

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7618349号
(P7618349)

(45)発行日 令和7年1月21日(2025.1.21)

(24)登録日 令和7年1月10日(2025.1.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 210/02 (2006.01)

C 0 8 F 210/02

C 0 8 F 8/12 (2006.01)

C 0 8 F 8/12

C 0 8 F 6/26 (2006.01)

C 0 8 F 6/26

C 0 8 F 218/08 (2006.01)

C 0 8 F 218/08

請求項の数 9 (全16頁)

(21)出願番号	特願2023-544399(P2023-544399)	(73)特許権者	500239823
(86)(22)出願日	令和4年9月27日(2022.9.27)		エルジー・ケム・リミテッド
(65)公表番号	特表2024-504156(P2024-504156		大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ
	A)		ンボ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8
(43)公表日	令和6年1月30日(2024.1.30)	(74)代理人	100110364
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/014419		弁理士 実広 信哉
(87)国際公開番号	WO2023/120887	(74)代理人	100122161
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		弁理士 渡部 崇
審査請求日	令和5年7月21日(2023.7.21)	(72)発明者	スンジン・ソン
(31)優先権主張番号	10-2021-0185017		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(32)優先日	令和3年12月22日(2021.12.22)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
(33)優先権主張国・地域又は機関			・ケム・リサーチ・パーク
	韓国(KR)	(72)発明者	セ・ウォン・ベク
(31)優先権主張番号	10-2022-0121584		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(32)優先日	令和4年9月26日(2022.9.26)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体をアルカリ触媒および C₁ - 4 アルコール溶媒の存在下でケン化して、エチレン - ビニルアルコール共重合体を含む反応混合物を得る段階；

前記反応混合物を濃縮した後、水を投入して、溶媒中、前記 C₁ - 4 アルコールおよび水の重量比が 1：9 ~ 9：1 であり、固形分含有量が 10 重量% ~ 25 重量%であるエチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を製造する段階；

エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を冷却して、エチレン - ビニルアルコール共重合体が凝固したエチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを製造する段階；

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを粉碎してエチレン - ビニルアルコール共重合体粉碎物を得る段階；および

前記粉碎物を水洗浄する段階；

を含む、エチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液は、溶媒中、C₁ - 4 アルコールおよび水の重量比が 3：7 ~ 7：3 である、

請求項 1 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液の固形分含有量は、15 重量% ~ 20 重量%である、

10

20

請求項 1 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記 C₁ - 4 アルコールは、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、および t - ブタノールからなる群より選択された 1 種以上である、請求項 1 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液の冷却は、- 15 ~ - 1 で行われる、請求項 1 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体粉砕物の平均粒径 (D₅₀) は、0.1 mm ~ 2.5 mm である、

10

請求項 1 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記水洗浄段階は、2 回 ~ 5 回繰り返される、

請求項 1 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 8】

水洗浄後に脱液された洗浄液の電気伝導度が 10 μS / cm 以下である、

請求項 1 または 7 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記水洗浄段階後に得られたエチレン - ビニルアルコール共重合体の残留ナトリウム含有量が 30 ppm 以下である、

20

請求項 1 または 7 に記載のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互参照

本出願は、2021 年 12 月 22 日付の韓国特許出願第 10 - 2021 - 0185017 号および 2022 年 9 月 26 日付の韓国特許出願第 10 - 2022 - 0121584 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれる。

30

【0002】

本発明は、エチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

エチレン - ビニルアルコール共重合体 (Ethylene - Vinyl Alcohol、EVOH) は、酸素などの気体遮断性、透明性、耐油性、非帯電性、機械強度などに優れ、フィルム、シート、容器などの材料として幅広く使用されている。

【0004】

前記 EVOH は、エチレンと酢酸ビニルとの共重合によって製造されるエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (Ethylene - Vinyl Acetate、EVAc) のケン化反応により製造できる。具体的には、EVAc をアルカリ触媒の存在下でケン化し、重合体成分を押出し、ペレットに成形した後、ペレットに残留する触媒および反応副生成物を除去するために水洗し、乾燥する過程を含む製造方法が一般に知られている。

40

【0005】

しかし、このような方法は、ペレット内の不純物の除去が容易でないというデメリットがある。特に、EVOH のケン化度を高めるためにアルカリ触媒を過剰使用した場合、ペレット内の触媒不純物の含有量も高くなるが、これを十分に除去するためには過度な洗浄工程が必要で多量の廃水が発生し、全体的な生産効率が低下する問題がある。また、洗浄工程の効率を高めるためにペレットの大きさを小さくすれば、押出およびペレット化工程の生産性が低下するので、同様に生産効率の面で好ましくない。

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、上記の問題を解決するためのものであって、洗浄工程の効率を高め、廃水発生量を最小化できるエチレン - ビニルアルコール共重合体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】**【0007】**

そこで、本発明の一実施形態によれば、

エチレン - 酢酸ビニル共重合体をアルカリ触媒および C_{1-4} アルコール溶媒の存在下でケン化して、エチレン - ビニルアルコール共重合体を含む反応混合物を得る段階；

10

前記反応混合物を濃縮した後、水を投入して、溶媒中、前記 C_{1-4} アルコールおよび水の重量比が 1 : 9 ~ 9 : 1 であり、固形分含有量が 10 重量 % ~ 25 重量 % であるエチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を製造する段階；

エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を冷却して、エチレン - ビニルアルコール共重合体が凝固したエチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを製造する段階；

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを粉砕してエチレン - ビニルアルコール共重合体粉砕物を得る段階；および

前記粉砕物を水洗浄する段階；

を含む、エチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法が提供される。

20

【発明の効果】**【0008】**

本発明によれば、既存の製造方法に比べて簡単な洗浄工程により高純度のエチレン - ビニルアルコール共重合体を製造することができる。したがって、本発明によれば、エチレン - ビニルアルコール共重合体の生産効率が増大し、洗浄工程で発生する廃水量を最小化できる。

【図面の簡単な説明】**【0009】**

【図1】本発明のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法を行うことができる装置を例示したものである。

30

【発明を実施するための形態】**【0010】**

本明細書で使用される用語は単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は文脈上明白に異なって意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書において、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、1つまたはそれ以上の他の特徴や段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないことが理解されなければならない。

【0011】

40

本発明は多様な変更が加えられて様々な形態を有することができるが、特定の実施例を例示して下記に詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするものではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれるすべての変更、均等物乃至代替物を含むことが理解されなければならない。

【0012】

一方、本明細書において特に言及しない限り、圧力条件は、常圧 (760 ± 50 torr) である。

【0013】

本発明のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法は、

エチレン - 酢酸ビニル共重合体をアルカリ触媒および C_{1-4} アルコール溶媒の存在下で

50

ケン化して、エチレン - ビニルアルコール共重合体を含む反応混合物を得る段階（段階 1）；

前記反応混合物を濃縮した後、水を投入して、溶媒中、前記 C₁ - 4 アルコールおよび水の重量比が 1 : 9 ~ 9 : 1 であり、固形分含有量が 10 重量% ~ 25 重量% であるエチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を製造する段階（段階 2）；

エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を冷却して、エチレン - ビニルアルコール共重合体が凝固したエチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを製造する段階（段階 3）；

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを粉砕してエチレン - ビニルアルコール共重合体粉砕物を得る段階（段階 4）；および

前記粉砕物を水洗浄する段階（段階 5）；を含む。

10

【0014】

既存のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化反応後、エチレン - ビニルアルコール共重合体を押出した後、ペレット化し、これを洗浄、乾燥する段階を含んでいた。しかし、ペレット化されたエチレン - ビニルアルコール共重合体は、洗浄効率が低くて、触媒副生成物などの不純物を十分に除去するためには数回の長時間の洗浄工程が必要な問題があった。

【0015】

そこで、本発明者らは、エチレン - ビニルアセテート共重合体のケン化反応後、過度な洗浄工程なしに、反応混合物から高純度のエチレン - ビニルアルコール共重合体を得ることができる方法に関して研究し、その結果、前記段階により高効率で高純度のエチレン - ビニルアルコール共重合体が得られることを確認して、本発明を完成した。

20

【0016】

以下、本発明を段階別に詳しく説明する。

【0017】

本発明では、まず、エチレン - 酢酸ビニル共重合体をアルカリ触媒および C₁ - 4 アルコール溶媒の存在下でケン化して、エチレン - ビニルアルコール共重合体を含む反応混合物を得る（段階 1）。

【0018】

本発明において、エチレン - ビニルアルコール共重合体を製造するための反応物質であるエチレン - 酢酸ビニル共重合体は、市販品を使用するか、またはエチレンおよび酢酸ビニル単量体を共重合して製造される。

30

【0019】

前記エチレン - 酢酸ビニル共重合体は、エチレンおよび酢酸ビニルのほかに、これらと共重合可能な単量体をさらに含んで共重合されたものであってもよい。このような単量体の例としては、プロピレン、イソブチレン、 α - オクテン、 α - ドデセンなどの α - オレフィン；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、その塩、その無水物または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、アリールスルホン酸、メタアリー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のビニル系単量体；などが挙げられる。

40

【0020】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体のエチレン含有量は、目的とするエチレン - ビニルアルコール共重合体の物性により適切に調節可能である。一例として、エチレン - ビニルアルコール共重合体のガスバリア性および熔融成形性を確保するために、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のエチレン含有量は、20 モル% 以上、25 モル% 以上、または 30 モル% 以上かつ、60 モル% 以下、50 モル% 以下、または 40 モル% 以下であってもよいが、これに制限されるわけではない。

【0021】

一方、前記エチレン含有量は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、またはエチレン - ビニ

50

ルアルコール共重合体の¹H-NMRデータのピーク積分比から計算される。

【0022】

前記エチレン-酢酸ビニル共重合体の重量平均分子量(M_w)は特に制限されないが、一例として、150,000g/mol以上、170,000g/mol以上、または180,000g/mol以上かつ、290,000g/mol以下、270,000g/mol以下、または250,000g/mol以下であってもよい。前記重量平均分子量を満足するエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化反応で得られるエチレン-ビニルアルコール共重合体の重量平均分子量は、110,000g/mol以上、120,000g/mol以上、または130,000g/mol以上かつ、220,000g/mol以下、200,000g/mol以下、または190,000g/mol以下の範囲を満足することができる。

10

【0023】

前記エチレン-酢酸ビニル共重合体およびエチレン-ビニルアルコール共重合体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される。

【0024】

エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化反応には通常アルコール溶媒が使用され、本発明では、炭素数1~4の低級アルコールを溶媒として使用する。前記C₁₋₄アルコールの例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、およびt-ブタノールからなる群より選択された1種以上が挙げられ、好ましくは、メタノールを使用することができる。

20

【0025】

前記アルコールの使用量は特に制限されず、反応物の量および反応条件により使用量を決定することができる。

【0026】

前記アルカリ触媒は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、およびプロピオン酸ナトリウムからなる群より選択された1種以上が使用可能であり、好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、およびナトリウムエトキシドからなる群より選択された1種以上を使用することができる。

30

【0027】

前記エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化反応が円滑に行われるように、アルカリ触媒は、エチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル単位1モルに対して0.01モル以上、または0.015モル以上かつ、0.05モル未満、または0.04モル以下の含有量で使用できる。

【0028】

前記ケン化反応時の反応温度は、40℃以上、50℃以上、または60℃以上かつ、120℃以下、110℃以下、または100℃以下であってもよい。反応温度が40℃未満の場合、ケン化反応速度が過度に遅くなり、120℃を超える場合、副反応が発生しやすいので、前記範囲を満足することが好ましい。

40

【0029】

また、ケン化反応時の反応圧力は、0.01bar以上、または0.05bar以上かつ、0.5bar以下、または0.4bar以下の範囲であってもよいが、これに制限されない。

【0030】

前記ケン化反応は、窒素、アルゴンなどの不活性気体雰囲気下で行われ、転換率を高めるために副生する酢酸メチルを持続的に系外に排出させながら反応を進行させることができる。

【0031】

前記ケン化反応が進行して目的とする転換率が達成されると、酢酸などの酸を添加して

50

反応混合物を中和することによって反応を停止する。以後、中和された反応混合物からエチレン・ビニルアルコール共重合体を精製するための過程（段階２～段階５）を行う。

【００３２】

前記反応混合物の中和および精製過程は、一例として、図１のような装置を用いて行われる。

【００３３】

前記反応混合物を中和するための酸の添加量は、使用されたアルカリ触媒量により調節可能であり、一例として、アルカリ触媒１当量に対して０．９当量以上、または１．０当量以上かつ、１．５当量以下、または１．２当量以下の酸を添加することができる。

【００３４】

次に、前記中和された反応混合物を濃縮した後、水を投入して、溶媒中、 C_{1-4} アルコールおよび水の重量比が１：９～９：１であり、固形分含有量が１０重量％～２５重量％であるエチレン・ビニルアルコール共重合体溶液を製造する（段階２）。

【００３５】

反応混合物の濃縮は、溶媒の C_{1-4} アルコールを全部または一部蒸発させるための過程で、その方法は特に制限されない。一例として、中和槽１内の中和された反応混合物を加熱しながら窒素、アルゴンなどの不活性気体を吹き込み、 C_{1-4} アルコールを蒸発させることによって反応混合物を濃縮することができる。前記加熱温度は、使用された C_{1-4} アルコールおよび反応混合物の組成により適切に調節可能であり、一例として、常圧（７６０ｔorr）下、３５℃以上、または４５℃以上かつ、６５℃以下、または５５℃以下であってもよい。あるいは、中和槽１内の圧力を低下させた状態で、より低温で不活性気体を吹き込みながら C_{1-4} アルコールを蒸発させることができる。前記濃縮後に反応混合物に残留する C_{1-4} アルコールは、エチレン・ビニルアルコール共重合体溶液の製造時の共溶媒として用いられる。

【００３６】

前記のように濃縮した反応混合物に水を投入して、 C_{1-4} アルコールおよび水の重量比が１：９～９：１、または７：３～３：７、または４：６～６：４であり、固形分含有量が１０重量％以上、または１５重量％以上かつ、２５重量％以下、または２０重量％以下であるエチレン・ビニルアルコール共重合体溶液を製造する。

【００３７】

前記水は、電気伝導度が１０μS/cm以下、好ましくは５μS/cm以下である蒸留水あるいは脱イオン水であってもよい。前記水の電気伝導度は低いほど優れているもので、下限は制限されないが、一例として、０．１μS/cm以上、または０．３μS/cm以上であってもよい。

【００３８】

前記 C_{1-4} アルコールは、反応混合物の濃縮後に残留するものであってもよく、または前記溶媒比率を達成するために、水の添加時、追加的に C_{1-4} アルコールをさらに添加してエチレン・ビニルアルコール共重合体溶液を製造することができる。

【００３９】

エチレン・ビニルアルコール共重合体は、 C_{1-4} アルコールまたは水を単独使用した時に溶解しにくい、前記のように C_{1-4} アルコールおよび水が１：９～９：１の重量比で混合された溶媒には溶解可能である。このため、 C_{1-4} アルコールおよび水の混合溶媒を用いてエチレン・ビニルアルコール共重合体溶液を製造した後、冷却して凝固させて、ケーキ状のエチレン・ビニルアルコール共重合体を製造することができる。また、前記溶媒組成を満足する時、後の過程でケーキ状に凝固したエチレン・ビニルアルコール共重合体が適切な粒径に粉砕される。

【００４０】

万一、エチレン・ビニルアルコール共重合体溶液の溶媒中の C_{1-4} アルコールの含有量が過度に少なかったり、固形分含有量が２５重量％を超えて過度に高い場合、後の過程でエチレン・ビニルアルコール共重合体ケーキの粉砕が容易でなく、よって、後続する洗浄

10

20

30

40

50

工程の効率が低下しうる。

【 0 0 4 1 】

逆に、溶媒中の水の含有量が過度に少なかったり、固形分含有量が 1 0 重量 % に達していない場合、エチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキの硬度（硬さ）が不足し、クラム（c r u m b）に粉碎されずにスラリー状になって洗浄が容易でなく、洗浄工程中にエチレン - ビニルアルコール共重合体が微細粒子状に抜けて損失率が高くなりうるので、好ましくない。

【 0 0 4 2 】

次に、前記エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を冷却して、エチレン - ビニルアルコール共重合体が凝固したエチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキ（c a k e）を製造し（段階 3）、これを粉碎して粉碎物（c r u m b）を得る（段階 4）。

10

【 0 0 4 3 】

前記粉碎物は、既存のエチレン - ビニルアルコール共重合体ペレットに比べて表面積が広いので、水洗浄時により効果的な不純物の除去が可能であり、よって、簡単な洗浄工程で高純度のエチレン - ビニルアルコール共重合体を製造することができる。

【 0 0 4 4 】

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを得るための冷却工程は、 $-15 \sim -1$ の温度範囲で行われ、または $-10 \sim -3$ の範囲で行われる。一例として、冷却固化型 3 に前記エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液を入れて、 $-15 \sim -1$ で放置して、エチレン - ビニルアルコール共重合体ケーキを得ることができる。

20

【 0 0 4 5 】

前記ケーキの粉碎に用いられる粉碎機 4 は特に制限されず、例えば、低速粉碎機（L o w s p e e d c r u s h e r）、産業用ミキサ、または産業用チョップなどの装置を粉碎機として用いることができる。粉碎物の平均粒径（D 5 0）は、 0.1 mm 以上、または 0.5 mm 以上かつ、 2.5 mm 以下、または 2 mm 以下となるようにすることが、洗浄効率を向上させながらもエチレン - ビニルアルコール共重合体の損失を防止できるので、好ましい。前記ケーキの粉碎は溶液中で行われるので、粉碎条件だけでなく、溶液の溶媒組成と固形分含有量により粒径が調節可能であり、上述のような C₁ - 4 アルコールと水の重量比、固形分含有量範囲を満足することによって、前記粉碎物の適切な平均粒径を達成することができる。

30

【 0 0 4 6 】

前記粉碎物の平均粒径（D 5 0）は、粒度分析器、一例として、レーザ回折粒度分析器（例えば、M i c r o t r a c S 3 5 0 0）を用いて測定できる。具体的には、測定対象の共重合体粉末を分散媒中に分散させた後、レーザ回折粒度分析装置に導入して、粒子がレーザビームを通過する時、粒子サイズに応じた回折パターンの差を測定して粒径分布を算出し、測定装置における粒子サイズに応じた粒子体積累積分布の 5 0 % になる地点での粒子径を算出することによって、平均粒径（D 5 0）が求められる。

【 0 0 4 7 】

次に、前記粉碎物を水洗浄して精製されたエチレン - ビニルアルコール共重合体を得る（段階 5）。

40

【 0 0 4 8 】

前記粉碎段階は、溶液中で行われるので、水洗浄前に、遠心脱液機 5 などを用いて、粉碎物が含まれている溶液を脱液する段階を経ることができる。その後、脱液が完了した粉碎物を洗浄槽 6 に投入し、水を添加して攪拌した後、遠心脱液機 7 などにより脱液して水洗浄過程を行うことができる。前記水洗浄過程は 1 回行われ、または必要に応じて 2 回以上繰り返されてもよい。

【 0 0 4 9 】

前記水洗浄時に使用される水は、電気伝導度が $10 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以下である蒸留水あるいは脱イオン水であってもよい。前記水の電気伝導度は低いほど優れているもので、下限は制限されないが、一例として、 $0.1 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以上、ま

50

たは $0.3 \mu S / cm$ 以上であってもよい。

【0050】

前記水洗浄時に投入される水の量は、各回あたりに脱液された粉碎物 100 重量部に対して 100 重量部以上、または 200 重量部以上、または 300 重量部以上かつ、1,000 重量部以下、または 800 重量部以下、または 600 重量部以下が好ましい。水の投入量が過度に少なければ、粉碎物から不純物が十分に溶解できず、水の投入量が過度に多ければ、洗浄効率の増加なしに洗浄水の消耗量だけ増えるので、前記範囲を満足することが好ましい。

【0051】

前記水洗浄時の水の温度は、 $10 \sim 40$ 、または $20 \sim 30$ であることが、エチレン - ビニルアルコール共重合体の損傷を防止しながら不純物を効果的に除去できるので、好ましい。

10

【0052】

前記エチレン - ビニルアルコール共重合体粉碎物は、表面積が広くて、既存のペレット状共重合体に比べて洗浄効率に優れているので、前記条件下、1 回の水洗浄でも約 90 % 以上、または約 93.5 % 以上の不純物を除去することができる。しかし、より高純度のエチレン - ビニルアルコール共重合体を得るために、必要に応じて 2 回以上の水洗浄を繰り返すことができる。

【0053】

前記水洗浄の繰り返し回数は特に制限されるわけではないが、一例として、2 回以上、または 3 回以上かつ、7 回以下、または 5 回以下で水洗浄を繰り返すことができる。前記水洗浄回数は、一時に処理される粉碎物の量により調節可能であるが、大体、前記条件下、3 回の水洗浄で約 99.5 % の不純物が除去され、5 回の水洗浄時に約 99.9 % の不純物が除去されるので、工程の経済性および効率性を考慮する時、水洗浄回数は、7 回以下、または 5 回以下が好ましい。

20

【0054】

あるいは、前記水洗浄は、脱液された洗浄液の電気伝導度が $10 \mu S / cm$ 以下、または $8 \mu S / cm$ 以下、好ましくは $7 \mu S / cm$ 以下を満足するまで数回繰り返されてもよい。洗浄液の電気伝導度は、粉碎物中の残留アルカリ触媒量と不純物の含有量を示す尺度で、洗浄液の電気伝導度が低いほど、エチレン - ビニルアルコール共重合体の純度が高いと判断できる。

30

【0055】

前記水洗浄時間は、各回あたり 20 分以上、または 30 分以上かつ、2 時間以下、または 1 時間以下であってもよい。後述する実施例から確認されるように、本発明によれば、洗浄効率が顕著に向上するので、2 時間以内の洗浄時間でも優れた洗浄効果を確保できる。

【0056】

前記水洗浄を完了した後に得られたエチレン - ビニルアルコール共重合体は、残留ナトリウム含有量が 30 ppm 以下、または 20 ppm 以下、または 10 ppm 以下で、不純物の含有量が極めて少ない。残留ナトリウム含有量は低いほど優れているもので、理論的に 0 ppm であってもよい。

40

【0057】

以上の製造方法によれば、既存のエチレン - ビニルアルコール共重合体の製造方法に比べて洗浄工程の効率が顕著に向上するので、比較的簡単な洗浄工程により高純度のエチレン - ビニルアルコール共重合体を製造することができる。したがって、本発明によれば、エチレン - ビニルアルコール共重合体の生産効率が向上し、洗浄工程で発生する廃水量を最小化できて環境汚染を低減することができる。

【0058】

以下、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明をこれらに限定するものではない。

【0059】

50

< 実施例 >

実施例 1

図 1 の装置を用いて、下記の方法でエチレン - ビニルアルコール共重合体を製造した。

【 0 0 6 0 】

エチレン含有率 3 2 モル % のエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (E V A c 、 M w 2 3 0 , 0 0 0 g / m o l) 1 0 0 重量部およびメタノール 4 0 0 重量部をケン化反応器に入れて、水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (1 6 g / L) 6 0 重量部を添加した後、反応器内に窒素ガスを吹き込み、副生する酢酸メチルをメタノールと共に系外に除去しながら 6 0 で 6 時間ケン化反応を進行させて、エチレン - ビニルアルコール (E V O H) 共重合体を含む反応混合物を得た。

10

【 0 0 6 1 】

前記反応混合物 1 5 k g に酢酸 (A c O H) 4 2 g (酢酸 / ケン化触媒 = 1 / 1 m o l r a t i o) と水 0 . 2 4 k g を投入して中和した。中和槽 1 の内部にアルゴンガスを吹き込み、内部温度 6 4 の条件で 1 0 . 8 k g のメタノールを中和槽 1 の外部に除去しながら反応混合物を濃縮させた。

【 0 0 6 2 】

その後、水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) 2 . 0 5 k g を中和槽 1 の内部に投入して、メタノールと水との重量比が 6 : 4 であり、総固形分含有量 (T S C) が 1 5 % であるエチレン - ビニルアルコール (E V O H) 溶液を製造した。

【 0 0 6 3 】

前記 E V O H 溶液を冷却固形化型 3 に入れて、 - 8 の条件で凝固させて E V O H ケーキを得た。

20

【 0 0 6 4 】

その後、前記 E V O H ケーキを、粉碎機 4 を用いて、平均粒径 (D 5 0) 1 m m ~ 1 . 5 m m のクラム (c r u m b) 状に粉碎した。

【 0 0 6 5 】

前記 E V O H 粉碎物を遠心脱液機 5 に入れて、1 次脱液を実施した。1 次脱液が完了した E V O H 粉碎物を洗浄槽 6 に投入し、2 5 の水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) を前記 E V O H 粉碎物 1 0 0 重量部に対して 5 0 0 重量部添加した後、2 時間攪拌して水洗浄した後、遠心脱液機 7 に入れて洗浄液を脱液した。前記水洗浄および洗浄液の脱液操作を 4 回さらに繰り返しながら水洗作業を実施し、毎回脱液された洗浄液の伝導度と E V O H 粉碎物のナトリウム含有量を測定した。この時、初期 3 回的水洗浄時には 3 0 分間隔で、以後、4 回および 5 回目の水洗浄時には 1 時間間隔で洗浄槽 6 内の洗浄液と E V O H 粉碎物を分取して、洗浄液の電気伝導度と E V O H 粉碎物のナトリウム含有量を分析した。

30

【 0 0 6 6 】

前記計 5 回的水洗作業を完了した後、最終的に含水率 7 0 重量 % のクラム状の E V O H 共重合体を得た。

【 0 0 6 7 】

実施例 2

実施例 1 と同様の方法でエチレン含有率 3 2 モル % のエチレン - 酢酸ビニル共重合体をケン化して、エチレン - ビニルアルコール (E V O H) 共重合体を含む反応混合物を得た。

40

【 0 0 6 8 】

前記反応混合物 1 5 k g に酢酸 (A c O H) 4 2 g (酢酸 / ケン化触媒 = 1 / 1 m o l r a t i o) と水 0 . 4 k g を投入して中和した。中和槽 1 の内部にアルゴンガスを吹き込み、内部温度 1 0 0 の条件で 1 2 . 6 k g のメタノールを中和槽 1 の外部に除去しながら反応混合物を濃縮させた。

【 0 0 6 9 】

その後、水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) 2 k g を中和槽 1 の内部に投入して、メタノールと水との重量比が 4 : 6 であり、総固形分含有量 (T S C) が 2 0 % であるエチレン - ビニルアルコール (E V O H) 溶液を製造した。

50

【 0 0 7 0 】

以後、実施例 1 と同様の方法で E V O H ケーキを製造および粉碎した後、5 回の水洗作業を完了して、最終的に含水率 7 2 重量 % のクラム状の E V O H 共重合体を得た。

【 0 0 7 1 】

比較例 1

実施例 1 と同様の方法でエチレン含有率 3 2 モル % のエチレン - 酢酸ビニル共重合体をケン化して、エチレン - ビニルアルコール (E V O H) 共重合体を含む反応混合物を得た。

【 0 0 7 2 】

前記反応混合物 1 5 k g に酢酸 (A c O H) 4 2 g (酢酸 / ケン化触媒 = 1 / 1 m o l r a t i o) と水 0 . 1 k g を投入して中和した。中和槽の内部にアルゴンガスを吹き込み、内部温度 6 4 の条件で 1 3 . 2 k g のメタノールを中和槽の外部に除去しながら反応混合物を濃縮させた。

10

【 0 0 7 3 】

その後、水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) 0 . 5 7 k g を中和槽の内部に投入して、メタノールと水との重量比が 6 : 4 であり、総固形分含有量 (T S C) が 3 5 % である E V O H 溶液を製造した。

【 0 0 7 4 】

前記 E V O H 溶液を、1 . 8 m m 径の孔を有する押出機を用いて、温度 2 の水が満たされた冷却槽に吐出させて、ストランド状に凝固させた。このストランド固形分をペレタイザーで切断して、長さが 1 . 5 ~ 2 . 5 m m の E V O H ペレットを得た。

20

【 0 0 7 5 】

前記得られた E V O H ペレットを洗浄槽に投入し、2 5 の水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) を添加して 2 時間攪拌して水洗浄した後、遠心脱液機に入れて洗浄液を脱液した。前記水洗浄および洗浄液の脱液操作を 4 回さらに繰り返しながら水洗作業を実施し、毎回脱液された洗浄液の伝導度と E V O H 粉碎物のナトリウム含有量を測定した。この時、初期 3 回的水洗浄時には 3 0 分間隔で、以後、4 回および 5 回目の水洗浄時には 1 時間間隔で洗浄槽 6 内の洗浄液と E V O H 粉碎物を分取して、洗浄液の電気伝導度と E V O H 粉碎物のナトリウム含有量を分析した。

【 0 0 7 6 】

前記計 5 回の水洗作業を完了した後、最終的に含水率 5 0 % のペレット状の E V O H 共重合体を得た。

30

【 0 0 7 7 】

比較例 2

実施例 1 と同様の方法でエチレン含有率 3 2 モル % のエチレン - 酢酸ビニル共重合体をケン化して、エチレン - ビニルアルコール (E V O H) 共重合体を含む反応混合物を得た。

【 0 0 7 8 】

前記反応混合物 1 5 k g に酢酸 (A c O H) 4 2 g (酢酸 / ケン化触媒 = 1 / 1 m o l r a t i o) と水 0 . 1 k g を投入して中和した。中和槽 1 の内部にアルゴンガスを吹き込み、内部温度 1 0 0 の条件で 1 2 . 9 k g のメタノールを中和槽 1 の外部に除去しながら反応混合物を濃縮させた。

40

【 0 0 7 9 】

その後、水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) 0 . 7 6 k g を中和槽 1 の内部に投入して、メタノールと水との重量比が 6 : 4 であり、総固形分含有量 (T S C) が 3 0 % であるエチレン - ビニルアルコール (E V O H) 溶液を製造した。

【 0 0 8 0 】

以後、実施例 1 と同様の方法で E V O H ケーキを製造および粉碎した後、5 回の水洗作業を完了して、最終的に含水率 6 8 重量 % のクラム状の E V O H 共重合体を得た。

【 0 0 8 1 】

比較例 3

実施例 1 と同様の方法でエチレン含有率 3 2 モル % のエチレン - 酢酸ビニル共重合体を

50

ケン化して、エチレン - ビニルアルコール (E V O H) 共重合体を含む反応混合物を得た。
【 0 0 8 2 】

前記反応混合物 1 5 k g に酢酸 (A c O H) 4 2 g (酢酸 / ケン化触媒 = 1 / 1 m o l r a t i o) と水 0 . 4 k g を投入して中和した。中和槽 1 の内部にアルゴンガスを吹き込み、内部温度 1 0 0 の条件で 2 . 5 k g のメタノールを中和槽 1 の外部に除去しながら反応混合物を濃縮させた。

【 0 0 8 3 】

その後、水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) 7 . 4 k g を中和槽 1 の内部に投入して、メタノールと水との重量比が 6 : 4 であり、総固形分含有量 (T S C) が 5 % であるエチレン - ビニルアルコール (E V O H) 溶液を製造した。

10

【 0 0 8 4 】

前記 E V O H 溶液を冷却固形化型 3 に入れて、 - 8 の条件で凝固させて E V O H ケーキを得た。

【 0 0 8 5 】

その後、前記 E V O H ケーキを粉砕機 4 に入れて粉砕を実施したが、ケーキの硬さが不足してクラム (c r u m b) 状に粉砕されず、粉砕物がスラリー形状を示した。

【 0 0 8 6 】

前記スラリーを洗浄槽 6 に投入し、 2 5 の水 (蒸留水、電気伝導度 $4 \mu S / c m$) を前記 E V O H 粉砕物 1 0 0 重量部に対して 5 0 0 重量部添加した後、2 時間攪拌して水洗浄した後、遠心脱液機 7 に入れて脱液した。しかし、粉砕物 (スラリー) が洗浄水と一緒に溶解して抜ける現象が現れ、微細粒子形状を呈する E V O H がフィルタを通過して、得られたものの相当量が損失した。

20

【 0 0 8 7 】

このため、前記条件では本発明で目的とする効果が得られないことを確認した。

【 0 0 8 8 】

< 実験例 >

(1) E V O H 溶液の総固形分含有量 (T S C)

各実施例および比較例で製造した E V O H 溶液の総固形分含有量は、下記の方法で測定した。

【 0 0 8 9 】

アルミニウム皿に E V O H 溶液の一部 (W 1) を分け出して、 7 5 の真空オーブンで 2 4 時間乾燥した後、乾燥物の重量 (W 2) を測定し、下記式により T S C を導出した。

30

【 0 0 9 0 】

$T S C (\text{重量} \%) = \text{乾燥後のサンプルの重量} (W 2) / \text{乾燥前のサンプルの重量} (W 1) \times 1 0 0$

【 0 0 9 1 】

(2) E V O H 共重合体の残留ナトリウム含有量分析

E V O H 共重合体を 7 5 の真空オーブンで 2 4 時間乾燥した。乾燥した試料をマイクロウェーブ試料溶解装置 (M D S 、 M i c r o w a v e d i g e s t i o n) 用 v e s s e l に 0 . 2 g 分取した後、硝酸 3 m L および過酸化水素水 0 . 5 m L を入れて、M D S を作動させた (9 0 b a r 、 2 5 0 まで 3 0 分昇温後、1 5 分維持) 。反応が完了した後、内部標準溶液 (S c 1 , 0 0 0 p p m 水溶液) を 0 . 1 m L 添加し、試料の総体積が 1 0 m L となるように超純水を添加して、誘導結合プラズマ発光分析 (I C P - O E S) のための試料を製造した。

40

【 0 0 9 2 】

I C P - O E S 機器 (O p t i m a 8 3 0 0 D V) を安定化した後、前記試料を注入し、下記の条件下で分析を行った。

【 0 0 9 3 】

< I C P - O E S 分析条件 >

R F p o w e r : 1 3 0 0 W

50

Plasma Gas Flow: 15 L/min
 Auxiliary Gas Flow: 0.80 L/min
 Internal Standard: Sc
 Plasma Gas、Auxiliary Gas: Ar

【0094】

(3) 洗浄液の電気伝導度測定

電気伝導度測定器 (Thermo Scientific、EUTECH COND 6+) を $84 \mu\text{S}/\text{cm}$ の標準溶液で較正 (calibration) した後、常温 (25) での洗浄液の電気伝導度を測定した。下記表1および2に記載された電気伝導度は、測定対象の洗浄液を3回分取してそれぞれ電気伝導度を測定した後、これから導出した平均値である。

10

【0095】

【表1】

[表1]

実施例1				実施例2			
洗浄回数	洗浄時間	電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Na含有量 (ppm)	洗浄回数	洗浄時間	電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Na含有量 (ppm)
洗浄前	—	—	6750	洗浄前	—	—	6750
1回	0.5h	379.9	375	1回	0.5h	467.6	438
	1.0h	383.6	370		1.0h	459.2	432
	1.5h	383.4	372		1.5h	461.8	435
	2.0h(脱液後)	382.7	371		2.0h(脱液後)	463.7	433
2回	0.5h	359.5	30	2回	0.5h	354.8	83
	1.0h	360.8	32		1.0h	359.2	81
	1.5h	361.3	31		1.5h	362.9	85
	2.0h(脱液後)	355.6	30		2.0h(脱液後)	358.8	83
3回	0.5h	26.46	10	3回	0.5h	26.08	20
	1.0h	25.44	11		1.0h	24.18	19
	1.5h	23.93	9		1.5h	26.77	19
	2.0h(脱液後)	26.66	10		2.0h(脱液後)	26.32	18
4回	1.0h	5.27	9	4回	1.0h	12.02	10
	2.0h(脱液後)	6.04	10		2.0h(脱液後)	11.94	10
5回	1.0h	5.06	8	5回	1.0h	6.63	8
	2.0h(脱液後)	4.51	9		2.0h(脱液後)	6.73	9

20

30

40

【0096】

50

【表 2】

〔表 2〕

比較例1				比較例2			
洗浄回数	洗浄時間	電気伝導度 (μ S/cm)	Na含有量 (ppm)	洗浄回数	洗浄時間	電気伝導度 (μ S/cm)	Na含有量 (ppm)
洗浄前	—	—	6750	洗浄前	—	—	6750
1回	0.5h	218.3	1020	1回	0.5h	313.2	677
	1.0h	239.9	975		1.0h	307.5	643
	1.5h	267.2	955		1.5h	345.6	623
	2.0h(脱液後)	292.4	950		2.0h(脱液後)	323.3	622
2回	0.5h	365.7	390	2回	0.5h	413.2	199
	1.0h	369.3	375		1.0h	417.6	188
	1.5h	373.8	360		1.5h	428.1	174
	2.0h(脱液後)	388.1	357		2.0h(脱液後)	420.8	172
3回	0.5h	82.35	150	3回	0.5h	77.39	94
	1.0h	85.62	145		1.0h	79.52	93
	1.5h	92.43	135		1.5h	89.59	89
	2.0h(脱液後)	93.36	135		2.0h(脱液後)	85.48	89
4回	1.0h	14.92	40	4回	1.0h	11.95	35
	2.0h(脱液後)	14.87	42		2.0h(脱液後)	11.93	35
5回	1.0h	13.42	30	5回	1.0h	9.61	35
	2.0h(脱液後)	13.56	30		2.0h(脱液後)	9.45	36

【0097】

前記表1を参照すれば、実施例1および2の場合、1回の洗浄だけでもエチレン・ビニルアルコール共重合体中のナトリウム含有量が93.5%以上減少し、3回の洗浄後には洗浄液の電気伝導度が急激に低下し、極微量のナトリウムだけが残留することを確認できる。

【0098】

しかし、既存の製造方法による比較例1は、3回の洗浄後にも残留ナトリウム含有量が100ppmを超え、5回の洗浄後にも洗浄液の電気伝導度が10 μ S/cmを超えていて、実施例1および2に比べて洗浄効率が大きく低下することが確認された。

【0099】

また、EVOH溶液の固形分含有量が25重量%を超える比較例2の場合、比較例1に比べれば優れているものの、実施例1および2に比べて残留ナトリウムが十分に除去されず、電気伝導度の結果を通して、実施例1および2に比べて洗浄効率が低下することを確認できた。

【0100】

そして、各洗浄回数において洗浄時間別の電気伝導度および残留ナトリウム含有量を比較すれば、実施例1および2は、洗浄時間が0.5時間経過した時と2時間経過した時の

洗浄液の電気伝導度および共重合体のナトリウム含有量が誤差範囲内で類似していることが明らかになった。したがって、本発明によれば、洗浄時間を 0.5 時間に短縮しても前記と類似の洗浄効率が得られると期待できる。これに対し、比較例 1 は、洗浄時間が増加するほど、次第に共重合体のナトリウム含有量が減少する傾向を示すことから、十分な洗浄のためには各回毎の洗浄時間が 2 時間以上必要であると判断される。

【0101】

このため、本発明の製造方法によれば、1 回の洗浄でも大部分の不純物の除去が可能であり、洗浄回数が 3 回以上の場合、高純度のエチレン - ビニルアルコール共重合体を得ることができ、洗浄時間も大きく短縮できるので、既存の製造方法に比べて洗浄過程の効率を顕著に向上させることができることを、前記実験の結果から確認できる。

10

【符号の説明】

【0102】

- 1：回分式中和槽
- 2：凝縮器
- 3：エチレン - ビニルアルコール共重合体溶液冷却槽
- 4：粉碎機
- 5、7：遠心脱液機
- 6：洗浄槽
- 8：蒸留水タンク
- 9、10：洗浄液タンク

20

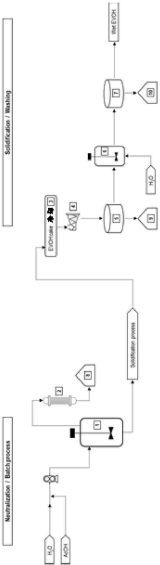
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヒョジン・ベ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ボンジュン・キム

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 藤井 明子

(56)参考文献 特開2005 - 089483 (JP, A)

国際公開第2013 / 005807 (WO, A1)

特開2014 - 051647 (JP, A)

国際公開第2015 / 115511 (WO, A1)

特開2002 - 012618 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 6 / 00 - 246 / 00、301 / 00