性が低下することが知られている。

[0004] このような中、EVOHに要求されているこれらの諸特性、特に、外観特性を向上させるために、EVOHに紫外線を照射する方法（特開昭50-100194号公報参照）やEVOHにマイクロ波を照射する方法（特開平1

1-291245号公報参照)が各種提案されている。

[0005] しかしながら、これらの製造方法では、黄変等の着色の低減が十分ではなく、さらに、ランニングコストが高い、人体への影響が大きい、乾燥時間の調整が難しいなどといった不都合がある。具体的には、例えば、EVOHに紫外線を照射する場合、紫外線のエネルギーが大きく、人体への悪影響が大きいという懸念がある。また、例えば、マイクロ波を照射する場合、短時間の照射で劣化が生じ、ロングラン性が低下する不都合がある。

[0006] また、一般に、EVOH樹脂は、エチレン-酢酸ビニル系重合体をケン化し、ケン化して得られたEVOHを造粒し、この粒状物を乾燥することで得られる。ここで、上記粒状物が吸湿している場合は、この粒状物を用いた成形加工時に発泡が起きるなど、成形不良の原因となる。従って、EVOH樹脂の製造の際は、粒状物に対して十分な乾燥を行い、含水率を下げておくことが重要である。

[0007] EVOHの粒状物(固形物)の乾燥方法としては、加熱ガスを使用する方法(特公昭46-037665号公報、特開平11-291244号公報参照)が一般的であり、上述のマイクロ波を使用する方法も提案されている。しかし、EVOHは水と高い親和性を有するため、加熱ガスを使用する場合は、長時間の乾燥を行う必要がある。また、乾燥時間を短縮するために高温で加熱すると、着色の発生や、成形時のフィッシュアイの原因となるなど、品質の劣化が生じる。これらを解決するために上述のマイクロ波を使用することが提案されているが、この場合、熔融により粒状物同士が膠着しやすくなるなど、有効な解決策とは言い難い。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭50-100194号公報
特許文献2：特開平11-291245号公報
特許文献3：特公昭46-037665号公報
特許文献4：特開平11-291244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は上述のような事情に基づいてなされたものであり、溶融成形における十分なロングラン性を備え、かつ、黄変等の着色が低減されたEVOH樹脂の製造方法、この製造方法から得られるEVOH樹脂、及びこの樹脂から得られる多層構造体を提供することを目的とする。加えて、品質の劣化を抑制しつつ、効率的に乾燥を行うことができるエチレンービニルアルコール共重合体樹脂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

- [0010] 本発明者らは、EVOHの前駆体であるエチレンービニルエステル共重合体（以下、「EVAc」と略記することがある。）又はEVOHに赤外線を照射することで、ロングラン性を低下させることなく、黄変等の着色が低減されたEVOH樹脂が得られることを見出した。また、この赤外線の照射は、エチレンービニルアルコール共重合体及び水を含む固形物を短時間で乾燥することができ、かつ、この乾燥の際の品質の劣化も少ないことを見出した。さらに本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

- [0011] 上記課題を解決するためになされた発明は、

エチレンービニルアルコール共重合体又はこのエチレンービニルアルコール共重合体の前駆体であるエチレンービニルエステル共重合体に赤外線を照射する赤外線照射工程

を有するエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法である。

- [0012] 当該EVOH樹脂の製造方法によれば、この赤外線照射工程を有することにより、ロングラン性を低下させることなく、得られるEVOH樹脂の黄変を低減させることができる。また、当該EVOH樹脂の製造方法によれば、この赤外線の照射をEVOH及び水を含む固形物に対して行うことで、この固形物を品質劣化を抑制しつつ短時間で乾燥させることができる。

- [0013] 上記赤外線照射工程における赤外線の照射は、赤外線ランプにより行うことが好ましい。また、上記赤外線照射工程における赤外線の波長は700nm

m以上1,000,000nm以下であることが好ましく、赤外線強度は $30 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ 以上 $3,000 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ 以下であることが好ましく、赤外線の照射時間は0.1時間以上20時間以下であることが好ましい。赤外線の波長、強度及び照射時間を上記範囲とすることで、EVOHの黄変等がさらに低減され、また乾燥効率を高めることなどもできる。また、赤外線ランプにより照射することで、上記条件等の調整が容易となる。

[0014] 上記エチレンービニルエステル共重合体をケン化し、エチレンービニルアルコール共重合体を得るケン化工程

をさらに有することが好ましい。

[0015] 上記赤外線照射工程をケン化工程以降に行う場合、この赤外線照射工程におけるエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の温度は、このエチレンービニルアルコール共重合体のガラス転移点以上融点以下であることが好ましい。この温度範囲でEVOH樹脂に赤外線を照射することで黄変をより低減させることができる。

[0016] 上記赤外線照射工程をケン化工程以前に行う場合、この赤外線照射工程におけるエチレンービニルエステル共重合体樹脂の温度は40℃以上110℃以下であることが好ましい。この温度範囲でEVA樹脂に赤外線を照射することで黄変をより低減させることができる。

[0017] 上記ケン化工程により得られるエチレンービニルアルコール共重合体を含む溶液又はペーストから、エチレンービニルアルコール共重合体を含むペレットを得るペレット化工程をさらに有する場合、上記赤外線照射工程をペレット化工程と同時又はペレット化工程以降に行うことが好ましい。

[0018] 上記赤外線の照射を乾燥工程より前に行う場合、上記ペレットの赤外線照射前の含水率は10質量%以上200質量%以下であることが好ましい。

[0019] 上記ペレットを乾燥し、含水率を0.01質量%以上10質量%未満とする乾燥工程をさらに有する場合、上記赤外線照射工程は乾燥工程と同時又は乾燥工程以降に行うことが好ましい。

[0020] 上記ペレットを成形し、エチレンービニルアルコール共重合体を含む成形

体を得る成形工程をさらに有する場合、上記赤外線照射工程を成形工程と同時又は成形工程以降に行うことも好ましい。

[0021] 上記赤外線の照射を乾燥工程より後に行う場合、上記ペレット又は成形体の赤外線照射前の含水率は0.01質量%以上10質量%未満であることが好ましい。

[0022] ケン化工程以降に赤外線照射工程を行う場合、上記各条件で赤外線照射を行うことで、より得られるEVOH樹脂の黄変を低減させることができる。

[0023] 上記赤外線の照射をエチレンービニルアルコール共重合体及び水を含む固形物に対して行うことが好ましい。また、この赤外線の照射により上記固形物を乾燥させることが好ましい。このように赤外線照射により乾燥を行うことで、EVOHを含む固形物を低い雰囲気温度や短い乾燥時間でも効率的に乾燥させることができる。乾燥時間を短くできることにより、従来技術と同等の処理能力を得るために必要な設備を小型化することができ、設備設置時のコストが低減されるといったメリットがある。また、このようにすることで、品質の劣化が少なく、かつ十分に乾燥されたEVOH樹脂を得ることができる。

[0024] 赤外線の照射により上記固形物を乾燥させる場合、上記赤外線照射工程における雰囲気温度としては、10℃以上100℃以下が好ましい。上記範囲の雰囲気温度下で乾燥させることで、乾燥効率を高め、かつ、得られる樹脂の品質の劣化をより抑えることができる。

[0025] 赤外線の照射により上記固形物を乾燥させる場合、上記赤外線照射工程における固形物の温度としては、80℃以上160℃以下が好ましい。固形物の温度を上記範囲として乾燥させることで、乾燥効率を高め、かつ、得られる樹脂の品質の劣化をより抑えることができる。

[0026] 赤外線の照射により上記固形物を乾燥させる場合、上記赤外線照射工程に供する固形物の含水率としては、0.5質量%以上200質量%以下が好ましい。当該製造方法においては、上記範囲の含水率の固形物を効率的に乾燥させることができる。

[0027] 赤外線照射により上記固形物を乾燥させる場合、上記赤外線照射工程を経た固形物の含水率としては、0.5質量%未満が好ましい。当該製造方法において、固形物を上記範囲の含水率まで乾燥させることで、得られた樹脂の成形性等を高めることができる。

[0028] 上記赤外線照射を上記固形物に対して行う場合、上記固形物が粒状であることが好ましい。粒状の固形物（粒状物）に対して赤外線照射を行うことで、照射効率（乾燥効率）等をより高めることができる。

[0029] 上記赤外線照射を上記固形物に対して行う場合、上記赤外線照射工程において、上記粒状の固形物を攪拌しながら赤外線を照射するとよい。このように粒状の固形物を攪拌しながら赤外線を照射させることで、固形物に対して均一な照射が行われ、乾燥効率を高め、品質劣化を抑えることができる。

[0030] 上記赤外線照射を上記固形物に対して行う場合、上記赤外線照射工程において、上記粒状の固形物をコンベアで搬送させながら赤外線を照射すると好ましい。このように粒状の固形物をコンベアで搬送させながら赤外線照射させると、照射量の制御等が容易になり、樹脂の生産効率も高めることができる。

[0031] 本発明のエチレンビニルアルコール共重合体樹脂は、上記エチレンビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法により得られる樹脂である。

[0032] 上記エチレンビニルアルコール共重合体のエチレン含有量は20モル%以上60モル%以下であることが好ましく、ケン化度は90モル%以上であることが好ましい。

[0033] 上記エチレンビニルアルコール共重合体樹脂はペレット形状又はフィルム形状であることが好ましい。

[0034] 本発明の多層構造体は、上記エチレンビニルアルコール共重合体樹脂を含む層を少なくとも一層有する多層構造体である。

[0035] ここで、エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）樹脂とは、EVOHを主成分として含む樹脂をいい、この樹脂には他の成分が含まれていてもよい。ここで主成分とは、質量基準で最も多い成分をいう。また、こ

の樹脂の形態は特に限定されず、例えば固体状、液体状、溶液状等を含む。樹脂が固体状である場合、この形状は特に限定されず、粒状、フィルム状、繊維状、その他特定の形に形成されていてもよい。

発明の効果

[0036] 以上説明したように、本発明のEVOH樹脂の製造方法によれば、熔融成形における十分なロングラン性を備え、かつ、黄変等の着色が低減されるという外観特性に優れたEVOH樹脂を得ることができる。また、本発明のEVOH樹脂の製造方法によれば、品質の劣化を抑制しつつ、効率的に乾燥を行うことができるそして、当該製造方法から得られる樹脂によれば、黄変が低減され、外観特性の優れたペレット、単層又は多層のフィルム、シート、パイプ、容器、繊維などの各種成形品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明の一実施形態に用いられる乾燥装置の模式的斜視図

[図2]図1の乾燥装置の模式的断面図

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明の実施の形態を詳説する。

[0039] 本発明のEVOH樹脂の製造方法は、エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)又はこのEVOHの前駆体であるエチレンービニルエステル共重合体(EVAc)に赤外線照射する赤外線照射工程を有する。

[0040] <赤外線>

本発明の製造方法では、上述の通りEVOH樹脂の製造工程において、EVAc又はEVOHに赤外線を照射する赤外線照射工程を有することで、得られるEVOH樹脂の黄変等の着色が低減し、さらに熔融成形時の十分なロングラン性を有するEVOH樹脂を得ることができる。そのような効果が奏される機構は必ずしも明らかになっていないが、例えば、以下の機構が考えられる。赤外線照射により、分子鎖の動きが活発化し、当該樹脂中に存在する着色の原因と考えられるポリエン化合物(特に炭素数4～8のポリエン化合物)が揮発する。このため、黄変等の着色が低減され、さらには比較的高

温の溶融成形においても微小ブツの発生を抑制することができる。また、当該EVOH樹脂の製造方法によれば、この赤外線の照射をEVOH及び水を含む固形物に対して行うことで、この固形物を品質劣化を抑制しつつ短時間で乾燥させることができる。

[0041] 上記赤外線の線源としては、特に限定されず、ニクロム、タングステン、カーボン等の各種フィラメントを用いた赤外線ランプや、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー等の各種赤外線レーザー等を用いることができる。これらの中でも、取扱いの容易性等の点から、赤外線ランプを用いることが好ましい。

[0042] 照射する赤外線の波長としては、700nm以上1,000,000nm以下が好ましい。赤外線の波長を上記範囲とすることで、分子鎖の動きが活発になる。ここで、光源より発せられる光の波長に幅がある場合は、この光の主体となる波長が上記範囲に含まれていることが好ましい。上記赤外線の波長の下限としては、700nmが好ましく、800nmがより好ましく、900nmがさらに好ましく、1,000nmが特に好ましい。一方、上記赤外線波長の上限としては、1,000,000nmが好ましく、10,000nmがより好ましく、4,000nmがさらに好ましく、3,000nmがさらに好ましく、2,500nmが特に好ましい。赤外線の波長が上記下限より小さいと、当該樹脂における分子鎖の動きが活発化しにくくなるおそれがあり、一方、赤外線の波長が上記上限を超えると、EVA_c又はEVOHを含む樹脂の温度の過剰な上昇により脱水反応が進行して主鎖中の二重結合が増加し、着色が激しくなり、外観が悪化するおそれがある。なお、本発明で言う赤外線の波長とは、赤外線の光源がもつ最大エネルギー波長のことであり、分光放射スペクトルなどで計測することができる。

[0043] 上記赤外線の強度は特に限定されないが、 $30 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ 以上 $3,000 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ 以下であることが好ましい。赤外線の強度を上記範囲とすることで、黄変等の着色をより低減することができる。

[0044] 上記赤外線の強度の下限としては、 $30 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ が好ましく、10

$0 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ がより好ましく、 $150 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ がさらに好ましく、 $240 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ が特に好ましい。一方、上記赤外線強度の上限としては、 $3,000 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ が好ましく、 $2,000 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ がより好ましく、 $1,400 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ がさらに好ましく、 $350 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ が特に好ましい。赤外線の強度が上記下限より小さいと、着色が十分に低減されないおそれがあり、一方、赤外線の強度が上記上限を超えると、樹脂温度の過剰な上昇により、脱水反応が進行してEVOHの主鎖中の二重結合が増加することにより外觀が悪化するおそれや樹脂の溶解により取扱いい性が低下するおそれがある。

[0045] ここで、赤外線の強度は、溶液としての樹脂が入った柱状の容器に赤外線を上方から照射した場合、下記式（1）により算出して求めることができる。

[0046] [数1]

$$\text{赤外線の強度} = \frac{\text{赤外線ランプのワット数}}{\left[\text{赤外線光源から容器までの距離} \right] \times \left[\text{赤外線が照射される容器の断面積} \right]} \dots (1)$$

[0047] なお、ペレット等の粒子状、フィルム状の樹脂の場合なども、上記算出方法に準じて、赤外線の強度を算出することができる。

[0048] 上記赤外線の照射時間は0.1時間以上20時間以下であることが好ましい。赤外線照射時間を上記範囲とすることで、黄変等の着色の発生をより低減することができる。

[0049] このように、赤外線の場合、照射時間が20時間以下であれば当該樹脂の劣化は見られないが、赤外線の波長が1,000,000nmを超える（例えばマイクロ波）場合、300秒を超えると当該樹脂の劣化が見られることから、赤外線照射は、照射時間の調整が容易であると言える。

[0050] 上記赤外線の照射時間の下限としては、0.1時間が好ましく、0.3時間がより好ましく、0.4時間がさらに好ましく、0.5時間が特に好まし

い。一方、この赤外線照射時間の上限としては、20時間が好ましく、10時間がより好ましく、5時間がさらに好ましく、1時間が特に好ましい。赤外線照射時間が上記下限より短いと、着色が十分低減されないおそれがあり、一方、照射時間が上記上限を超えると、樹脂温度の上昇が激しくなり、当該樹脂の劣化が激しくなる上、樹脂の溶解により取扱い性が低下するおそれがある。

[0051] <EVOH樹脂の製造方法>

以下、本発明のEVOH樹脂の製造方法を具体的に説明する。具体的には、本発明のEVOH樹脂の製造方法は、一般的なEVOH樹脂の製造方法と同様、

エチレンとビニルエステルとの共重合を行いEVA_cを得る重合工程、
上記EVA_cをケン化し、EVOHを得るケン化工程、
上記ケン化工程により得られるEVOHを含む溶液又はペーストから、EVOHを含むペレットを得るペレット化工程、
上記ペレットを洗浄する洗浄工程、
上記ペレットを乾燥する乾燥工程、及び
上記ペレットを成形し、EVOHを含む成形体を得る成形工程
を有し、さらに、上述の赤外線照射工程を有する。なお、赤外線照射工程以外は、必須工程ではない。

[0052] (重合工程)

エチレンとビニルエステルとの共重合方法としては、特に限定されず、例えば溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合等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。

[0053] 重合に用いられる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などを好適に用いることができる。

[0054] 上記重合において、共重合成分として、上記成分以外にも共重合し得る単量体、例えば上記以外のアルケン；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；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重合させることもできる。

[0055] また、共重合成分として、ビニルシラン化合物を0.0002モル%以上0.2モル%以下含有することができる。ここで、ビニルシラン化合物としては、例えば、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-メタクリロイルオキシプロピルメトキシシランなどが挙げられる。この中で、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。

[0056] 重合に用いられる溶媒としては、エチレン、ビニルエステル及びエチレン-ビニルエステル共重合体を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定されない。そのような溶媒として、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシドなどを用いることができる。その中でも、反応後の除去分離が容易である点で、メタノールが特に好ましい。

[0057] 重合に用いられる触媒としては、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)等のアゾニトリル系開始剤；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等の有機過酸化物系開始剤などを用いることができる。

[0058] 重合温度としては、好ましくは20℃以上90℃以下であり、より好まし

くは40℃以上70℃以下である。重合時間としては、好ましくは2時間以上15時間以下であり、より好ましくは3時間以上11時間以下である。重合率は、仕込みのビニルエステルに対して好ましくは10%以上90%以下であり、より好ましくは30%以上80%以下である。重合後の溶液中の樹脂分は、好ましくは5質量%以上85質量%以下であり、より好ましくは20質量%以上70質量%以下である。

[0059] 所定時間の重合後又は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、未反応のビニルエステルを除去する。未反応のビニルエステルを除去する方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部から上記共重合体溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部よりメタノール等の有機溶剤蒸気を吹き込み、塔頂部よりメタノール等の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、塔底部より未反応の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。

[0060] (赤外線照射工程1：EVAcへの照射)

上述の方法により得られるケン化前のエチレンービニルエステル共重合体(EVAc)に赤外線を照射することで、最終的に溶融成形における十分なロングラン性を備え、かつ、黄変等の着色が低減されたEVOH樹脂を得ることができる。赤外線照射時のEVAc樹脂の温度は40℃以上110℃以下であることが好ましい。EVAc樹脂の温度を上記範囲とすることで、この樹脂中に含まれるポリエン化合物を揮発させ、黄変等の着色の発生をより低減することができる。ここで、赤外線を照射するEVAc樹脂は、この共重合体からなるペーストであってもよく、この共重合体を含む溶液であってもよい。

[0061] なお、上記EVAc樹脂の温度は、EVAc樹脂を含む溶液である場合は、その溶液の温度である。ペースト等の固形状である場合は、ペースト等の中に温度計を差し込んで5分ごとに測定を行って一定になった際の温度とし、測定した5箇所の平均温度を求め、EVAc樹脂の温度とする。

[0062] 上記赤外線照射時におけるE V A cの温度の下限としては、4 0℃が好ましく、4 5℃がより好ましく、5 0℃がさらに好ましく、6 0℃が特に好ましい。一方、該共重合体の温度の上限としては、1 1 0℃が好ましく、9 0℃がより好ましく、8 0℃がさらに好ましく、7 0℃が特に好ましい。当該共重合体の温度が上記下限より低いと、E V A cの分子鎖の動きが十分ではなく、着色の原因となるポリエン化合物の揮発が十分に生じず、一方、上記上限を超えると、当該共重合体の劣化が進行して着色が激しくなり、最終的に得られるE V O H樹脂の外観が悪化するおそれがある。

[0063] (ケン化工程)

次に、本発明ではE V A cをケン化する工程を有する。ケン化方法は、連続式、回分式のいずれも可能である。また、ケン化時の触媒としては特に限定されないが、アルカリ触媒が好ましく、例えば水酸化ナトリウム、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。

[0064] ケン化の条件としては、例えば回分式の場合、共重合体溶液濃度が1 0質量%以上5 0質量%以下、反応温度が3 0℃以上6 0℃以下、触媒使用量がビニルエステル構造単位1 モル当たり0. 0 2モル以上0. 6モル以下、ケン化時間が1 時間以上6 時間以下である。

[0065] このようにしてE V O Hを含む溶液又はペーストが得られる。なお、ケン化反応後のE V O H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することが好ましい。ここで、ケン化反応後のE V O Hを、イオン交換水等の金属イオン、塩化物イオン等をほとんど含まない水で洗浄する際、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等を一部残存させてもよい。

[0066] (ペレット化工程)

次に、ペレット化工程として、上記で得られたE V O H溶液又はペーストをペレット化する。ペレット化の方法としては、特に限定されず、E V O Hのアルコール／水混合溶液を冷却凝固させてカットする方法、E V O Hを押出機で熔融混練してから吐出してカットする方法などが挙げられる。E V O

Hのカット方法としては、EVOHをストランド状に押し出してからペレタイザーでカットする方法、ダイスから吐出したEVOHをセンターホットカット方式やアンダーウォーターカット方式などでカットする方法などが具体的な例として挙げられる。

[0067] EVOH溶液をストランド状に押し出してペレット化する場合、析出させる凝固液としては水又は水／アルコール混合溶媒、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル等が用いられるが、取り扱いの容易な点で水又は水／アルコール混合溶媒が好ましい。このアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールが用いられるが、工業上好ましくはメタノールが用いられる。凝固液中の凝固液とEVOHのストランドとの質量比（凝固液／EVOHのストランド）としては特に限定されないが、50以上10,000以下であることが好ましく、さらには100以上1,000以下である。上記範囲の質量比にすることにより、寸法分布が均一なEVOHペレットを得ることが可能となる。

[0068] EVOH溶液を凝固液と接触させる温度は、 -10°C 以上 40°C 以下が好ましく、さらには 0°C 以上 20°C 以下で、特には 0°C 以上 10°C 以下である。EVOH溶液は任意の形状を有するノズルにより、上記の如き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EVOH（溶液）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。

[0069] 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、ペレット化されその後水洗される。かかるペレットの形状は、円柱状の場合は径が1mm以上10mm以下、長さ1mm以上10mm以下のもの（さらにはそれぞれ2mm以上6mm以下のもの）が、又球状の場合は径が1mm以上10mm以下のもの（さらには2mm以上6mm以下のもの）

が好ましい。

[0070] (洗浄工程)

続いて、上記EVOHペレットを温度10℃以上80℃以下の水槽中で水洗することが好ましい。かかる水洗処理により、EVOH中のオリゴマーや不純物が除去される。

[0071] (乾燥工程)

続いて、上記のペレットを乾燥することで、含水率を0.01質量%以上10質量%未満とする乾燥工程を有していてもよい。乾燥方法としては、特に限定されないが、熱風乾燥が挙げられる。なお、この乾燥工程を後に詳述する赤外線照射により行うこともできる。

[0072] (成形工程)

さらに、上記乾燥されたEVOH樹脂を溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形体に成形してもよい。これらの成形物は再使用の目的で粉砕し再度成形することも可能である。また、フィルム、シート、繊維等を一軸又は二軸延伸することも可能である。

[0073] 溶融成形法としては押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形等が可能である。

[0074] 溶融成形の際の溶融温度としては特に制限されないが、150℃以上300℃以下程度が好ましい。

[0075] (赤外線照射工程2：EVOHへの照射)

上述のケン化工程以降のEVOHに赤外線を照射することによっても、最終的に溶融成形における十分なロングラン性を備え、かつ、黄変等の着色が低減されたEVOH樹脂を得ることができる。赤外線が照射されるEVOHを含む樹脂としては、EVOHを含む溶液、ペースト、ペレット又は成形体のいずれの態様であってもよい。そして、赤外線を照射する工程はケン化工程と同時又はそれ以降であれば特に限定されず、例えば上述の

(1) ケン化工程と同時又はケン化工程以降ペレット化工程以前、

(2) ペレット化工程と同時又はペレット化工程以降洗浄工程以前、

(3) 洗浄工程と同時又は洗浄工程以降乾燥工程以前、

(4) 乾燥工程と同時又は乾燥工程以降成形工程以前、

(5) 成形工程と同時又は成形工程以降

が挙げられる。

[0076] これらの中でも、溶液及びペースト状の場合はEVOH樹脂の濃度が低い
ため、赤外線照射工程をペレット化工程以降に行うこと、具体的には上記(2)
以降に行うことが好ましい。さらには、乾燥工程より前のペレットは含水率
が高すぎるため赤外線照射により樹脂温度が十分に上昇せず、ポリエ
ン化合物を十分に揮発させることができないおそれがあるといった理由から、
赤外線照射を乾燥工程以降、すなわち上記(4)以降に行うことも好ましい。
一方、フィルム等の成形体は含水率が低く、ポリエ
ン化合物と水との共沸
が起きにくいという点もあるため、乾燥したペレットに対して赤外線照射す
ることも好ましく、具体的には上記(4)で行うことが好ましい。上記(4)
で赤外線照射を行う場合、EVOHの水分を揮発させることができるため、
後述するように赤外線照射に乾燥工程としての機能を持たせることも可能
となる。また、最終的な成形体表面のポリエ
ン化合物を効果的に揮発させ、
黄変を低減させるという点から上記(5)で赤外線を照射させることも好ま
しい。

[0077] 赤外線照射時のEVOH樹脂の温度の下限としては、当該EVOHのガラ
ス転移点が好ましく、80℃がより好ましく、100℃がさらに好ましく、
120℃が特に好ましい。一方、樹脂温度の上限としては、EVOHの融点
が好ましく、160℃がより好ましく、155℃がさらに好ましく、150
℃が特に好ましい。樹脂温度が上記下限より低いと、当該樹脂に含有される
水酸基の伸縮振動が十分ではなく、ポリエ
ンの揮発が十分に生じない。一方、
樹脂温度が上記上限を超えると、当該樹脂の劣化が進行して着色が激しく
なり、外観が悪化するおそれがある。なお、上記EVOHのガラス転移点及
び融点は乾燥状態で測定した温度をいう。

[0078] なお、上記EVOH樹脂の温度は、EVOH樹脂を含む溶液である場合は

、その溶液の温度である。ペースト、ペレット又は成形体である場合は、ペースト、積み重なったペレット又は成形体の中に温度計を差し込んで5分ごとに測定を行って一定になった際の温度とし、測定した5箇所の平均温度を求め、EVOH樹脂の温度とする。

[0079] 赤外線照射を乾燥工程より前にペレットに対して行う場合、赤外線照射前のペレットの含水率の上限としては、200質量%が好ましく、170質量%がより好ましく、140質量%がさらに好ましく、110質量%が特に好ましい。ペレットの含水率が上記上限を超えると、含水率が高すぎるため、赤外線照射により樹脂温度が十分に上昇せず、そのためポリエン化合物を十分に揮発させることができないおそれがある。一方、赤外線照射前のペレットの含水率の下限としては特に限定されないが、例えば10質量%とすることができる。

[0080] また、赤外線照射を乾燥工程と同時又は乾燥工程以降に行う場合、赤外線照射前のペレット及び成形体の含水率の下限としては、0.01質量%が好ましく、0.02質量%がより好ましく、0.03質量%がさらに好ましく、0.05質量%が特に好ましい。ペレット及び成形品であるフィルム等の含水率が上記下限より低いと、含水率が低すぎるため、ポリエン化合物の水との共沸による揮発が十分に生じない。一方、赤外線照射前のペレット及び成形体の含水率の上限としては特に限定されないが、赤外線照射を乾燥工程と同時に行う場合、赤外線照射前のペレットの含水率の上限としては、200質量%が好ましい。一方、赤外線照射を乾燥工程より後に行う場合、工程上、赤外線照射前のペレット及び成形体の含水率の上限としては9質量%が好ましく、1質量%がさらに好ましく、0.5質量%が特に好ましい。

[0081] なお、含水率（質量%）は特に断りのない限りドライベースの値である。ドライベースでの含水率は、ペレットに含まれる水の質量を、ペレットに含まれるEVOH樹脂の乾燥質量で割った値である。なお、フィルム等の成形体についても、同様に算出できる。

[0082] （赤外線照射工程3（乾燥工程）：乾燥手段としての照射）

上述したように、上記赤外線の照射をEVOH及び水を含む固形物（上記ペレット等）に対して行い、この赤外線の照射により上記固形物を乾燥させることが好ましい。このように赤外線照射により乾燥を行うことで、EVOHを含む固形物を低い雰囲気温度や短い乾燥時間でも効率的に乾燥させることができる。乾燥時間を短くできることにより、従来技術と同等の処理能力を得るために必要な設備を小型化することができ、設備設置時のコストが低減されるといったメリットがある。また、このようにすることで、品質の劣化が少なく、かつ十分に乾燥されたEVOH樹脂を得ることができる。

[0083] 上記固形物とは、水とEVOH樹脂を含有する組成物の総称であって、水の存在状態は特に制限されない。例えば、EVOH樹脂中に水分が均一に保持された状態や、EVOH樹脂と水が不均一に混合された状態であっても、特に制限は無く本発明の効果をすることができる。具体的な例として、上記ペレット化工程で得られたペレット中の水分、上記乾燥工程に供した後のペレット中に少量残存する水分、上記成形工程の過程で熔融成形したEVOH樹脂を水冷した際に付着する水分、などが水の存在状態として挙げられる。

[0084] このように赤外線を固形物に照射させると、被加熱物である固形物に、赤外線のエネルギーを直接与えることができる。すなわち、本赤外線照射工程3においては、輻射伝熱乾燥が行われることとなる。このため、当該製造方法によれば、従来の加熱ガスを用いた熱風乾燥（対流伝熱乾燥）よりも効率的に固形物を加熱することが可能となる。また、このような乾燥方法によれば、固形物の表面温度が極端に上昇することを抑えられるので、固形物同士の膠着や、得られる樹脂の劣化を抑えることができる。さらには、この乾燥工程によれば、雰囲気温度を低く保つことが可能なため、被加熱物と外気の温度差が広がることで乾燥速度を速めることが可能となる。

[0085] 赤外線の照射により上記固形物を乾燥させる場合、上記固形物が粒状であること（上記ペレット等）であることが好ましい。粒状の固形物に対して赤外線照射を行うことで、乾燥効率等をより高めることができる。なお、粒状以外の例えば、フィルム状や繊維状の固形物に対して赤外線を照射しても本

発明の効果を得ることができる。

[0086] 上記粒状の固形物（粒状物）の形状としては、特に限定されず、例えば、円柱状等の柱状又は球状のペレット状、チップ状、クラム状、フレーク状、パウダー状等の形状を挙げることができるが、これらの中でもペレット状が好ましい。ペレット状の粒状物を用いることで、各粒状物同士の膠着を効果的に抑えることができる。

[0087] 上記粒状物のサイズとしては、特に限定されず、例えば 1 mm^3 以上 100 cm^3 以下であり、 3 mm^3 以上 1 cm^3 以下が好ましく、 5 mm^3 以上 200 mm^3 以下がより好ましい。上記範囲のサイズの粒状物を用いることで、内部にまで赤外線が照射されやすくなるなど、乾燥効率等を高めることができる。

[0088] 上記赤外線照射工程3における上記赤外線の波長としては、 700 nm 以上 10000 nm 以下が好ましく、 1000 nm 以上 8000 nm 以下がより好ましく、 1500 nm 以上 4500 nm 以下がさらに好ましい。この波長領域は上述した赤外線の波長範囲の中でも短波長の領域であるため、光線の持つエネルギーが比較的大きく、固形物を乾燥するのに適している。特に、水分子は $2000\sim4000\text{ nm}$ 付近に赤外線吸収を有するため、この領域の赤外線を照射することで効果的に固形物にエネルギーを与えることができる。

[0089] 上記赤外線照射工程3における雰囲気温度としては、 10°C 以上 100°C 以下が好ましく、 20°C 以上 80°C 以下がより好ましく、 30°C 以上 50°C 以下がさらに好ましい。ここで、雰囲気温度とは被加熱物である固形物近傍（表面から 30 cm ）の外気の温度を意味する。なお、略均等な温度となる空間内で乾燥を行う場合、例えば、赤外線ランプを挿入した容器内で固形物を乾燥する場合、上記雰囲気温度は、容器内の温度とすることができる。また、この雰囲気温度は、上記赤外線照射工程3中の平均温度をいう。

[0090] 上記雰囲気温度が上記上限を超えると、固形物の表面が劣化しやすくなり、ゲル化、着色などが生じるおそれがある。また、この雰囲気温度が上記上限

を超える、この雰囲気温度（外気の温度）と固形物温度との差が小さくなるため乾燥速度が遅くなる場合がある。逆に、上記雰囲気温度が上記下限未満の場合には、乾燥により発生した蒸気が結露して、乾燥中の固形物に付着することによって乾燥効率を低下させたり、固形物の膠着の原因となるおそれがある。

[0091] 上記赤外線照射工程3における固形物の温度としては、80℃以上160℃以下が好ましく、90℃以上150℃以下がより好ましく、100℃以上140℃以下がさらに好ましい。通常、乾燥に供する固形物の温度が高いほど乾燥速度は速くなる。しかし、含水状態のEVOHは、乾燥状態のEVOHに比べて融点が高い。このため、上記赤外線照射工程3における固形物の温度が上記上限を超える場合は、溶融により固形物同士が膠着するおそれがある。また、この固形物の温度が上記上限を超える場合は、融点に達していても、表面が白色化して透明性が失われたり、固形物内部に気泡ができ等により、外観が低下する場合がある。逆に、この固形物の温度が上記下限未満の場合は、固形物中の水分の蒸発が遅くなり乾燥に時間を要する。なお、この固形物の温度とは、固形物の表面の温度をいい、例えば放射温度センサ等で測定することができる。また、この固形物の温度は、上記赤外線照射工程3中の平均温度をいう。

[0092] 上記赤外線照射工程3における雰囲気温度と固形物の温度との差（雰囲気温度から固形物の温度を減じた値）としては、10℃以上が好ましく、30℃以上がより好ましく、50℃以上がさらに好ましい。外気（雰囲気）と固形物とにこのような温度差を設けることで、乾燥効率をさらに高め、表面の劣化を抑えることができる。なお、この雰囲気温度と固形物の温度との差は、大きいほど好ましいが、この上限としては、例えば120℃とすることができる。

[0093] 上記赤外線照射工程3に供する固形物の含水率の上限としては、200質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましく、5質量%が特に好ましい。また、この含水率の下限としては、0.5質量

%が好ましい。

[0094] この含水率が上記上限を超える場合は、乾燥の際に固形物が発泡したり、膠着しやすくなるおそれがある。なお、従来の加熱ガスを用いた対流伝熱乾燥の場合には、上記固形物の含水率が低い場合（例えば10質量%未満）となると乾燥速度が低下する場合がある。一方、本発明の赤外線を用いた乾燥は、輻射伝熱が主体となるため10質量%未満のような低含水状態においても乾燥速度の低下が起こりにくい。従って、当該製造方法によれば、特に低含水状態において、従来の乾燥方法よりも効率よく乾燥することができる。

[0095] 上記赤外線照射工程3を経た固形物の含水率としては、0.5質量%未満が好ましく、0.3質量%以下がさらに好ましい。このような含水率にまで乾燥させることで、得られる固形物の成形性等を高めることができる。

[0096] 上記赤外線照射工程3における乾燥時間（赤外線の照射時間）としては、特に限定されないが、固形物が粒状物である場合、0.5時間以上60時間以下が好ましく、1時間以上5時間以下がより好ましい。乾燥時間が上記下限未満の場合は、十分な乾燥が行われない場合がある。逆に、乾燥時間が上記上限を超えると、乾燥速度の向上の面から好ましくない。

[0097] なお、本上記赤外線照射工程3においては、赤外線の照射と同時に、例えば送風やマイクロ波の照射等の他の乾燥手段等を加えてもよい。

[0098] <赤外線照射方法>

上記赤外線照射工程、特に上記赤外線照射工程3においては、固形物が粒状である場合、この粒状物を攪拌しながら赤外線を照射することが好ましい。上記赤外線照射工程において、粒状物が静置されている場合、赤外線が粒状物の表層で吸収され、ペレットの表層のみが加熱される。この場合、赤外線が照射されない部分が加熱されないため、照射効率（乾燥効率）が低下するとともに、集中的に照射された部分が劣化しやすくなるおそれがある。そこで、このように粒状物を攪拌し、上記赤外線照射工程に供された粒状物を均一に加熱することで、効率的に粒状物を乾燥することができる。

[0099] 粒状物を攪拌しながら赤外線を照射する方法としては、特に限定されない

が、回転ドラム内に粒状物を配置し、この回転ドラムを回転させることで、粒状物を攪拌しながら赤外線を照射する方法、スクリーや攪拌翼を備えた容器内で粒状物を攪拌しながら赤外線を照射する方法などが挙げられる。なお、回転ドラム内で粒状物を攪拌しながら赤外線を照射する好ましい乾燥装置については、後に詳述する。

[0100] また、上記赤外線照射工程において、粒状物をコンベアで搬送しながら赤外線を照射することも好ましい。このように一定速度のコンベアで一定量の粒状物を輸送しながら赤外線を照射することにより、安定して均一な赤外線を粒状物に照射することができる。その結果、品質の安定した（含水率の安定した）粒状物を得ることができ、EVOH樹脂の生産効率を高めることができる。

[0101] 一方、上記赤外線照射工程において、粒状物を攪拌することなく静置状態で赤外線を照射する場合は、粒状物を多段に積層せずに配置することが好ましい。このように粒状物を配置することで、赤外線が均一に照射される。具体的には、この際、赤外線の照射方向に対する粒状物の集合体の深さを、30mm以下とすることが好適である。粒状物の集合体の深さが30mmを超える場合には、深い部分に位置する粒状物への照射が不十分となり、照射効率（乾燥効率）等が低下するおそれがある。

[0102] 上記赤外線照射工程は、バッチ方式、連続方式ともに適用可能である。また、上記赤外線照射工程をさらに複数の工程に区分して（例えば、第一赤外線照射（乾燥）工程及び第二赤外線照射（乾燥）工程等）、バッチ方式及び連続方式を組み合わせることも可能である。上記赤外線照射工程を複数の工程に分けることで、異なる出力の赤外線照射装置を用いたり、工程毎に用いる赤外線の波長や強度を変えることも可能となる。また、工程毎に雰囲気温度や粒状物の温度を変更することも可能である。

[0103] 例えば、含水率の高い固形物を乾燥する際には、固形物の融点以下となるように比較的低い粒状物温度で乾燥を行い、固形物の含水率が低下することで融点が高くなるにつれて固形物温度を高くしていくように乾燥を行うこと

ができる。このような方法によれば、上述のような固形物の発泡や白濁の発生を抑え、効率的に固形物を乾燥することができる。

[0104] <乾燥装置>

ここで、上記赤外線照射工程 3（乾燥工程）に用いられる乾燥装置の一例を、図 1 及び図 2 を参照して説明するが、乾燥装置の形態はこれに限定されるものではない。図 1 は、乾燥装置 1 の模式的斜視図であり、図 2 は、乾燥装置 1 の模式的断面図である。なお、以下で説明する乾燥装置は、赤外線照射工程 3（乾燥工程）以外の赤外線照射工程における赤外線照射装置として用いることもできる。

[0105] 図 1 の乾燥装置 1 は、回転ドラム 2、赤外線ランプ 3 及びモータ 4 を主に備えている。

[0106] 回転ドラム 2 は、円筒形状を有している。回転ドラム 2 のサイズとしては、特に限定されず、一度に乾燥させる粒状物の量等に応じて適宜設計することができる。この回転ドラム 2 はベルト 5 を介してモータ 4 と連結している。すなわち、回転ドラム 2 は、モータ 4 の回転に伴って回転するように構成されている。この回転ドラム 2 内に粒状物 A が投入される。

[0107] 回転ドラム 2 の回転数としては、条件等に応じて適宜設定可能であるが、10rpm以上50rpm以下が好ましい。このような範囲の回転数とすることで、効率的かつ均一な赤外線照射を行うことができ、得られる樹脂の品質を維持しつつ乾燥効率等を高めることができる。

[0108] 赤外線ランプ 3 は柱状形状を有し、回転ドラム 2 内の略中心軸上に配設されている。赤外線ランプ 3 の一の側面が赤外線を出射する出射面 3a となる。赤外線ランプ 3 の両端は軸 6 によって固定されている。出射面 3a は出射角度が調整可能に構成されている。赤外線ランプ 3 は、回転ドラム 2 内の一部、つまり投入された粒状物 A を照射する。

[0109] 赤外線ランプ 3 の出射面 3a と粒状物 A との距離（以下、照射距離 X と記載する）は、5mm以上500mm未満とすることが好ましい。照射距離が 5mm未満の場合は粒状物 A の温度が高くなり、焼けや焦げが発生するおそ

れがある。逆に、照射距離Xが500mm以上の場合には、赤外線のエネルギーが十分に粒状物に与えられず、乾燥速度が遅くなるおそれがある。

[0110] 赤外線ランプ3の出力としては、粒状物Aの量や回転ドラム2の形態等によって適宜調整されるが、1.0kW以上5.0kW以下が好ましい。

[0111] 赤外線ランプ3の具体例としては、ウシオ電機社製の各種ハロゲンランプ、ヘレウス社製の短波長赤外線ランプ、中波長赤外線ランプ、トーコー社製ハロゲンランプ等が挙げられる。複数本のランプを同時に用いることも好適である。

[0112] 乾燥装置1によれば、回転ドラム2がモータ4によって回転するため、粒状物Aが回転ドラム2の回転に伴って攪拌される。なお、この際、図2に示すように、粒状物A全体の表面（流動面）は傾斜している。このため、赤外線ランプ3は、この流動面の傾斜角度に応じて照射角度を変えることで効率的に粒状物Aに赤外線を照射することができる。

[0113] なお、乾燥装置には、その他、ランプ出力や回転数の制御手段、送風手段、その他の乾燥手段等が設けられていてもよい。

[0114] 上述の他の手段としては、例えば、赤外線の照射量や出射量を粒状物の温度で制御する手段が乾燥装置に設けられていることが好ましい。乾燥装置にこのような手段を設けることで、樹脂の劣化をさらに抑えつつ、迅速に乾燥を行うことができる。赤外線照射量又は出射量の制御手段の例としては、（1）赤外線ランプを電力調整器に接続し、計測された粒状物温度を基に赤外線の出力を制御する方法や、（2）計測された粒状物温度に基づいて赤外線の照射をON/OFF制御する方法などが挙げられる。複数本の赤外線ランプを用いて、上述のような制御方法を複合的に用いることもできる。

[0115] <その他の工程等>

ペレット化工程と赤外線照射工程3（乾燥工程）との間に、粒状物の含水率を、ある程度（例えば、10質量%以下、好ましくは、5質量%以下）にまで下げる予備乾燥工程を設けることも好ましい。上述のように赤外線照射工程3は、低含水率状態において特に効果を奏することができる。従って、

このような予備乾燥工程を設けることで、乾燥効率をさらに高めることができる。上記予備乾燥工程における乾燥方法としては、加熱ガス（熱風等）を用いる方法や、遠心脱水機を用いる方法等を挙げることができる。この予備乾燥工程における乾燥時間としては、特に限定されないが、例えば1時間以上10時間以下とすることができる。

[0116] <EVOH樹脂>

本発明のEVOH樹脂は、上記製造方法により得られたものである。当該EVOH樹脂は、熔融成形における十分なロングラン性を備え、かつ、黄変等の着色を低減することができる。また、当該EVOH樹脂は、上記赤外線照射工程3（赤外線による乾燥）を経た場合、劣化がより抑制されているため、品質に優れた樹脂として、各種用途に使用可能である。

[0117] 当該EVOH樹脂中に含まれるEVOHの含有量としては、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

[0118] 当該EVOH樹脂におけるEVOHは、主構造単位として、エチレン単位（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）及びビニルアルコール単位（ $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$ ）を有する重合体である。

[0119] EVOHのエチレン含有量（すなわち、EVOH中の単量体単位の総数に対するエチレン単位の数の割合）の下限としては20モル%が好ましく、25モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましい。一方、EVOHのエチレン含有量の上限としては60モル%が好ましく、55モル%がさらに好ましく、50モル%がさらに好ましく、45モル%が特に好ましい。EVOHのエチレン含有量を上記範囲とすることで、十分な外観特性及びロングラン性を発揮することができる。EVOHのエチレン含有量が上記下限より小さいと、例えば、多層構造体を成形した際の耐水性、耐熱水性及び高湿度下でのガスバリア性が低下するおそれや、熔融成形性の悪化、黄変等の発生が生じやすくなるおそれがある。逆に、EVOHのエチレン含有量が上記上限を超えると、多層構造体を成形した際のガスバリア性の低下や、黄変等の

発生が生じやすくなるおそれがある。また、エチレン含有量が上記下限未満の場合は、赤外線を照射した際、EVOHの劣化が進行しやすくなる。逆に、エチレン含有量が上記上限を超える場合は、EVOHの融点が低くなるため、乾燥工程（赤外線照射工程3）において、固形物が溶融するおそれがある。

[0120] EVOHのケン化度（すなわち、EVOH中のビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の総数に対するビニルアルコール単位の数の割合）の下限としては、90モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、99モル%が特に好ましい。一方、EVOHのケン化度の上限としては100モル%が好ましく、99.99モル%がさらに好ましい。EVOHのケン化度が上記下限より小さいと、多層構造体を成形した際のガスバリア性が低下するおそれや耐着色性が不満足なものとなるおそれがある。また、ケン化度が上記下限より小さいと、乾燥工程（赤外線照射工程3）において、固形物が溶融するおそれがある。

[0121] EVOHがエチレン含有量の異なる2種類以上のEVOHの混合物からなる場合には、混合質量比から算出される平均値をエチレン含有量とする。この場合、エチレン含有量が最も離れたEVOH同士のエチレン含有量の差が30モル%以下であり、かつケン化度の差が10モル%以下であることが好ましい。これらの条件から外れる場合には、多層構造体を成形した際のガスバリア性が低下するおそれがある。エチレン含有量の差はより好適には20モル%以下であり、さらに好適には15モル%以下である。また、ケン化度の差はより好適には7%以下であり、さらに好適には5%以下である。

[0122] （添加剤）

本発明の製造方法により得られるEVOH樹脂は、各性能を高めるため種々の酸や金属塩等の添加物を含有していることが好ましい。この添加物としては、後述するアルカリ金属塩、カルボン酸及び／又はカルボン酸イオン、リン酸化合物並びにホウ素化合物が挙げられる。なお、本発明の製造方法によれば、これらの添加剤を樹脂に含有した場合も、黄変等の発生を低減する

ことができる。

[0123] 本発明のEVOH樹脂はアルカリ金属イオンを含有していることが熱安定性の観点から好ましい。乾燥EVOH樹脂中のアルカリ金属イオンの含有量はアルカリ金属元素換算で2.5 $\mu\text{mol/g}$ 以上22 $\mu\text{mol/g}$ 以下であることが好ましく、3.5 $\mu\text{mol/g}$ 以上16 $\mu\text{mol/g}$ 以下であることがより好ましく、4.5 $\mu\text{mol/g}$ 以上10 $\mu\text{mol/g}$ 以下であることが特に好ましい。

[0124] アルカリ金属元素の含有量を上記範囲に調整する方法は特に限定されない。なお、ケン化反応後のEVOHは、通常、ケン化触媒残渣としてアルカリ金属元素を含有している。このため、上記方法を用いてケン化反応後のEVOHを洗浄してアルカリ金属元素を除去した後、改めてアルカリ金属元素を所定量含有させて、EVOH樹脂を得る方法が好ましい。

[0125] EVOH樹脂にアルカリ金属元素を含有させる方法としては、EVOHをアルカリ金属元素を含む溶液に浸漬させる方法、EVOH樹脂を溶解させてアルカリ金属元素を含む化合物又はアルカリ金属元素を含む溶液と混合する方法、EVOH樹脂を適当な溶媒に溶解させてアルカリ金属元素を含む化合物と混合させる方法などが挙げられる。

[0126] EVOH樹脂をアルカリ金属元素を含む溶液に浸漬する場合において、この溶液中のアルカリ金属元素の濃度は特に限定されない。また、溶液の溶媒も特に限定されないが、取り扱いやすさなどの観点から水溶液であることが好ましい。EVOH樹脂を浸漬する際の溶液質量は、通常は乾燥時のEVOHの質量に対して3倍以上であり、10倍以上であることが好ましい。浸漬時間はEVOH樹脂の形態によってその好適な範囲は異なるが、通常1時間以上、好ましくは2時間以上である。溶液への浸漬処理は特に限定されず、複数の溶液に分けて浸漬してもよく、一度に処理しても構わないが、工程の簡素化の点から一度に処理することが好ましい。塔式の装置を用いて、浸漬の処理を連続的に行うことも好適に用いられる。

[0127] 本発明のEVOH樹脂は、カルボン酸及び／又はカルボン酸イオンを含有

していてもよい。乾燥EVOH樹脂中の含有量は、 $0.05 \mu\text{mol/g}$ 以上 $25 \mu\text{mol/g}$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \mu\text{mol/g}$ 以上 $22 \mu\text{mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $2 \mu\text{mol/g}$ 以上 $20 \mu\text{mol/g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $5 \mu\text{mol/g}$ 以上 $18 \mu\text{mol/g}$ 以下であることが特に好ましい。カルボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、安息香酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などが挙げられるが、これらの中でも、酸性度が適当であり、EVOH樹脂のpHを制御しやすい観点から、酢酸、プロピオン酸、乳酸がより好ましく、酢酸又はプロピオン酸が特に好ましく、カルボン酸イオンとしてはこれらのカルボン酸のアニオンが挙げられる。カルボン酸及び／又はカルボン酸イオンの含有量が $25 \mu\text{mol/g}$ を超える場合は、EVOH樹脂の熱安定性が悪化し、得られる樹脂又は成形物に着色、フィッシュアイ、縦筋などの外観不良が生じやすくなる。

[0128] また、本発明のEVOH樹脂は、リン酸化合物をリン酸根換算で1～500ppm含有していることが好ましい。リン酸化合物の種類は特に限定されず、リン酸、亜リン酸などの各種の酸やその塩を用いることができる。リン酸塩としては、第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩のいずれの形でよく、そのカチオン種も特に限定されないが、アルカリ金属塩、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、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ナトリウム及びリン酸水素2カリウムの形でリン酸化合物を含有していることが好ましく、リン酸、リン酸2水素ナトリウム及びリン酸2水素カリウムの形でリン酸化合物を添加することがより好ましい。

[0129] さらに、リン酸化合物の含有量の上限は、リン酸根換算で400ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましい。また、リン酸化合物の含有量の下限は、3ppm以上であることがより好ましく、5ppm以上であることがさらに好ましく、10ppm以上であること

が特に好ましい。

[0130] また、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、EVOH樹脂はホウ素化合物を含有していてもよい。ホウ素化合物としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などのホウ酸類；ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素化合物類などが挙げられる。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が好ましい。ホウ素化合物を添加する場合、その含有量はホウ素元素換算で20～2000ppmの範囲であることが好ましく、50～1800ppmの範囲であることがより好ましい。

[0131] 以上のように、本発明の製造方法により得られるEVOH樹脂は、必要に応じてカルボン酸、リン酸化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有していてもよいが、かかる含有方法は特に限定されない。例えば、上述のアルカリ金属元素を含有させる方法と同様の方法が採用される。

[0132] (その他の添加剤等)

本発明の製造方法により得られるEVOH樹脂には、上記添加剤の他、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、界面活性剤、色剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、アルカリ金属以外の金属塩、充填剤、各種繊維等の補強剤等を適量添加することも可能である。

[0133] また、本発明の効果を損なわない範囲で、EVOH以外の熱可塑性樹脂を適量配合することも可能である。熱可塑性樹脂としては各種ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、又はこれらを不飽和カルボン酸若しくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィンなど）、各種ナイロン（ナイロン-6、ナイロン-6,

6、ナイロンー6／6、6共重合体など）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール及び変性ポリビニルアルコール樹脂などが用いられる。

[0134] 本発明のEVOH樹脂の形状としては、特に限定されないが、溶液状、ペースト状、粉末状、ペレット形状、フィルム形状等の成形体状のいずれであってもよい。なお、赤外線照射のしやすさや、この照射による黄変低減効果の表れやすさなどから、ペレット形状又はフィルム形状であることが好ましい。

[0135] (多層構造体)

本発明の多層構造体は、本発明のEVOH樹脂から得られる層を少なくとも一層備える多層構造体である。当該多層構造体の層構造としては、特に限定されないが、本発明の樹脂から得られる層をE、接着性樹脂から得られる層をAd、熱可塑性樹脂から得られる層をTで表わした場合の、T／E／T、E／Ad／T、T／Ad／E／Ad／T等の構造が挙げられる。これらの各層は、単層であってもよいし、多層であってもよい。

[0136] 当該多層構造体を製造する方法としては、特に限定されない。例えば本発明のEVOH樹脂から得られる成形体（フィルム、シート等）に熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、本発明のEVOH樹脂と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、本発明のEVOH樹脂と熱可塑性樹脂とを共射出する方法、本発明のEVOH樹脂から成形された成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

[0137] これらの方法の中でも、本発明のEVOH樹脂と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法が好ましく用いられる。本発明のEVOH樹脂は、ロングラン性及び外観特性に優れており、特に、比較的高温での溶融によっても着色が生じにくい。従って、本発明のEVOH樹脂と融点が比較的高い他の熱可塑性樹脂との共押出によっても、黄変等の着色の発生が抑制された、外観の優れた多層構造体を得ることができる。

[0138] 多層構造体における他の層に用いられる熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンープロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン共重合体（炭素数4～20の α -オレフィン）、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又はその共重合体、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエステルエラストマー、ナイロンー6、ナイロンー6, 6等のポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエステルが好ましく用いられる。

[0139] 上記接着性樹脂としては、本発明のEVOH樹脂及び熱可塑性樹脂との接着性を有していれば特に限定されないが、カルボン酸変性ポリオレフィンを含む接着性樹脂が好ましい。カルボン酸変性ポリオレフィンとしては、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を化学的（例えば付加反応、グラフト反応等）に結合させて得られるカルボキシル基を含む変性オレフィン系重合体を好適に用いることができる。ここでオレフィン系重合体としては、例えばポリエチレン（低圧、中圧、高圧）、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンと他のモノマー（ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステルなど）との共重合体（例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチルエステル共重合体等）が挙げられる。これらの中でも、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニルの含有量5質量%以上55質量%以下）、エチレンーアクリル酸エチルエステル共重合体（アクリル酸エチルエステルの含有量8質量%以上35質量%以下）が好ましく、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレンー酢酸ビニル共重合

体が特に好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸、又はそのエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸、又はそのモノ若しくはジエステル、若しくはその無水物が挙げられ、これらの中でもエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が好ましい。具体的にはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどが挙げられ、特に、無水マレイン酸が好適である。

[0140] 本発明のEVOH樹脂と熱可塑性樹脂等との共押出の方法としては、特に限定されず、マルチマニホールド合流方式Tダイ法、フィードブロック合流方式Tダイ法、インフレーション法等を挙げることができる。

[0141] このようにして得られた共押出多層構造体を二次加工することにより、各種成形品（フィルム、シート、チューブ、ボトル等）を得ることができる。この各種成形品としては例えば、以下のようなものが挙げられる。

（１）多層構造体（シート又はフィルム等）を一軸又は二軸方向に延伸、熱処理することにより得られる多層共延伸シート又はフィルム、

（２）多層構造体（シート又はフィルム等）を圧延することにより得られる多層圧延シート又はフィルム、

（３）多層構造体（シート又はフィルム等）を真空成形、圧空成形、真空圧空成形、等熱成形加工することにより得られる多層トレーカップ状容器、

（４）多層構造体（パイプ等）からのストレッチブロー成形等により得られるボトル、カップ状容器等。

[0142] なお、二次加工法は、上記成形品を得る際に例示した各方法に制限されることなく、例えば、ブロー成形等の上記以外の公知の二次加工法を適宜用いることができる。

[0143] 当該多層構造体は、外観特性（非着色性）及び十分なロングラン性を有するEVOH樹脂から得られる層を有しているため、フィッシュアイや、ゲル・ブツ及び黄変等の着色が少なく、例えば深絞り容器、カップ状容器、ボト

ル等の食品容器等として好適に用いることができる。

実施例

[0144] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

[0145] (定量方法)

なお、本実施例における各定量は、以下の方法で行ったものである。

[0146] (1) EVOHのエチレン含有量

エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量を下記の測定条件で¹H-NMR測定を行い、下記の解析方法でエチレン含量を求めた。

測定条件

装置名 : 日本電子株式会社製 超伝導核磁気共鳴装置「L a m b d a 5 0 0」

観測周波数 : 5 0 0 M H z

溶媒 : D M S O - d 6

ポリマー濃度 : 4 質量%

測定温度 : 8 0 ° C

積算回数 : 2 5 6 回

解析方法

エチレン単位、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位のメチンプロトン (0. 6 ~ 2. 1 p p m のピーク)、ビニルアルコール単位のメチンプロトン (3. 1 5 ~ 4. 1 5 p p m のピーク)、ビニルエステル単位のメチンプロトン (1. 9 5 ~ 2. 0 0 p p m のピーク) の強度比よりエチレン含有量を算出した。

[0147] (2) ケン化度

乾燥EVOHペレットを凍結粉碎により粉碎した。得られた粉碎EVOHを、呼び寸法1mmのふるい（標準フルイ規格JIS-Z8801準拠）でふるい分けした。上記のふるいを通過したEVOH粉末5gを、100gのイオン交換水中に浸漬し、85℃で4時間攪拌した後、脱液して乾燥する操

作を二回行った。得られた洗浄後の粉末EVOHを用いて、下記の測定条件で ^1H -NMRの測定を行い、下記の解析方法でケン化度を求めた。

測定条件

装置名 : 日本電子株式会社製 超伝導核磁気共鳴装置「L a m b d a 5 0 0」

観測周波数 : 5 0 0 M H z

溶媒 : D M S O - d 6

ポリマー濃度 : 4 質量%

測定温度 : 4 0 ° C 及び 9 5 ° C

積算回数 : 6 0 0 回

パルス遅延時間 : 3 . 8 3 6 秒

サンプル回転速度 : 1 0 ~ 1 2 H z

パルス幅 (9 0 ° パルス) : 6 . 7 5 μ s e c

解析方法

4 0 ° C での測定では、3 . 3 p p m 付近に水分子中の水素のピークが観測され、EVOHのビニルアルコール単位のメチン水素のピークのうちの、3 . 1 ~ 3 . 7 p p m の部分と重なった。一方、9 5 ° C での測定では、上記4 0 ° C で生じた重なりは解消するものの、4 ~ 4 . 5 p p m 付近に存在するEVOHのビニルアルコール単位の水酸基の水素のピークが、EVOHのビニルアルコール単位のメチン水素のピークのうちの、3 . 7 ~ 4 p p m の部分と重なった。すなわち、EVOHのビニルアルコール単位のメチン水素 (3 . 1 ~ 4 p p m) の定量については、水又は水酸基の水素のピークとの重複を避けるために、3 . 1 ~ 3 . 7 p p m の部分については、9 5 ° C の測定データを採用し、3 . 7 ~ 4 p p m の部分については4 0 ° C の測定データを採用し、これらの合計値としてこのメチン水素の全量を定量した。なお、水又は水酸基の水素のピークは測定温度を上昇させることで高磁場側にシフトすることが知られている。従って、以下のように4 0 ° C と9 5 ° C の両方の測定結果を用いて解析した。上記の4 0 ° C で測定したスペクトルより、3 . 7 ~

4 p p m のケミカルシフトのピークの積分値 (1₁) 及び 0.6 ~ 1.8 p p m のケミカルシフトのピークの積分値 (1₂) を求める。一方、9.5℃で測定したスベクトルより、3.1 ~ 3.7 p p m のケミカルシフトのピークの積分値 (1₃)、0.6 ~ 1.8 p p m のケミカルシフトのピークの積分値 (1₄) 及び 1.9 ~ 2.1 p p m のケミカルシフトのピークの積分値 (1₅) を求める。ここで、0.6 ~ 1.8 p p m のケミカルシフトのピークは、主にメチレン水素に由来するものであり、1.9 ~ 2.1 p p m のケミカルシフトのピークは、未ケン化の酢酸ビニル単位中のメチル水素に由来するものである。これらの積分値から下記式 (11) によりケン化度を計算した。

[数2] [0148]

$$\text{ケン化度 (mol\%)} = \frac{(1_1/1_2 + 1_3/1_4) \times 100}{(1_1/1_2 + 1_3/1_4) + (1_5/1_4) / 3} \dots (11)$$

[0149] (3) EVOH の融点

示差走査熱量分析により求めた。すなわち、乾燥 EVOH 樹脂のペレットについて、JIS-K7121 に準じて、3.0℃から 22.0℃まで 1.0℃/分の速度にて昇温した後 10.0℃/分で 3.0℃まで急冷して再度 3.0℃から 22.0℃まで 1.0℃/分の昇温速度にて示差走査熱量分析 (セイコー電子工業株式会社製示差走査熱量計 (DSC) RDC220/SSC5200H 型) を実施した。温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。2nd run のチャートから上記 JIS という融解ピーク温度 (T_pm) を求め、融点とした。

[0150] (4) EVOH 樹脂ペレットの含水率

メトラー・トレスト株式会社製のハロゲン水分率分析装置「HR73」を用い乾燥温度 18.0℃、乾燥時間 20 分、サンプル量約 10 g の条件で EVOH ペレットのドライベースにおける含水率を測定した。

[0151] (5) アルカリ金属イオンの定量

乾燥 EVOH ペレットを凍結粉碎により粉碎した。得られた EVOH 粉末

1.0 g とイオン交換水 50 mL を 100 mL 共栓付き三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付けて、95℃で10時間攪拌、加熱抽出した。得られた抽出液 2 mL を、イオン交換水 8 mL で希釈した。上記の希釈された抽出液を、株式会社パーキンエルマージャパン社製 ICP 発光分光分析装置「Optima 4300 DV」を用いて、観測波長 589.592 nm で定量分析することで、ナトリウムイオンの量を定量した。

[0152] (6) リン酸化合物の定量

乾燥 EVOH ペレットを凍結粉砕により粉砕した。得られた EVOH 粉末 1.0 g と濃硝酸 15 mL 及び濃硫酸 4 mL を共栓付き 100 mL 三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、200～230℃で加熱分解した。得られた溶液をイオン交換水で 50 mL メスフラスコにメスアップした。上記の溶液を、株式会社パーキンエルマージャパン社製 ICP 発光分光分析装置「Optima 4300 DV」を用いて、観測波長 214.914 nm で定量分析することで、リン元素の量を定量し、リン酸化合物の量をリン酸根換算値で算出した。

[0153] (7) ホウ素化合物の定量

試料とする乾燥 EVOH ペレット 50 mg を酸素フラスコ燃焼法により完全燃焼させ、得られた燃焼灰分を 1 モル/L 硝酸水溶液 10 mL に溶解させた。上記溶液を、株式会社パーキンエルマージャパン社製 ICP 発光分光分析装置「Optima 4300 DV」を用いて、観測波長 249.667 nm で定量分析することで、ホウ素化合物の含有量をホウ素元素換算値で得た。

[0154] (8) 赤外線強度

上記実施の形態中に例示した測定方法にて算出した。

[0155] (9) 赤外線照射工程における樹脂の温度

EVAc 樹脂ペーストの温度はこのペーストの温度を温度計にて測定した。また、EVOH 樹脂の温度は、上記実施の形態中に例示した方法にて測定した。

[0156] <実施例 1 - 1>

(エチレン-酢酸ビニル共重合体の製造)

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口、開始剤添加口及びディレー（逐次添加）溶液添加口を備える 250 L 加圧反応槽に酢酸ビニル 83.0 kg、メタノール 26.6 kg を仕込み、60℃に昇温した後 30 分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。次いで反応槽圧力が 3.6 MPa となるようにエチレンを仕込んだ。開始剤として、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（AMV）をメタノールに溶解した 2.5 g/L 溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。上記重合槽内温を 60℃に調整した後、上記開始剤溶液 362 mL を注入し重合を開始した。重合中はエチレンを導入して反応槽圧力を 3.6 MPa に、重合温度を 60℃に維持し、上記開始剤溶液を用いて 1119.5 mL/h r で AMV を連続添加して重合を実施した。5.0 時間後に重合率が 40% 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。次いでラシヒリングを充填した塔の上部から上記共重合体溶液を連続的に供給し、塔下部よりメタノールを吹き込んだ。塔頂部よりメタノールと未反応酢酸ビニルモノマーの混合蒸気を流出させ、塔底部より未反応酢酸ビニルモノマーを除去してエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVAc）のメタノール溶液とした。

[0157] (ケン化)

得られた EVAc 溶液にメタノールを加えて濃度が 15 質量% となるように調整した EVAc のメタノール溶液 253.4 kg（溶液中の EVAc 38 kg）に、76.5 L（EVAc 中の酢酸ビニルユニットに対してモル比（MR）0.4）のアルカリ溶液（NaOH の 20 質量%メタノール溶液）を添加して 60℃で 4 時間攪拌することにより、EVAc のケン化を行った。反応開始から 6 時間後、11.0 kg の酢酸と 60 L の水を添加して上記反応液を中和し、反応を停止させた。

[0158] (洗浄)

中和された反応液を、反応器からドラム缶に移して16時間室温で放置し、ペースト状に冷却固化させた。その後、遠心分離機（国産遠心器株式会社製「H-130」回転数1200rpm）を用いて、上記ペースト状の樹脂を脱液した。次に、遠心分離機の中央部に、上方よりイオン交換水を連続的に供給しながら洗浄し、上記樹脂を水洗する工程を10時間行った。洗浄開始から10時間後の洗浄液の伝導度は、 $30\mu\text{S}/\text{cm}$ （東亜電波工業株式会社製「CM-30ET」で測定）であった。

[0159] (析出・ペレット化)

このようにして得られたペースト状のEVOHを乾燥機を用いて60℃、48時間乾燥し、粉末状のEVOHを得た。この乾燥された粉末状のEVOH20kgを、43Lの水／メタノール混合溶液（質量比：水／メタノール＝4／6）に80℃で12時間、攪拌しながら溶解させた。次に、攪拌を止めて溶解槽の温度を65℃に下げて5時間放置し、上述のEVOHの水／メタノール溶液の脱泡を行った。そして、直径3.5mmの円形の開口部を有する金板から、5℃の水／メタノール混合溶液（質量比：水／メタノール＝9／1）中に押出してストランド状に析出させ、切断することで直径約4mm、長さ約5mmのEVOHペレットを得た。

[0160] (洗浄)

このようにして得られたEVOHペレット40kg及びイオン交換水150Lを、高さ900mm、開径600mmの金属製ドラム缶に入れ、25℃で2時間攪拌しながら洗浄及び脱液する操作を2回繰り返した。次に、30kgのEVOHペレットに対して150Lの1g/Lの酢酸水溶液を加え、25℃で2時間攪拌しながら洗浄及び脱液する操作を2回繰り返した。さらに、EVOHペレット30kgに対して150Lのイオン交換水を加えて、25℃で2時間攪拌しながら洗浄及び脱液する操作を6回繰り返した。6回目の洗浄を行った後の洗浄液の伝導度を東亜電波工業株式会社製「CM-30ET」で測定した結果、上記洗浄液の伝導度は $3\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。得

られたEVOHペレットの含水率は110質量%であった。

[0161] (各成分の調製及び乾燥)

続いて、水にカルボン酸として酢酸0.80g/L、アルカリ金属塩として酢酸ナトリウム0.50g/L、リン酸化合物としてリン酸0.015g/L、ホウ素化合物としてホウ酸0.2g/Lをそれぞれの配合率で配合した酸処理用水溶液30Lに、上記EVOHペレット3.0kgを投入して、25℃で5時間ほど、浸漬及び攪拌を行った。処理後のペレットを80℃にて3時間、引き続き120℃にて24時間乾燥し、EVOHペレットを得た。

[0162] (EVOHペレット)

上記乾燥後のEVOHペレット中のEVOHにおけるエチレン含有量は32モル%、ケン化度は99.98モル%以上であった。また、EVOHペレット中のカルボン酸及びカルボン酸イオンの含有量は16.7μmol/g、アルカリ金属イオンの含有量は7.39μmol/g、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で10ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素元素換算値で890ppmであった。このEVOHペレットの含水率は0.3質量%であった。また、このEVOHペレットのMFR(マルチフローレート:210℃、荷重2160g)は3.6g/10分であった。

[0163] (赤外線照射)

上記EVOHペレットを柱状の容器に入れた。この容器の上方からEVOHペレットに、株式会社シーシー社製赤外線乾燥式電子水分計「MB-30」を用いて赤外線を1時間照射し、実施例1のEVOH樹脂として黄変等の着色が低減したEVOHペレットを得た。なお、赤外線照射中の樹脂温度であるEVOHペレットの温度は130℃から150℃であった。

[0164] <実施例1-2~1-7>

上記赤外線照射時におけるEVOHペレットの樹脂温度及び光の強度を表1の通りとした以外は、実施例1-1と同様にして、実施例1-2~1-7のEVOHペレットを得た。

[0165] <実施例 1-8~1-11>

上記赤外線照射時における EVOH ペレットへの樹脂温度及び赤外線照射時間を表 1 の通りとした以外は、実施例 1-1 と同様にして、実施例 1-8 ~ 1-11 の EVOH ペレットを得た。

[0166] <実施例 1-12>

実施例 1-1 において 80℃にて 3 時間乾燥した後の EVOH ペレットを取り出し含水率を測定したところ、含水率は 10 質量%であった。当該 EVOH ペレットに対して実施例 1 と同様の方法により赤外線照射を行った。続いて、実施例 1-1 と同様の方法により 120℃にて 24 時間乾燥を行い EVOH ペレットを得た。

[0167] <実施例 1-13~1-15>

実施例 1-1 に記載の含水率 110 質量%の各成分の調製前の EVOH ペレットに対して、表 1 の通り照射時間を変更して、赤外線照射を行った。続いて、実施例 1-1 と同様の方法により、各成分の調整及び乾燥を行い EVOH ペレットを得た。

[0168] <実施例 1-16>

実施例 1 と同様の方法で得られた赤外線照射前の EVOH ペレットを株式会社東洋精機製作所製の 20mm 押出機「D2020」（D (mm) = 20、 $L/D = 20$ 、圧縮比 = 2.0、スクリー：フルフライト）を用いて単層製膜を以下の条件で行い、EVOH 単層フィルムを得た。

押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ = 180／210／220／220℃

スクリー回転数：80 rpm

吐出量：1.0 kg/hr

引取りロール温度：80℃

引取りロール速度：3.1 m/min.

フィルム厚み：50 μm

続いて、上記 EVOH フィルムに実施例 1-1 と同様の装置により赤外線

を1時間照射し、実施例1-16のEVOH樹脂として黄変等の着色が低減したEVOHフィルムを得た。なお、赤外線照射中のEVOHフィルムの温度は130℃から150℃であった。

[0169] <実施例1-17>

実施例1-1に記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液からなるペーストに、実施例1-1と同様にして赤外線照射を1時間行った。赤外線照射中の樹脂温度であるEVOHペーストの温度は60℃から80℃であった。続いて、該EVOHペーストを実施例1-1と同様の工程（赤外線照射工程を除く）に供することで実施例1-17のEVOH樹脂として黄変等の着色が低減されたEVOHペレットを得た。

[0170] <実施例1-18～1-19>

EVOHのエチレン含有量を表1の通りとした以外は、実施例1-1と同様にして、実施例1-18及び1-19のEVOHペレットを得た。

[0171] <比較例1-1>

上記EVOHペレットに赤外線を照射しなかったこと以外は、実施例1-1と同様にして、比較例1-1のEVOHペレットを得た。

[0172] <比較例1-2>

上記EVOHペレットに赤外線を照射する代わりに、150℃の熱風を当てた以外は、実施例1-1と同様にして、比較例1-2のEVOHペレットを得た。

[0173] <比較例1-3>

上記EVOHペレットに赤外線を照射する代わりに、紫外線を照射した以外は、実施例1-1と同様にして、比較例1-3のEVOHペレットを得た。

[0174]

[表1]

	エチレン 含有量	ケン化度	形状	含水率	融点	光または 熱	波長*2	強度	温度	照射又は 加熱時間	ΔYI	外觀特性 (着色性)	ロングランジ性 (粘度安定性)
	モル%	モル%	—	質量%*1	℃	—	nm	W/m ³ (×10 ³)	℃	hr	—	—	—
実施例1-1	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	330	130～150	1	5	A	A
実施例1-2	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	384	145～160	1	4	A	A
実施例1-3	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	362	140～160	1	4	A	A
実施例1-4	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	296	105～125	1	4	A	A
実施例1-5	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	272	85～110	1	3	A	A
実施例1-6	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	241	85～105	1	3	A	A
実施例1-7	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	241	75～95	1	3	A	A
実施例1-8	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	330	70～80	0.1	1	B	A
実施例1-9	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	330	130～150	0.5	3	A	A
実施例1-10	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	330	130～150	3	4	A	A
実施例1-11	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	赤外線	1,100	330	130～150	5	3	A	A
実施例1-12	32	99.98以上	ペレット	10	183	赤外線	1,100	330	130～150	1	4	A	A
実施例1-13	32	99.98以上	ペレット	110	183	赤外線	1,100	330	130～150	1	4	A	A
実施例1-14	32	99.98以上	ペレット	110	183	赤外線	1,100	330	130～150	5	7	A	A
実施例1-15	32	99.98以上	ペレット	110	183	赤外線	1,100	330	130～150	10	6	A	B
実施例1-16	32	99.98以上	フィルム	0.05	183	赤外線	1,100	330	130～150	1	2	B	A
実施例1-17	32	—	ペースト	—	183	赤外線	1,100	1,390	60～80	1	—	A	A
実施例1-18	27	99.98以上	ペレット	0.3	191	赤外線	1,100	330	130～150	1	2	B	A
実施例1-19	48	99.98以上	ペレット	0.3	160	赤外線	1,100	330	130～150	1	2	B	A
比較例1-1	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	—	—	—	—	—	0	B	A
比較例1-2	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	熱	—	—	130～150	2	-16	C	C
比較例1-3	32	99.98以上	ペレット	0.3	183	紫外線	365	28	20	1	0	B	A

*1: ペレット又はフィルムに含まれる水の質量を、ペレット又はフィルムに含まれる樹脂の乾燥質量で割った値。
*2: 光源から発せられる光の主体となる波長。

[0175] <EVOH樹脂の平均>

上述のようにして得られた実施例1～19及び比較例1～1～1

－ 3 の E V O H 樹脂の評価を以下のように実施した。評価結果を表 1 に示す。

[0176] (評価方法)

(1) $\Delta Y I$ (光又は熱処理前後での着色 (黄色) 度合いの変化量)

H u n t e r L a b 社製「L a b S c a n X E S e n s o r」を用い、光又は熱処理前後の E V O H ペレット又は E V O H フィルムの $Y I$ (イエローインデックス) 値を測定し、下記式 (I I I) により $\Delta Y I$ 値を算出した。なお、 $Y I$ 値は対象物の黄色度 (黄色み) を表す指標であり、 $Y I$ 値が高いほど黄色度 (黄色み) が強く、一方、 $Y I$ 値が低いほど黄色度 (黄色み) が弱く、着色が少ないことを表している。また、 $\Delta Y I$ 値が大きいほど光又は熱処理による黄変等の着色の低減が優れることを示している。

[0177] [数3]

$$\Delta Y I = (\text{処理前の } Y I \text{ 値}) - (\text{処理後の } Y I \text{ 値}) \cdots (I I I)$$

[0178] (2) 外観特性 (光照射後の着色 (黄変) の度合い)

上記方法で作製された E V O H ペレット又は E V O H フィルムの着色度を肉眼で以下のように判定した。

判定：基準

A : 良

B : 黄味少

C : 黄味

[0179] (3) ロングラン性 (粘度安定性)

得られた E V O H ペレット 6 0 g をラボプラストミル (東洋精機製作所製「2 0 R 2 0 0」二軸異方向) 1 0 0 r p m、2 6 0℃で混練したときのトルク変化を測定した。混練開始から 5 分後のトルクを測定し、トルク値がその 5 分後のトルクの 1. 5 倍になるまで

の時間を測定した。この時間が長いほど、粘度変化が少なく、ロングラン性に優れている

ことを示す。

判定：基準

A : 60分以上

B : 40分以上60分未満

C : 20分以上40分未満

[0180] 表1の結果から示されるように、実施例1-1～1-19の製造方法によれば、黄変が低減されて、かつ、十分なロングラン性を有するEVOH樹脂を得ることがわかる。

[0181] <実施例2-1>

(工程(1):ペレット化)

エチレン含有量38モル%、ケン化度100モル%、含水率53質量%のEVOHを日本製鋼所社製二軸押出機TEX44 α に投入し、吐出口先端部の液体添加部より、酢酸/ホウ酸/酢酸ナトリウム/リン酸からなる水溶液(EVOH1,000質量部に対する添加量は、酢酸:7質量部、ホウ酸:15質量部、酢酸ナトリウム:700質量部、リン酸:0.5質量部)を添加しながらEVOHを吐出した。なお、本押出機は脱水スリットを備えており、水及び水蒸気を除去しながらEVOHペレットを吐出した。EVOHの乾燥質量単位の吐出速度は、20kg毎時であった。得られたEVOHペレット(粒状の固形物)は、直径3.0mmの球状であり、含水率は21質量%であった。用いた上記二軸押出機の仕様を以下に示す。

口径 44mm ϕ

スクリー 同方向完全噛合型

スクリー回転数 220rpm

ヒーター 13分割タイプ、設定温度100～120℃

脱水口 3箇所

液添加口 1箇所

カット方式 センターホットカッター、2枚刃、2800rpm
ダイス 8穴、3mmφ、設定温度130℃

[0182] (工程(11):赤外線照射(乾燥))

このようにして得られたEVOHペレット1.0kgを横置型の円柱ドラム(内径400mm、幅500mm)に投入し、トーコー社製ハロゲンランプ(定格電力1.0kW、照射波長1.5μm、ランプ幅600mm)をドラム内に挿入した。このドラムを回転させ、EVOHペレットを攪拌しながら、上記ハロゲンランプによりEVOHペレットに赤外線を照射した。ハロゲンランプからEVOHペレットまでの照射距離を150mmとして赤外線を照射した。なお、ドラムの回転数は20rpm(住友重機械社製インバータ減速機CNHMO1にて駆動)とした。また、デジタルコントローラ(東邦電子社製TTM-204)に接続した放射温度センサ(キーエンス社製FT-H30)で、EVOHペレットの温度を計測し、EVOHペレットの温度が130℃~131℃となるように、ハロゲンランプの出力をON/OFF制御した。乾燥中のドラム内の雰囲気温度は47℃であった。照射開始から3時間後、赤外線の照射を止めた。得られた乾燥EVOHペレット(樹脂)の含水率を測定したところ、含水率は0.17質量%であった。

[0183] <EVOH樹脂の評価>

上述のようにして得られたEVOH樹脂(乾燥EVOHペレット)の評価を以下のように実施した。

[0184] (評価方法)

(1)発泡率

得られた乾燥EVOHペレット100gを肉眼にて選別し、ペレットの発泡率(くぼみ、気泡咬みこみ、発泡などの形状不良が見られるペレットの割合)を求めた。発泡率は1質量%であった。

[0185] (2)透明性

得られた乾燥EVOHペレット100gを内径50mmの円柱ガラス瓶に入れ、目視にてペレットの透明性を確認し、以下のように判定した。

判定：基準

A：ペレットは透明であり、白濁がない。

B：透明性はあるが、一部に白濁ペレットが見られる。

C：ペレットの透明性が失われ、すりガラス状に曇っている。

D：ペレットが完全に白濁し、透明性が無い。

得られた乾燥EVOHペレットの透明性の評価結果はB判定であった。

[0186] 得られた乾燥EVOHペレットを以下に示す単層製膜試験に供して耐着色性及び外観特性を評価した。

〔単層製膜試験〕

乾燥EVOHペレットを東洋精機製作所社製20mm短軸押出機を用いて単層製膜を以下の条件で行い、単層フィルムを得た。

押出温度 : 220℃

スクリー回転数 : 40rpm

吐出量 : 1.2kg/h

引取りロール温度 : 80℃

引取りロール速度 : 2.0m/min.

フィルム厚み : 30μm

[0187] (3) 耐着色性

上記方法で作製された単層フィルムを紙管に巻き取り、フィルム端面の着色度を肉眼で以下のように判定した。

判定：基準

A：着色なし。

B：若干ながら黄変している。

C：黄変している。

D：著しく黄変している。

[0188] (4) 外観特性

上記方法で作製された単層フィルムのフィッシュアイやストリークを目視で確認し、フィルムの外観を以下のように判定した。

判定：基準

A：外観は美麗で、フィッシュアイやストリークがほとんど無い。

B：外観に問題はないが、フィッシュアイやストリークが若干目立つ。

C：フィッシュアイやストリークが目立ち、外観上に問題がある。

D：フィッシュアイやストリークが著しく、フィルムの透明性にも難がある。

[0189] 得られた単層フィルムの耐着色性評価結果はA判定であった。また単層フィルムの外観特性はA判定であった。

[0190] <実施例2-2>

[工程(Ⅰ)]

実施例2-1記載の方法に従って、含水率2.1質量%のEVOHペレットを得た後、110℃に設定した熱風乾燥機（アドバンテック社製 FA-620）で3時間予備乾燥した。予備乾燥後のEVOHペレットの含水率は、3.2質量%であった。

[0191] [工程(Ⅱ)]

EVOHペレットの樹脂温度を125℃～126℃で制御としたことを除いては、実施例2-1と同様にして、予備乾燥後のEVOHペレットに赤外線照射した。乾燥中のドラム内の雰囲気温度は45℃であった。照射開始から2時間後、赤外線の照射を止めた。得られた乾燥EVOHペレットの含水率を測定したところ、含水率は0.20質量%であった。

[0192] 実施例2-1に記載の方法に従って、本乾燥EVOHペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は0質量%であり、透明性の評価結果はA判定であった。

[0193] 実施例2-1に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性はA判定であり、外観特性はA判定であった。

[0194] <実施例2-3>

実施例2-1と同様にして、工程(Ⅰ)を行った後、工程(Ⅱ)において、伝熱ヒーターによりドラムを加熱してドラム内の雰囲気温度を110℃

とした以外は、実施例 2-1 と同様にして乾燥 EVOH ペレットを得た。赤外線 を 3 時間照射した後の得られた乾燥 EVOH ペレットの含水率は 0.31 質量%であった。

[0195] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、本乾燥 EVOH ペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は 5 質量%であり、透明性の評価結果は B 判定であった。

[0196] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性は B 判定であり、外観特性は B 判定であった。

[0197] <実施例 2-4>

工程 (11) において、樹脂温度を 80℃～81℃で制御したことを除いては、実施例 2-1 と同様にして、EVOH ペレットに赤外線を照射した。乾燥中の雰囲気温度は 33℃であった。赤外線を 5 時間照射した後の EVOH ペレットの含水率は 5.3 質量%であり、乾燥不十分な状態であった。さらにこの EVOH ペレットへの乾燥を続けたところ、赤外線照射開始から 50 時間後の得られた乾燥 EVOH ペレットの含水率は 0.24 質量%であった。

[0198] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、本乾燥 EVOH ペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は 0 質量%であり、透明性の評価結果は A 判定であった。

[0199] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性は A 判定であり、外観特性は B 判定であった。

[0200] <実施例 2-5>

工程 (11) において、樹脂温度を 150℃～151℃で制御したことを除いては、実施例 2-1 と同様にして、EVOH ペレットに赤外線を照射した。乾燥中の雰囲気温度は 53℃であった。赤外線を 3 時間照射した後の乾燥 EVOH ペレットの含水率は 0.09 質量%であった。

[0201] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、本乾燥 EVOH ペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は 53 質量%であり、透明性の評価結果

はC判定であった。

[0202] 実施例2-1に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性はA判定であり、外観特性はB判定であった。

[0203] <実施例2-6>

[工程(Ⅰ)]

エチレン含有量27モル%、ケン化度100モル%のEVOHの水/メタノール混合溶液(EVOH濃度:27質量%、水/メタノール質量比=5/5)を、直径3.5mmの円形の開口部を有する金板から、5℃の水/メタノール混合溶液(質量比:水/メタノール=9/1)中に押出してストランド状に析出させた。このストランド状の析出物を切断することで直径約4mm、長さ約5mmの円柱型のペレットを得た。

[0204] このようにして得られたEVOHペレット5.0kgを搭型の容器に導入し、搭下部から純水(10L毎時)を供給することで10時間洗浄を行った。引き続き、純水に変えて、0.7g/Lの酢酸、0.2g/Lのホウ酸、0.4g/Lの酢酸ナトリウム、0.03g/Lのリン酸を含んだ処理水を供給することで6時間洗浄を行った。得られたEVOHペレットの含水率は183質量%であった。

[0205] [工程(Ⅱ)]

このようにして得られたEVOHペレット1.5kgを実施例2-1と同様の設備を用いて赤外線照射し、EVOHペレットの温度が130℃~131℃となるように、ハロゲンランプの出力をON/OFF制御した。乾燥中の雰囲気温度は45℃であった。照射開始から8時間後、赤外線の照射を止め、乾燥EVOHペレットの含水率を測定したところ、含水率は0.17質量%であった。

[0206] 実施例2-1に記載の方法に従って、本乾燥EVOHペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は71質量%であり、透明性の評価結果はC判定であった。

[0207] 実施例2-1に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったとこ

ろ、耐着色性はA判定であり、外観特性はA判定であった。

[0208] <実施例2-7>

[工程(1)]

EVOHペレットの洗浄を行うまでは実施例2-5と同様の操作を行い、引き続き、100℃に設定した熱風乾燥機で5時間予備乾燥した。予備乾燥後のEVOHペレットの含水率は、3.8質量%であった。

[0209] [工程(11)]

EVOHペレットの樹脂温度を125℃～126℃で制御としたことを除いては、実施例2-5と同様にして赤外線照射した。乾燥中の雰囲気温度は44℃であった。照射開始から2時間後、赤外線の照射を止め、得られた乾燥EVOHペレットの含水率を測定したところ、含水率は0.27質量%であった。

[0210] 実施例2-1に記載の方法に従って、本乾燥EVOHペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は0質量%であり、透明性の評価結果はA判定であった。

[0211] 実施例2-1に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性はA判定であり、外観特性はA判定であった。

[0212] <比較例2-1>

実施例2-1の工程(1)と同様にして得られたエチレン含有量38モル%、ケン化度100モル%、含水率21質量%のEVOHペレット1.0kgを、熱風乾燥機(アドバンテック社製 FA-620)に投入し、熱風乾燥機の設定温度を134℃として乾燥した。乾燥中、デジタル温度計(アズワン社製 TM-300)にて、EVOHペレットの樹脂温度を測定したところ、130～131℃の範囲で安定していた。乾燥開始から3時間後、EVOHペレットを取り出し、含水率を測定したところ、含水率は0.65質量%であり、EVOHの乾燥は不十分であった。さらに乾燥を継続し、乾燥開始から6時間後の乾燥EVOHペレットの水分率は0.15質量%であった。

[0213] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、本乾燥 EVOH ペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は 12 質量%であり、透明性の評価結果は B 判定であった。

[0214] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性は C 判定であり、外観特性は B 判定であった。

[0215] <比較例 2-2>

実施例 2-2 の工程 (1) と同様にして得られたエチレン含有量 38 モル%、ケン化度 100 モル%、含水率 3.2 質量%の EVOH ペレット 1.0 kg を、熱風乾燥機 (アドバンテック社製 FA-620) に投入し、熱風乾燥機の設定温度を 129℃として乾燥した。乾燥中、デジタル温度計 (アズワン社製 TM-300) にて、EVOH ペレットの温度を測定したところ、125~126℃の範囲で安定していた。乾燥開始から 3 時間後、EVOH ペレットを取り出し、含水率を測定したところ、含水率は 0.75 質量%であり、EVOH ペレットの乾燥は不十分であった。さらに乾燥を継続し、乾燥開始から 9 時間後の乾燥 EVOH ペレットの水分率は 0.22 質量%であった。

[0216] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、本乾燥 EVOH ペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は 0 質量%であり、透明性の評価結果は A 判定であった。

[0217] 実施例 2-1 に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性は B 判定であり、外観特性は A 判定であった。

[0218] <比較例 2-3>

実施例 2-6 の工程 (1) と同様にして得られたエチレン含有量 27 モル%、ケン化度 100 モル%、含水率 18.3 質量%の EVOH ペレット 1.0 kg を熱風乾燥機 (アドバンテック社製 FA-620) に投入し、熱風乾燥機の設定温度を 134℃として乾燥した。乾燥中、デジタル温度計 (アズワン社製 TM-300) にて、EVOH ペレットの温度を測定したところ、130~131℃の範囲で安定していた。乾燥開始から 8 時間後、EVO

Hペレットを取り出し、含水率を測定したところ、含水率は1.8質量%であり、乾燥は不十分であった。さらに乾燥を継続し、乾燥開始から10時間後の得られた乾燥EVOHペレットの水分率は0.34質量%であった。

[0219] 実施例2-1に記載の方法に従って、本乾燥EVOHペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は82質量%であり、透明性の評価結果はC判定であった。

[0220] 実施例2-1に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性はC判定であり、外観特性はC判定であった。

[0221] <比較例2-4>

実施例2-6の工程(1)と同様にして得られたエチレン含有量27モル%、ケン化度100モル%、含水率183質量%のEVOHペレット1.0kgを熱風乾燥機(アドバンテック社製 FA-620)に投入し、熱風乾燥機の設定温度を134℃として乾燥した。乾燥中、デジタル温度計(アズワン社製 TM-300)にて、EVOHペレットの温度を測定したところ、130~131℃の範囲で安定していた。乾燥開始から8時間後、EVOHペレットを取り出し、含水率を測定したところ、含水率は1.8質量%であった。乾燥途中の本EVOHペレット0.5kgをテフロン(登録商標)製のトレイに入れて、500Wの出力にてマイクロ波を照射した。樹脂温度を130~131℃に調整するためにマイクロ波の出力を調整したが、樹脂温度は110℃~156℃の範囲で変動した。乾燥中の雰囲気温度は45℃であった。1時間後、マイクロ波の照射を停止し、EVOHペレットの含水率を測定したところ、含水率は0.09%であった。得られた乾燥EVOHペレットは、ペレット同士が一部膠着していた。

[0222] 実施例2-1に記載の方法に従って、本乾燥EVOHペレットの発泡率及び透明性を評価したところ、発泡率は93質量%であり、透明性の評価結果はD判定であった。

[0223] 実施例2-1に記載の方法に従って、単層製膜試験及び評価を行ったところ、耐着色性はB判定であり、外観特性はB判定であった。

[0224] 上述した実施例及び比較例における乾燥条件等及び評価結果を再度表2に示す。

[0225] [表2]

	EVOHの エチレン含有量 (モル%)	工程(I)の 含水率 (質量%)	工程(I)の 雰囲気温度 (°C)	工程(I)の 樹脂温度 (°C)	工程(I)の 乾燥時間 (時間)	工程(I)後の 含水率 (質量%)	発泡率 (質量%)	透明性	耐着色性	外観特性
実施例2-1	38	21	47	130-131	3	0.17	1	B	A	A
実施例2-2	38	3.2	45	125-126	2	0.20	0	A	A	A
実施例2-3	38	21	110	130-131	3	0.31	5	B	B	B
実施例2-4	38	21	33	80-81	50	0.24	0	A	A	B
実施例2-5	38	21	53	150-151	3	0.09	53	C	A	B
実施例2-6	27	183	45	130-131	8	0.17	71	C	A	A
実施例2-7	27	3.8	44	125-126	2	0.27	0	A	A	A
比較例2-1*	38	21	134	130-131	6	0.15	12	B	C	B
比較例2-2*	38	3.2	129	125-126	9	0.22	0	A	B	A
比較例2-3*	27	183	134	130-131	10	0.34	82	C	C	C
比較例2-4*	27	1.8	35	110-156	1	0.09	93	D	B	B

*) 比較例2-1～2-3においては、工程(I)の代わりに熱風乾燥機を、比較例2-4においては、マイクロ波照射を用いて乾燥を行った。

[0226] 上記表 2 に示されるように、実施例 2-1 ～ 2-7 の製造方法によれば、乾燥効率に優れ、外観に優れる乾燥 EVOH ペレット（EVOH 樹脂）を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0227] 本発明の EVOH 樹脂は、黄変等の着色を減少することなどができるため、外観特性の優れた単層又は多層のフィルム、シート、パイプ、容器、繊維などの各種成形品の材料として好適に用いることができる。

符号の説明

- [0228]
- 1 乾燥装置
 - 2 回転ドラム
 - 3 赤外線ランプ
 - 3 a 出射面
 - 4 モータ
 - 5 ベルト
 - 6 軸
 - A 粒状物

請求の範囲

- [請求項1] エチレン・ビニルアルコール共重合体又はこのエチレン・ビニルアルコール共重合体の前駆体であるエチレン・ビニルエスチル共重合体に赤外線を照射する赤外線照射工程
- を有するエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- 上記赤外線照射工程における赤外線の照射を赤外線ランプにより行う請求項1に記載のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- 方法。
- 上記赤外線照射工程における赤外線の波長が700nm以上1,000,000nm以下である請求項1又は請求項2に記載のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- 上記赤外線照射工程における赤外線の強度が $30 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ 以上3,000 $\times 10^3 \text{ W/m}^3$ 以下である請求項1、請求項2又は請求項3に記載のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- [請求項4] 上記赤外線照射工程における赤外線の強度が $30 \times 10^3 \text{ W/m}^3$ 以上3,000 $\times 10^3 \text{ W/m}^3$ 以下である請求項1、請求項2又は請求項3に記載のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- [請求項5] 上記赤外線照射工程における照射時間が0.1時間以上20時間以下である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- [請求項6] 上記エチレン・ビニルエスチル共重合体をケン化し、エチレン・ビニルアルコール共重合体を得るケン化工程
- をさらに有する請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- [請求項7] 上記赤外線照射工程をケン化工程以降に行い、この赤外線照射工程におけるエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の温度が、このエチレン・ビニルアルコール共重合体のガラス転移点以上融点以下である請求項6に記載のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。
- [請求項8] 上記ケン化工程により得られるエチレン・ビニルアルコール共重合

体を含む溶液又はペーストから、エチレンービニルアルコール共重合体を含むペレットを得るペレット化工程

をさらに有し、

上記赤外線照射工程をペレット化工程と同時又はペレット化工程以降に行う請求項 6 又は請求項 7 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

[請求項 9] 上記ペレットを乾燥し、含水率が 0.01 質量%以上 10 質量%未満とする乾燥工程

をさらに有し、

上記赤外線照射工程を乾燥工程と同時又は乾燥工程以降に行う請求項 8 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

[請求項 10] 上記ペレットの赤外線照射前の含水率が 0.01 質量%以上 10 質量%未満である請求項 9 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

[請求項 11] 上記赤外線の照射をエチレンービニルアルコール共重合体及び水を含む固形物に対して行う、請求項 1 から請求項 10 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樹脂の製造方法。

[請求項 12] 上記赤外線の照射により上記固形物を乾燥させる請求項 11 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

[請求項 13] 上記赤外線照射工程における雰囲気温度が 10℃以上 100℃以下である請求項 12 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

[請求項 14] 上記赤外線照射工程に供する固形物の含水率が 0.5 質量%以上 200 質量%以下である請求項 12 又は請求項 13 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

[請求項 15] 上記赤外線照射工程を経た固形物の含水率が 0.5 質量%未満である請求項 12、請求項 13 又は請求項 14 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

- [請求項16] 上記固形物が粒状であり、上記赤外線照射工程において、固形物を攪拌しながら赤外線を照射する請求項 1 1 から請求項 1 5 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樹脂の製造方法。
- [請求項17] 上記固形物が粒状であり、上記赤外線照射工程において、固形物をコンベアで搬送させながら赤外線を照射する請求項 1 1 から請求項 1 5 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樹脂の製造方法。
- [請求項18] 請求項 1 から請求項 1 7 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樹脂の製造方法により得られるエチレンービニルアルコール共重合体樹脂。
- [請求項19] ペレット形状又はフィルム形状である請求項 1 8 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂。
- [請求項20] 請求項 1 8 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂を含む層を少なくとも一層有する多層構造体。