

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組成物の製造方法

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樹脂組成物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、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のメタノール溶液に対して、EVOHが析出しない程度の量の水を添加してEVOHのメタノール／水混合溶液を製造し、これを水または前記混合溶液よりもメタノール濃度の低いメタノール／水混合溶液中に押出して、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。

[0004] 一方、EVOHペレットを各種の成形品に成形する方法は様々であるが、押出成形または射出成形のように、通常押出機を用いて熔融成形されることが多い。この際、原料のEVOHペレットを押出機のホッパーなどに投入することから成形加工が開始される。しかしながら、通常EVOHの成形加工

時には、溶融温度を200℃以上としないかならないので、添加剤を含まないEVOHは溶融成形時に劣化しやすく、製品にフィッシュアイやブツ等が生じて品質を低下させる原因となることがあった。

- [0005] この問題を解決するために、EVOHに酸性物質や金属塩などの微量成分を添加する方法が知られており、その一例として、特許文献2には、熱安定性などの品質を向上させるために、EVOH含水ペレットと微量成分とを押出機内で溶融混練した後に吐出する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2000-239316号公報

特許文献2：特開2002-284811号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] EVOH含水ペレットと微量成分とを押出機内で溶融混練した後に吐出する方法は、微量成分の添加と脱水とを押出機内で行うことができるため、製造コストを抑えられる有用な方法である。しかしながら、上記従来の方法により吐出されたEVOH含水樹脂組成物ペレットは発泡が生じる場合があり、発泡が生じたペレットを含む乾燥後のEVOH樹脂組成物を成形加工する際に、溶融した樹脂の吐出が不安定となり、成形加工が安定的に行えない場合があった。

- [0008] 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含水ペレットと微量成分とを押出機内で溶融混練した後に吐出する方法において、EVOH含水ペレットの脱水を高効率で行うことができるとともに、発泡が少なく、色相も良好であるEVOH樹脂組成物を得ることができる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

- [0009] 上記課題は、0～80℃のEVOH含水ペレット及び添加剤を押出機（X

）に供給し、溶融混練するEVOH樹脂組成物の製造方法であって、前記添加剤がカルボン酸、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なる群から選ばれる少なくとも1種を含み、前記押出機（X）内で前記添加剤を前記EVOHに添加し、前記押出機（X）中の溶融物の温度 T_0 が $70 \sim 180^\circ\text{C}$ であり、前記押出機（X）のシリンダー温度 T_1 が $65 \sim 175^\circ\text{C}$ であり、 T_0 と T_1 が下記式（1）を満足し、かつ

$$5 \leq T_0 - T_1 \leq 100 \quad (1)$$

前記押出機（X）に供給される前記含水ペレットの含水率が $20 \sim 60$ 質量％であり、前記押出機（X）から吐出された直後の含水樹脂組成物の含水率が $10 \sim 35$ 質量％である、製造方法を提供することによって解決される。

[0010] このとき、前記添加剤がカルボン酸、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なる群から選ばれる少なくとも1種を含む水溶液であることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、EVOH含水ペレットと微量成分とを押出機内で溶融混練した後に吐出する方法において、EVOH含水ペレットの脱水を高効率で行うことができるとともに、発泡が少なく、色相が良好であるEVOH樹脂組成物が得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1～8及び比較例1～3、6における二軸押出機（押出機（X））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]比較例4における二軸押出機（押出機（X））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3]比較例5における二軸押出機（押出機（X））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。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ のEVOH含水ペレット及び添加剤を押出機（X）

に供給し、熔融混練するEVOH樹脂組成物の製造方法であって、前記添加剤がカルボン酸、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なる群から選ばれる少なくとも1種を含み、前記押出機(X)内で前記添加剤を前記EVOHに添加し、前記押出機(X)中の熔融物の温度 T_0 が $70 \sim 180^\circ\text{C}$ であり、前記押出機(X)のシリンダー温度 T_1 が $65 \sim 175^\circ\text{C}$ であり、 T_0 と T_1 が下記式(1)を満足し、かつ

$$5 \leq T_0 - T_1 \leq 100 \quad (1)$$

前記押出機(X)に供給される前記含水ペレットの含水率が $20 \sim 60$ 質量%であり、前記押出機(X)から吐出された直後の含水樹脂組成物の含水率が $10 \sim 35$ 質量%である、製造方法である。このような製造方法によれば、EVOH含水ペレットの脱水を高効率で行うことができるとともに、発泡が少なく、色相も良好であるEVOH樹脂組成物が得られる。この理由は定かではないが、押出機(X)に供給されるEVOH含水ペレットの含水率と $T_0 - T_1$ とを適切な範囲とすることで、押出機中でのEVOH含水ペレットの剪断・熔融の状態が特定の状態となり、吐出される含水EVOHに含まれる水がムラ無く適切に分散することで発泡が生じ難くなっているものと推察される。このような、高い脱水効率を実現しつつ発泡が抑制できるという効果は、本発明の製造条件により初めて発現するものであり、本発明者らが鋭意検討することにより初めて得られた知見である。さらに、添加剤を押出機(X)に供給することで、添加剤を供給しない場合と比べて、発泡がより起こりやすい状況となることを本発明者らは知見しているが、驚くべきことにそのような条件下においても本発明の製造方法においては、高い脱水効率を実現しつつ発泡が抑制できるという効果を発現するものである。

[0014] ここで、本明細書における含水樹脂組成物またはEVOH含水樹脂組成物とは、前記押出機(X)から吐出された、添加剤を含む含水状態の樹脂組成物を意味し、EVOH樹脂組成物とは、当該EVOH含水樹脂組成物を乾燥して得られる乾燥後の樹脂組成物を意味する。

[0015] 本発明では、EVOH含水ペレットと微量成分とを押出機(X)内で熔融

混練した後に吐出する方法を用いているが、微量成分を添加したEVOH樹脂組成物ペレットを得る他の方法として、(1)EVOH含水ペレットを、微量成分を含有する水溶液に浸漬し脱液後乾燥する方法などが知られている。しかしながら、前記(1)の添加方法では、EVOH含水ペレットを浸漬処理するための処理浴や処理塔が必要であるうえに、処理後のEVOH含水樹脂組成物ペレットを乾燥する際のエネルギー消費量も多いため、製造コストが高くなるという問題がある。したがって、本発明の製造方法における微量成分添加方法は、他の添加方法に比べて効率的な方法であるといえる。

[0016] 本発明で用いられるEVOH含水ペレットは、EVOH及び水を含むペレットである。前記含水ペレットの含水率は20～60質量%であり、EVOHの含有率は40～80質量%であってもよい。EVOH含水ペレットは後述する通り、アルコールやアルカリ金属塩等の他の成分を含んでいてもよい。

[0017] 本発明で用いられるEVOH含水ペレットを構成する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ケン化して得られる。前記EVOH中のエチレン含有量は20～60モル%が好ましい。溶融成形性が向上する観点からは、前記エチレン含有量は、好適には23モル%以上、より好適には25モル%以上、さらに好適には30モル%以上である。一方、ガスバリア性が向上する観点からは、前記エチレン含有量は、好適には55モル%以下、より好適には50モル%以下である。

[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、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く、溶液重合の場合の重合条件は次の通りである。

[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氧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20~90℃、より好ましくは40℃~80℃。

(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%。

[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ケン化する。ケン化方法は連続式、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、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

[0027] 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）。

[0028] 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、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。

[0029] 前述のように、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が、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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] こうして得られたEVOH溶液又はペーストは、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。アルコールの含有量は好適には70質量部以上であり、より好適には80質量部以上である。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。

[0033] 次に、得られたEVOH溶液又はペーストを含水ペレット化する。含水ペレット化の方法としては、特に限定されず、EVOH溶液又はペーストを冷

却凝固させてカットする方法、EVOH溶液又はペーストを押出機で溶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。EVOHのカット方法としては、EVOHをストランド状に押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。

[0034] ケン化反応後のEVOH溶液又はペーストを冷却凝固させてカットする方法としては、例えば、EVOHのアルコール／水混合溶液を凝固液中に押出して、ストランド状に析出させてから切断する方法が挙げられる。ケン化反応後EVOH溶液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。

[0035] EVOH溶液をストランド状に押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い。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含水ペレットを得ることが可能となる。

[0036] EVOH溶液を凝固液と接触させる温度（ペレタイズ時の浴温）の下限としては、 -10°C が好ましく、 0°C がより好ましい。一方、この上限としては、 40°C が好ましく、 20°C がより好ましく、 15°C がさらに好ましく、 10°C がよりさらに好ましい。EVOH溶液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。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。

[0037] EVOH溶液又はペーストを押出機で熔融混練してから吐出してカットする場合、ケン化反応後のEVOH溶液又はペーストの後処理方法として、塔式容器中で、水蒸気を容器の下部部から供給し、EVOH溶液又はペーストを、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、EVOH100質量部に対し、前記溶媒（アルコール）を0～10質量部、水を10～1000質量部含有する含水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、EVO

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。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。

[0038] この場合において、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、溶媒が水の場合には常圧下では溶解しない。ところが、例えば100℃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。

[0039] 容器から導出される含水EVOHは、EVOH100質量部に対し、前記溶媒（アルコール）を0～10質量部、水を10～1000質量部含有するものであることが好ましく、流動状態で当該容器から導出される。容器から導出される含水EVOHの溶媒（アルコール）の含有量は、好適には0～5質量部、より好適には0～1質量部、さらに好適には0～0.1質量部である。溶媒（アルコール）の含有量が少ないことにより、後工程で溶媒（アルコール）の揮散を防止することができ、作業環境および周辺環境の保全が可能となる。またケン化触媒残渣などの洗浄時に、洗浄液の温度を上昇させてもペレットが相互に膠着しにくくなるので、洗浄温度を上げることができ、結果として洗浄速度を上げることも可能となる。また、容器から導出される含水EVOHの水の含有量は好適には10質量部以上であり、より好適には30質量部以上であり、さらに好適には50質量部以上である。水の含有量が10質量部以上であると容器内での流動性が良好となる傾向となる。一方、容器から導出される水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質量部以下であり、さらに好適には200質量部以下である。水の含有量が1000質量部以下であると、後述するペレット製造工程において、均一なペレットが製造できる傾向となる。

[0040] 容器から導出された含水EVOHは、例えば、熔融状態で直接切断し、切断されたペレットを水冷する方法や、熔融状態の含水EVOHを冷却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ことで、EVOH含水ペレットを製造する。容器から導出されたEVOHをペレットにする場合は、含水EVOHを押出機（押出機（X）とは異なる）に供給して熔融状態で直接切断し、水冷することでEVOH含水ペレットを製造することが好ましい。容器から導出された含水EVOHを押出機に供給する場合、得られる含水EVOHの含水率を、前記押出機の条件により調整することもできる。含水EVOHを熔融状態で直接切断する方法としては、ホットカット方式またはアンダーウォーターカット方式が好適なものとして例示される。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、ストランド状に析出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。

[0041] 上記水冷時等の冷却液には、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。冷却液の温度は0～50℃であることが好ましく、押出す際の熔融状態の含水EVOHの温度は100～150℃であることが好

ましい。この温度差によって、含水EVOHを短時間で冷却凝固させることができる。冷却液の温度はより好適には0～30℃である。また、熔融状態の含水EVOHの温度は、より好適には110～140℃である。

[0042] こうして得られたEVOH含水ペレットは、押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットとして用いることができる。また、後述する洗浄工程を経た後のEVOH含水ペレットを押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットとして用いることもできる。押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットを構成する樹脂において、EVOHが占める割合は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましく、EVOHのみからなることが特に好ましい。また、EVOH含水ペレットにおけるEVOH及び水が占める割合は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましく、EVOH含水ペレットはEVOH及び水のみからなることが特に好ましい。さらに、EVOH含水ペレットがケン化触媒残渣を含む場合、EVOH含水ペレットにおけるEVOH、水及びケン化触媒残渣が占める割合は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましく、EVOH含水ペレットはEVOH、水及びケン化触媒残渣のみからなることが特に好ましい。

[0043] ケン化反応後に得られるEVOH含水ペレットは、ケン化触媒残渣であるアルカリ金属塩を含んでいてもよいが、その含有量が多量である場合は、着色などの品質問題が生じるため、ケン化触媒残渣を洗浄除去する工程を行ってもよい。洗浄方法は特に限定されないが、水または酢酸などの酸の水溶液中に浸漬して洗浄する方法や、押出機(X)内に水または酸の水溶液等を供給し洗浄する方法等が例示される。このとき、水又は水溶液中に浸漬する洗浄方法においては、回分式処理容器または連続式処理容器のいずれも使用可能である。中でも、塔式容器内で連続的にペレットを供給して処理する方法が、生産性の観点から好適である。洗浄温度は、通常10～80℃の範囲が採用される。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含水ペレット同士の融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℃以上である。また、洗浄温度の上限値は好適には70℃以下である。

[0044] 洗浄後のEVOH含水ペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、金属換算で5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましく、0.05質量%以下がよりさらに好ましく、0.03質量%以下が特に好ましい。

[0045] 得られたEVOH含水ペレットは、脱水工程等を経て含水率を調整してもよい。脱水方法は特に限定されないが、例えば、遠心脱水等が挙げられる。

[0046] 本発明のEVOH樹脂組成物ペレットの製造方法は、上述した方法等により得られたEVOH含水ペレットと添加剤とを押出機(X)に供給し熔融混練する工程を含む。かかる工程で用いられるEVOH含水ペレットの温度は0~80℃であり、含水率は20~60質量%である。

[0047] 押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットの温度は0℃以上であり、10℃以上が好ましく、25℃以上がより好ましい。押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットの温度が0℃未満であると、EVOH含水ペレットのフィード性に問題が生じやすく、EVOHが完全に熔融せず、発泡ペレットの増加や色相が悪化する傾向となる。また、押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットの温度は80℃以下であり、75℃以下が好ましく、65℃以下がより好ましい。押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットの温度が80℃を超えると供給するEVOH含水ペレット中の含水率が安定せず、押出機(X)内でEVOHが完全に熔融せず、発泡ペレットの増加や色相が悪化する傾向となる。押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットの温度は、押出機(X)に供される前の条件にて、適宜調整可能である。

[0048] 押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットの含水率は20~60質量%である必要がある。前記含水率が20質量%以上であることにより、色相が良好であるEVOH樹脂組成物が得られる。前記含水率は、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好

ましい。一方、前記含水率が60質量%未満であることにより、EVOH樹脂組成物の発泡が抑制される。前記含水率は、55質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましい。EVOH含水ペレットの含水率は、ケン化反応後の含水EVOHをペレット化する際の条件、EVOH含水ペレットの洗浄条件、EVOH含水ペレットの脱水条件等で調整できる。

[0049] 本発明の効果を阻害しない範囲であれば、押出機(X)に供されるEVOH含水ペレットがアルコールを含有していても構わない。当該EVOH含水ペレット中のアルコールの含有量は、通常10質量%以下であり、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい。

[0050] 押出機(X)に供される添加剤は、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なる群から選ばれる少なくとも1種を含むものである。このような添加剤を含有させることにより、色相が良好であるEVOH樹脂組成物が得られる。

[0051] 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、プロピオン酸、乳酸などが例示される。これらの中でも、コスト、入手の容易さなどの面から、酢酸、プロピオン酸または乳酸が好ましい。EVOH樹脂組成物がカルボン酸を含む場合、その含有量は、全固形分に対して、1~500ppmが好ましい。カルボン酸の含有量の下限はより好適には10ppm以上であり、さらに好適には50ppm以上である。また、カルボン酸の含有量の上限は好適には400ppm以下であり、より好適には300ppm以下である。EVOH樹脂組成物中のカルボン酸の含有量は実施例に記載された方法により測定される。カルボン酸の含有量が1ppm以上であると、熔融成形時の着色を抑制できる傾向となる。また、カルボン酸の含有量が500ppm以下であると、熱安定性が良好となる傾向となる。

[0052] 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、これらに限定されるものではない。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（以下、単にホウ酸と記す。）が好ましい。EVOH樹脂組成物がホウ素化合物を含む場合、その含有量は、全固形分に対して、ホウ素換算で10～2000ppmが好ましく、50～1000ppmがより好ましい。ホウ素化合物の含有量が上記範囲内であると、熱安定性や成形性が良好となる傾向となる。EVOH樹脂組成物中のホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の含有量は実施例に記載された方法により測定される。

[0053] 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一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、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、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二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。EVOH樹脂組成物がリン酸化合物を含む場合、その含有量は、全固形分に対して、リン元素換算で1～1000ppmであることが好ましい。このような範囲で添加することにより、成形物の着色およびゲル・ブツの発生を抑制することが可能である。

[0054] アルカリ金属塩としては、一価金属の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、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、リン酸ナトリウムが好適である。EVOH樹脂組成物がアルカリ金属塩を含む場合、その含有量は、全固形分に対して、アルカリ金属元素換算で5～5000ppmが好ましく、20～1000ppmがより好ましく、30～750ppmがさらに好

ましい。アルカリ金属元素が5 ppm以上含有することにより、層間接着性や相容性を効果的に改善することが可能であり、5000 ppm以下とすることにより、溶融成形時の熱安定性がより高まる。

[0055] アルカリ土類金属塩としては、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は特に限定されるものではないが、酢酸塩やリン酸塩が好適であるEVOH樹脂組成物がアルカリ土類金属塩を含む場合、その含有量は、全固形分に対して、アルカリ土類金属元素換算で10～1000 ppmが好適であり、より好適には20～500 ppmである。アルカリ土類金属の含有量が10 ppm以上の場合はロングラン性が良好となる傾向となる。また、1000 ppm以下であると樹脂溶融時の着色を抑えられる傾向となる。

[0056] 添加剤とEVOH含水ペレットは、いずれも押出機(X)に供給され、溶融混練された後、EVOH含水樹脂組成物が得られる。図1は、実施例1～8及び比較例1～3、6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1を用いて、前記EVOH含水ペレット及び前記添加剤の溶融混練方法の一態様について具体的に説明する。前記EVOH含水ペレットと前記添加剤の溶融混練に使用される押出機(X)としては二軸押出機が好ましく、中でもスクリーの回転方向が同方向の二軸押出機がより好ましい。また、L/Dが15以上のものが好ましい。シリンダーとしてはブロックシリンダー等が用いられる。スクリーとしては、セグメントタイプのも等が用いられる。スクリー回転数は、320～1000 rpmが好ましい。スクリー回転数をこのような範囲とすることにより、押出機(X)中の前記溶融物の温度を調整し易くなる。スクリー回転数は400 rpm以上がより好ましく、500 rpm以上がさらに好ましく、550 rpm以上が特に好ましい。一方、スクリー回転数は800 rpm以下がより好ましく、700 rpm以下がさらに好ましく、650 rpm以下が特に好ましい。

- [0057] 前記EVOH含水ペレットを原料供給部1から投入する。一方、前記添加剤は、微量成分添加部3から投入される。このように、本発明では、前記押出機(X)内で前記添加剤を前記含水EVOHに添加する。これにより、前記含水EVOHに対して前記添加剤を均一に混合することができるため、色相が良好であるEVOH含水樹脂組成物が得られる。前記添加剤はそれぞれ単独で添加することも可能であるが、実施態様に応じて複数を同時に添加してもよい。
- [0058] 本発明において、前記含水EVOHに押出機(X)内で前記添加剤を添加するにあたり、前記添加剤の押出機(X)への添加位置は、押出機(X)内の前記含水EVOHが溶融した状態の位置であることが、本発明の効果を充分発揮する点で好ましい。特に、含水かつ溶融状態の前記含水EVOHに前記添加剤を添加することが好ましい。押出機(X)は混練部を有していることが好ましく、特に前記添加物の添加位置が押出機(X)の混練部であることが、前記含水EVOHに対して前記添加剤が均一に混合されやすいことから好ましい。
- [0059] 前記添加剤の添加形態は特に限定されない。押出機(X)内に乾燥粉末として添加する方法、溶媒を含浸させたペースト状で添加する方法、液体に懸濁させた状態で添加する方法、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法などが例示されるが、添加量の制御や、前記含水EVOH中に前記添加剤を均一に分散させる観点からは、前記添加剤を溶媒に溶解させて溶液として添加する方法が特に好適である。かかる溶媒は特に限定されないが、前記添加剤の溶解性、コスト的なメリット、取り扱いの容易性、作業環境の安全性などの観点から水が好適である。すなわち、前記添加剤がカルボン酸、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なる群から選ばれる少なくとも1種を含む水溶液であることが好ましい。また、添加方法としては、前記添加剤を1箇所または2箇所以上から押出機(X)に添加することが好ましい。
- [0060] 前記含水EVOHに対して前記添加剤を溶液として添加する際には、前記

EV OHの乾燥質量100質量部に対して、前記溶液の添加量の下限は1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、4質量部以上であることがさらに好ましい。また、前記溶液の添加量の上限は、前記EV OHの乾燥質量100質量部に対して50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましい。前記溶液の添加量が1質量部以上の場合は、溶液の濃度を調整しやすい傾向となり、前記含水EV OHにおける前記添加剤の分散性が良好となる傾向となる。また、50質量部以下の場合は、得られるEV OH含水樹脂組成物ペレットの含水率を制御しやすい傾向となる。

[0061] 押出機(X)には、本発明の効果が阻害されない範囲で、EV OH含水ペレットとは異なるEV OHペレットを同時に供給してもよい。前記EV OH含水ペレットとは異なるEV OHペレットは、EV OH含水ペレットと予めドライブレンドして押出機(X)の原料供給部1へ投入してもよく、EV OH含水ペレットとドライブレンドせずに原料供給部1に同時投入してもよく、EV OH含水ペレットとは異なる原料供給部(原料供給部を2か所備える押出機(X)を用いる)より別々に投入してもよい。これらの中では、異なる原料供給部よりEV OH含水ペレットおよびEV OH含水ペレットとは異なるEV OHペレットを別々に投入する方法が定量的に投入する点や、品質のバラツキを低減する点で優れている。

[0062] また、押出機(X)には、本発明の効果を阻害しない範囲で、その他の成分も添加することができる。その他の成分としては、無機物、可塑剤、滑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維などの補強剤などが挙げられる。その他の成分は、粉末など固体状態のまま、または熔融物として押出機に導入してもよいが、得られるEV OH含水樹脂組成物ペレット中に均一に分散させるとともに、添加量のばらつきを抑制する観点から、溶液に含まれる溶質または分散液に含まれる分散質として配合することが好ましい。溶液、分散液としては、それぞれ水溶液、水分散液が好適である。そのほかの成分は

、粉末など固体状態である場合は、EVOH含水ペレットと予めドライブレンドして押出機（X）の原料供給部1へ投入してもよく、ドライブレンドせずに同時投入してもよい。また、溶液に含まれる溶質または分散液に含まれる分散質として配合する場合は、本発明の添加剤と同時に微量成分添加部3より添加しても良いし、あらたな添加部を設けて、添加剤とは別の部位からその他成分を添加しても良い。

[0063] 押出機（X）内における前記EVOH、前記添加剤及び水を含む熔融物の温度 T_0 は70～180℃である必要がある。温度 T_0 が70℃未満であると、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。温度 T_0 は好適には80℃以上であり、より好適には110℃以上であり、さらに好適には125℃以上であり、よりさらに好適には140℃以上であり、特に好適には155℃以上である。一方、温度 T_0 が180℃を超えると、EVOH樹脂組成物の色相が著しく悪化する。温度 T_0 は好適には175℃以下であり、より好適には170℃以下であり、さらに好適には165℃以下である。ここで、前記熔融物の温度 T_0 とは、押出機（X）のシリンダーに設置した、熔融物と接する温度センサーにより検出される温度を表わし、検出箇所は押出機（X）の先端部吐出口付近である。温度 T_0 は、押出機（X）に供されるEVOH含水ペレットの温度、押出機（X）のシリンダー温度、押出機（X）のスクリー回転数等により調整できる。

[0064] 本発明の製造方法において、前記押出機（X）のシリンダー温度 T_1 が65～175℃である必要がある。シリンダー温度 T_1 が65℃未満であると、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。温度 T_1 は好適には70℃以上であり、より好適には75℃以上であり、さらに好適には85℃以上であり、よりさらに好適には90℃以上であり、特に好適には95℃以上である。一方、温度 T_1 が175℃以下であることにより、色相の良好なEVOH樹脂組成物が得られる。温度 T_1 は好適には165℃以下であり、より好適には150℃以下であり、さらに好適には135℃以下であり、よりさらに好適には130℃以下であり、

特に好適には 125℃以下である。ここで、シリンダー温度 T_1 とは、原料を押出機(X)に供給する部位よりも下流側の位置における、シリンダーの温度のうちで最も高い温度を意味する。

[0065] 本発明の製造方法において、前記押出機(X)内における前記熔融物の温度 T_0 (℃)と前記押出機(X)のシリンダー温度 T_1 (℃)が下記式(1)を満足する必要がある。

$$5 \leq T_0 - T_1 \leq 100 \quad (1)$$

[0066] 本発明では、上記式(1)で示されるとおり、温度 T_0 が温度 T_1 よりも5℃以上高いことにより、驚くべきことに発泡の少ないEVOH樹脂組成物が得られる。 $T_0 - T_1$ は15以上が好ましく、25以上がより好ましく、35以上がさらに好ましく、40以上がよりさらに好ましく、45以上が特に好ましい。一方、 $T_0 - T_1$ が100以下であることにより、色相が良好であるEVOH樹脂組成物が得られる。 $T_0 - T_1$ は90以下が好ましく、85以下がより好ましく、80以下がさらに好ましく、75以下がよりさらに好ましく、65以下が特に好ましい。温度 $T_0 - T_1$ は、スクリー構成、シリンダー構成、供給するEVOHペレットの温度、シリンダー温度及びスクリー回転数を変えること等により調整できる。

[0067] 前述した通り、ケン化触媒残渣を押出機中で洗浄し除去することもでき、かかる工程は押出機(X)にて行うこともできる。具体的には、EVOH含水ペレットを押出機(X)に供給し、押出機(X)の少なくとも1箇所から洗浄液を注入し、樹脂を洗浄し、注入部よりも下流の少なくとも1箇所から洗浄液を排出することができる。この方法は、効率よく、かつ省スペースで洗浄できる点から好ましい。この場合、押出機(X)に供給するEVOH含水ペレットに含まれるケン化触媒残渣は、アルカリ金属塩であることが好ましい。押出機(X)中で洗浄を行う場合、押出機(X)に供給するEVOH含水ペレットに含まれるアルカリ金属塩の含有量は、金属換算で0.1～5質量%の範囲であることが好ましい。

[0068] また、この場合において洗浄後の含水EVOHに含まれるアルカリ金属塩

は、金属換算で0.05質量%以下であることが好ましい。より好適には0.04質量%以下であり、さらに好適には0.03質量%以下である。

[0069] 使用される洗浄液は、ケン化触媒残渣を除去できるものであれば特に限定されるものではないが、25℃におけるpKaが3.5以上の酸の水溶液であることが好ましい。25℃におけるpKaが3.5未満の酸の水溶液を用いた場合には、EVOHの耐着色性や層間接着性が不満足になるおそれがある。かかるpKaが3.5以上の酸としては、カルボン酸が好ましく、コストなどの面から特に酢酸およびプロピオン酸が好ましい。酸の水溶液を用いた場合の酸の濃度は、好適には0.01～10g／リットルであり、より好適には0.1～2g／リットルである。洗浄液の注入量は樹脂投入質量1kgあたり0.1～100リットルが好ましい。

[0070] 洗浄液の注入方法は、押出機(X)に洗浄液を注入できる方法であれば特に限定されるものではないが、プランジャーポンプなどを用いて圧入する方法などが挙げられる。洗浄液の排出方法は、注入部よりも下流に配置された排出部を用いて押出機(X)から液体を排出できる方法であれば特に限定されるものではないが、脱水スリットまたは脱水孔が好適なものとして挙げられる。なお、複数の注入部、または複数の排出部を配置しても構わない。また、かかる洗浄は、前記押出機(X)の添加剤を供給する部位よりも上流で行われることが、得られるEVOH含水樹脂組成物ペレットに添加剤を適量含ませる観点から好ましい。

[0071] また、本発明においては、押出機(X)中で上記洗浄を行った後で、または上記洗浄を行わずに、押出機(X)内で含水状態のEVOHから脱水することが好ましい。また、EVOHから脱気することも好ましい。具体的には、押出機(X)の少なくとも1箇所から水および／または水蒸気を排出することが好ましい。ここで排出する方法としては特に限定されるものではないが、押出機(X)のシリンダーに配置された脱水スリット、脱水孔またはベント口から排出する方法が挙げられる。脱水スリットとしては、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が好適なものと

して挙げられる。また、ベント口としては減圧下に水蒸気を除去する真空ベントや、常圧下に水蒸気を除去するオープンベントが挙げられる。

[0072] これらの内、脱水スリットまたは脱水孔が好適なものとして挙げられる。これらは、水および水蒸気のいずれであっても排出可能であることから、含水率が高い樹脂から効率的に水分を除去することが可能であり、この点で、一般に水蒸気しか排出することができないベント口よりも有効な場合が多い。また、ベント口を用いて水分を排出する際には、ベント口に樹脂が付着しやすく、かかる付着樹脂が劣化して押出機（X）内に混入する場合もあるので、この点からも脱水スリットまたは脱水孔が好適である。さらに、脱水孔を用いる場合には、その孔から溶融物がはみ出る場合があり、その点からは脱水スリットを用いることが好適である。

[0073] なお、上記脱水手段は、単独で用いてもよいし、同一種類のものを複数用いてもよいし、または異なる種類のものを組み合わせて用いてもよい。例えば、含水率の高い樹脂から脱水スリットを用いて水分をある程度除去してから、その下流側でベント口からさらに水分を除去することも可能である。

[0074] 上記した脱水操作は、押出機（X）内および押出後のEVOHの含水率を調整するために行われるものである。前記のEVOHの含水率が必要以上に低くなることを防止するために、上記した脱水操作に加えて、または上記した脱水操作を行わずに、押出機（X）に水を供給してもよい。押出機（X）に水を供給する方法としては特に制限はないが、プランジャーポンプなどを用いて圧入する方法などが挙げられる。

[0075] 本発明において、押出機（X）から吐出された直後のEVOH含水樹脂組成物の含水率は10～35質量%である必要がある。前記含水率が35質量%以下であることにより、EVOH樹脂組成物における発泡が抑制される。前記含水率は32質量%以下が好ましく、28質量%以下がより好ましく、26質量%以下がさらに好ましく、24質量%以下がよりさらに好ましく、22質量%以下が特に好ましい。一方、前記含水率が10質量%以上であり、12質量%以上、14質量%以上、16質量%以上、18質量%以上が好

ましい場合もある。

- [0076] 本発明において、押出機（X）に供給されるEVOH含水ペレットにおける、EVOH100質量部当たりの水の含有量A（質量部）と、前記押出機（X）から吐出された直後のEVOH含水樹脂組成物における、EVOH100質量部当たりの水の含有量B（質量部）を用いて下記式により求められる水除去率0.1以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.4以上がさらに好ましく、0.45以上がよりさらに好ましく、0.5以上が特に好ましい。一方、前記水除去率は、0.95以下、0.9以下、0.85以下、0.8以下、0.75以下であってもよい。

$$\text{水除去率} = (A - B) / A$$

- [0077] 押出機（X）から吐出されたEVOH含水樹脂組成物をペレット化する場合、その方法は特に限定されないが、前記EVOH含水樹脂組成物を押出機（X）に供給して熔融状態で直接切断し、ペレットを製造する方法が例示される。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アンダーウォーターカット方式が好適なものとして例示され、ノズルの口径は2～5 mmφ（φは直径。以下同じ）が好適である。製造されるペレットのサイズは、例えば球状の場合は径が1 mm以上10 mm以下が好ましい。

- [0078] 得られたEVOH含水樹脂組成物ペレットは、通常、乾燥工程に供される。乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、好適には1.0質量%以下、より好適には0.5質量%以下である。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、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る。この中でも、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が好適である。

- [0079] EVOH樹脂組成物ペレットを構成する樹脂において、EVOHが占める割合は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましく、EVOHのみからなることが特に好ましい。また、EVOH樹脂組成物ペレットにおける、EVOH及び添加剤が占める割

合は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましく、EVOH樹脂組成物ペレットは実質的にEVOH及び添加剤のみからなることが特に好ましい。

[0080] 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、通常0.5~100g/10分であり、好ましくは1~50g/10分、より好ましくは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。

[0081] こうして得られた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。

実施例

[0082] 以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。後述の実施例及び比較例において、分析及び評価は以下に示す方法にて行った。

[0083] (1) ペレットの含水率の測定

ハロゲン水分率分析装置を用い、乾燥温度180℃、乾燥時間20分、サンプル量10gの条件で実施例及び比較例で用いたまたは得られたペレットの含水率を、加熱乾燥質量測定法により測定した。ペレットの含水率は、下記式を用いて求めた。

$$\text{含水率(質量\%)} = (\text{乾燥前質量} - \text{乾燥後質量}) / \text{乾燥前質量} \times 100$$

[0084] (2) カルボン酸の定量

実施例及び比較例で得られたEVOH樹脂組成物ペレット20gをイオン交換水100mLに投入し、95℃で6時間加熱抽出した。得られた抽出液を、フェノールフタレインを指示薬として0.01mol/Lの水酸化ナトリウム溶液にて中和滴定することによって、EVOH樹脂組成物ペレット中のカルボン酸含有量を算出した。

[0085] (3) 金属塩、ホウ素化合物及びリン酸化合物の定量

実施例及び比較例で得られたEVOH樹脂組成物ペレット0.5gをテフロン（登録商標）製圧力容器に入れ、ここに濃硝酸5mLを加えて室温で30分間分解させた。分解後に前記圧力容器に蓋をし、湿式分解装置（アクタック社の「MWS-2」）により150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することでさらに分解を行い、その後室温まで冷却した。この処理液を50mLのメスフラスコに移しイオン交換水でメスアップして測定用試料溶液とした。ICP発光分光分析装置（パーキンエルマー社の「OPTIMA 4300DV」）により前記試料溶液中の金属元素、ホウ素元素及びリン元素の含有量を測定した。得られた値から、EVOH樹脂組成物ペレット中の、金属元素換算の金属塩含有量、ホウ素元素換算のホウ素化合物の含有量及びリン元素換算のリン酸化合物の含有量を求めた。

[0086] (4) 発泡

実施例及び比較例で得られたEVOH樹脂組成物ペレットを100g採取し、当該ペレットにおける、くぼみ、発泡などの形状不良が見られるペレットの割合（質量％）を求め、以下の基準で評価した。形状不良が見られるものの割合が5質量％未満（評価がA又はB）のペレットは、実使用に耐えうる。

（評価）

- A : 1質量％未満
- B : 1質量％以上5質量％未満
- C : 5質量％以上

[0087] (5) 着色

実施例及び比較例で得られたEVOH樹脂組成物ペレットを用い、下記条件にて製膜を実施し、20μmの単層フィルムを得た。製膜開始から1時間後の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基準で評価した。評価がA又はBのペレットは実使用に耐えうる。

（製膜条件）

押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ

$$= 170 / 210 / 210 / 210^{\circ}\text{C}$$

スクリー回転数：40 rpm

引取りロール温度：80°C

(評価)

A : 着色が確認されなかった

B : 僅かな黄変が確認された

C : 黄変が確認された

[0088] (6) メルトフローレート (MFR)

各実施例及び比較例で得られた乾燥樹脂組成物ペレットを、メルトインデクサー L244 (宝工業株式会社製) の内径 9.55 mm、長さ 162 mm のシリンダーに充填し、190°C で溶融した後、溶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あたりに押出される樹脂組成物量 (g / 10 分) を測定し、これを MFR とした。なお、実施例 3 に関しては、210°C で溶融して MFR を測定した。

[0089] (実施例 1)

含水率 40 質量%、温度 60°C の EVOH 含水ペレット (エチレン含有量 32 mol %、ケン化度 99.99 mol %、アルカリ金属塩 (金属換算) 20 ppm) を二軸押出機に投入した。当該二軸押出機のシリンダー構成及びスクリー構成を図 1 に示す。シリンダー温度 T_1 (原料供給部 1 よりも下流側の位置における最高温度) を 100°C、スクリー回転数を 600 rpm とし、図 1 に示される、吐出側先端部の微量成分添加部 3 より、酢酸 / ホウ酸 / 酢酸ナトリウム / 酢酸マグネシウム / リン酸二水素カリウム水溶液からなる添加剤を添加した。EVOH 含水ペレットの単位時間当たりの投入量は 34.6 kg / hr (含有される水の質量を含む)、添加剤の単位時間当たりの投入量は 1.7 L / hr であった。添加剤は、酢酸を 5.4 g / L、ホウ酸を 19 g / L、酢酸ナトリウム・3水和物を 9.6 g / L、酢酸マグ

ネシウム・4水和物を3.9 g/L、リン酸二水素カリウムを2.2 g/L含有する水溶液であった。二軸押出機の仕様を以下に示す。

形式	二軸押出機
L/D	45.5
口径	30 mm Φ
スクリー	同方向完全噛合型
ダイス口径	3.0 mm Φ

[0090] 図1に示される二軸押出機は、原料供給部1、脱液部2、微量成分添加部3から構成され、脱液部2には脱水スリット5が配されている。また、スクリーは、フルフライトスクリー6、逆フライトスクリー7、シールリング8が図1に示されるように組み合わされたものである。さらに、シリンダー端部には温度センサー4が配されている。

[0091] 前記二軸押出機中の熔融物の温度 T_0 は160℃であった。温度 T_0 はシリンダー端部に配された、熔融物と接する温度センサー4を用いて測定した。該二軸押出機から吐出された熔融状態のEVOH含水樹脂組成物をホットカッターで切断して、EVOH含水樹脂組成物ペレットを得た。得られた直後のEVOH含水樹脂組成物ペレットの含水率を上記(1)に記載の方法に従って測定した。結果を表1に示す。得られたEVOH含水樹脂組成物ペレットを、流動層乾燥機を用いて90℃で15時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて105℃で15時間乾燥することにより、含水率0.2質量%のEVOH樹脂組成物ペレットを得た。EVOH樹脂組成物ペレットについて、上記(2)～(6)に記載の方法に従って、カルボン酸の定量、金属塩、ホウ素化合物及びリン化合物の定量、発泡及び着色の評価、並びにMFRの測定を行った。結果を表1に示す。

[0092] (実施例2～7、比較例1～3、6)

EVOHのエチレン単位含有率、押出機に供給されるEVOH含水ペレットの含水率及び温度、スクリー回転数、シリンダー温度 T_1 、二軸押出機中の熔融物の温度 T_0 、及びEVOH含水樹脂組成物ペレットの含水率を表1に

示されるとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で EVOH 樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

[0093] (実施例 8)

添加剤として、酢酸を 5.4 g/L、酢酸ナトリウム・3水和物を 9.6 g/L 含有する水溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で EVOH 樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

[0094] (比較例 4)

含水率 39 質量%、温度 50℃の EVOH 含水ペレット (エチレン含有量 32 mol%、ケン化度 99.98 mol%、アルカリ金属塩 (金属換算) 20 ppm) を二軸押出機に投入した。当該二軸押出機のシリンダー構成及びスクリュウ構成を図 2 に示す。シリンダー温度 T_1 を 100℃、スクリュウ回転数を 300 rpm とし、図 2 に示される、吐出側先端部の微量成分添加部 3 より、酢酸/ホウ酸/酢酸ナトリウム/酢酸マグネシウム/リン酸二水素カリウム水溶液からなる添加剤を添加した。EVOH 含水ペレットの単位時間当たりの投入量は 10.7 kg/hr (含有される水の質量を含む)、添加剤の単位時間当たりの投入量は 0.65 L/hr であった。添加剤は、酢酸を 4.3 g/L、ホウ酸を 15 g/L、酢酸ナトリウム・3水和物を 7.6 g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を 3.9 g/L、リン酸二水素カリウムを 2.2 g/L 含有する水溶液であった。二軸押出機の仕様を以下に示す。

形式	二軸押出機
L/D	45.5
口径	30 mm Φ
スクリュウ	同方向完全噛合型
ダイス口径	3.0 mm Φ

[0095] 図 2 に示される二軸押出機は、原料供給部 1、脱液部 2、微量成分添加部 3 から構成され、脱液部 2 には脱水スリット 5 が配されている。また、スクリュウは、フルフライトスクリュウ 6 と逆フライトスクリュウ 7 が図 2 に示

されるように組み合わせられたものである。さらに、シリンダー端部には温度センサー4が配されている。

[0096] 前記二軸押出機中の熔融物の温度 T_0 は 100°C であった。温度 T_0 はシリンダー端部に配された温度センサー4を用いて測定した。該二軸押出機から吐出された熔融状態のEVOH樹脂をホットカッターで切断して、EVOH含水樹脂組成物ペレットを得た。得られた直後のEVOH含水樹脂組成物ペレットの含水率を上記(1)に記載の方法に従って測定した。結果を表1に示す。得られたEVOH含水樹脂組成物ペレットを、流動層乾燥機を用いて 90°C で15時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて 105°C で15時間乾燥することにより、含水率0.2質量%のEVOH樹脂組成物ペレットを得た。EVOH樹脂組成物ペレットについて、上記(2)～(6)に記載の方法に従って、カルボン酸の定量、金属塩、ホウ素化合物及びリン化合物の定量、発泡及び着色の評価並びにMFRの測定を行った。結果を表1に示す。

[0097] (比較例5)

含水率39質量%のEVOH含水ペレット(エチレン含有量32mol%、ケン化度99.95mol%)を直径0.8m、高さ4mの塔型処理器の頂部へ33kg/hで供給した。該処理器の下部から酢酸/酢酸ナトリウム/酢酸マグネシウム/リン酸二水素カリウム水溶液からなる処理液(50°C)を500L/hで添加した。処理液の組成は酢酸を1.7g/L、酢酸ナトリウムを0.67g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を1.84g/L、リン酸二水素カリウムを0.77g/L含有する水溶液であった。該処理器底部からは処理されたペレットを連続的に取り出した。こうして得られた含水率39質量%、温度 50°C のEVOH含水ペレットを用いたこと、二軸押出機のシリンダー構成及びスクリー構成を図3に示されるとおりに変更したこと及び二軸押出機内に添加剤を添加しなかったこと以外は比較例4と同様の方法でEVOH樹脂組成物ペレットを作製し、評価した。結果を表1に示す。

[0098] [表1]

		単位	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
EVOH含水 ペレット	Eチレン単位含有量	mol%	32	32	24	44	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	温度	°C	60	20	50	50	60	40	60	60	60	60	60	50	50	50
押出機	含水率	質量%	40	40	46	50	43	40	40	40	40	40	50	39	39	39
	押出機に供給された添加剤		1)	1)	1)	1)	1)	1)	1)	2)	1)	1)	1)	3)	4)	1)
	スクリー回転数	rpm	600	600	600	600	750	450	350	600	300	250	200	300	300	420
	スクリー構成	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Y	Z	X
	シリンダー構成	-	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	a
EVOH含水樹脂組成物 の含水率	シリンダー温度T ₁	°C	100	100	110	110	80	140	90	100	100	100	120	100	100	170
	溶融物の温度T ₀	°C	160	160	160	160	150	173	100	160	100	90	130	100	100	210
	T ₀ -T ₁	°C	60	60	50	50	70	33	10	60	0	-10	10	0	0	40
	質量%		20	25	31	23	30	18	21	20	20	20	40	20	18	3
EVOH樹脂組成物中の 添加剤(固形分)の含有量 (ppm)	AcOH		300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	200	300
	B		262	262	262	262	262	262	262	-	262	262	262	262	-	262
	P		93	93	93	93	93	93	93	-	93	93	93	93	90	93
	Na		130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	120	130
	K		38	38	38	38	38	38	38	-	38	38	38	38	35	38
	Mg		35	35	35	35	35	35	35	-	35	35	35	35	60	35
	g/10min		1.6	1.6	2.5 ⁵⁾	1.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	12	1.6
	水除去率	-	0.62	0.48	0.47	0.70	0.44	0.67	0.61	0.62	0.62	0.62	0.34	0.62	0.66	0.92
	発泡	-	A	B	A	B	B	B	B	A	C	C	C	C	C	A
	色	-	A	B	B	A	A	B	A	B	A	A	C	A	B	C

1) 酢酸を5.4g/L、ホウ酸を19g/L、酢酸ナトリウム・3水和物を9.6g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を3.9g/L、リン酸二水素カリウムを2.2g/L含有する水溶液

2) 酢酸を5.4g/L、酢酸ナトリウム・3水和物を9.6g/L含有する水溶液

3) 酢酸を4.3g/L、ホウ酸を15g/L、酢酸ナトリウム・3水和物を7.6g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を3.9g/L、リン酸二水素カリウムを2.2g/L含有する水溶液

4) 予め微量成分が添加された含水EVOHを押出機に投入した

5) MFR (210°C)

[0099] (比較例 7)

含水ペレット供給温度を 100℃に変更する以外は、実施例 1 と同様の方法で EVOH 樹脂組成物ペレットを作製しようとしたところ、二軸押出機に投入する際にペレット同士が膠着してしまい、目的の EVOH 樹脂組成物ペレットが得られなかった。

符号の説明

- [0100]
- 1 原料供給部
 - 2 脱液部
 - 3 微量成分添加部
 - 4 温度センサー
 - 5 脱水スリット
 - 6 フルフライトスクリュー
 - 7 逆フライトスクリュー
 - 8 シールリング

請求の範囲

- [請求項1] 0～80℃のエチレンービニルアルコール共重合体含水ペレット及び添加剤を押出機（X）に供給し、熔融混練するエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法であって、
- 前記添加剤がカルボン酸、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なる群から選ばれる少なくとも1種を含み、
- 前記押出機（X）内で前記添加剤を前記エチレンービニルアルコール共重合体に添加し、
- 前記押出機（X）中の熔融物の温度 T_0 が70～180℃であり、
- 前記押出機（X）のシリンダー温度 T_1 が65～175℃であり、
- T_0 と T_1 が下記式（1）を満足し、かつ
- $$5 \leq T_0 - T_1 \leq 100 \quad (1)$$
- 前記押出機（X）に供給される前記含水ペレットの含水率が20～60質量％であり、前記押出機（X）から吐出された直後の含水樹脂組成物の含水率が10～35質量％であることを特徴とする、製造方法。
- [請求項2] 前記添加剤がカルボン酸、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なる群から選ばれる少なくとも1種を含む水溶液である、請求項1に記載の製造方法。