

公告本

申請日期	91.1.11
案 號	91100291
類 別	C08F8/12, 6/10

(以上各欄由本局填註)

546314

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	乙烯 - 乙烯醇共聚物樹脂之製法
	英 文	Method for producing ethylene-vinyl alcohol copolymer resin
二、發明 創作 人	姓 名	1.川原孝春(Takaharu Kawahara) 2.坪井俊雄((Toshio Tuboi) 3.大原行博(Yukihiro Ohara) 4.日笠正雄(Masao Hikasa) 5.河合宏(Hiroshi Kawai)
	國 籍	1.~ 5.皆日本國
	住、居 所	1.日本國岡山縣岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 號 株式会社クラレ内 (c/o Kuraray Co., Ltd., 1-2-1, Kaigan-dori, Okayama-City, Okayama-Pref., Japan) 2.~ 3.同 1. 4.日本國岡山縣倉敷市酒津 1621 番地 株式会社クラレ内 (c/o Kuraray Co., Ltd., 1621, Sakazu, Kurashiki-City, Okayama-Pref., Japan) 5.同 4.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	可樂麗股份有限公司(Kuraray Co., Ltd.) (株式会社クラレ)
	國 籍	日本
	住、居 所 (事務所)	日本國岡山縣倉敷市酒津 1621 番地 (1621, Sakazu, Kurashiki-City, Okayama-Pref., Japan)
	代 表 人 姓 名	和久井康明 (Yasuaki Wakui)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ，☒有 ☐無主張優先權

2001.01.09 特願 2001-011051

19

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

【發明之詳細說明】

【發明所屬技領域】

本發明係關於一種乙烯-乙烯醇共聚物（以下稱為「EVOH」）樹脂之製造方法，以及由該製造方法所得 EVOH 樹脂的切割丸粒之製造方法。更詳細地來說，本發明係關於一種製造 EVOH 樹脂之方法，其係具有將含有醇之 EVOH 溶液導入裝置中，在裝置內使之與水接觸、一起導出醇和水、並從前述裝置導出該 EVOH 含水組成物的步驟。又，本發明係關於一種 EVOH 樹脂之製造方法，其係具有藉由將上述步驟所得到的 EVOH 含水組成物供給到擠壓機，使熔融混練後由擠壓機吐出之步驟。此外，本發明亦關於一種藉由該製造方法所得到的 EVOH 樹脂的切割丸粒之製造方法。

【習用技術】

EVOH 係為一種具有優良的氧遮斷性、保香性、耐油性、非帶電性、機械強度的高分子材料，而被廣泛地用於成形容器等。關於 EVOH 之製造方法，一般來說，係有將乙烯與乙酸乙烯酯等脂肪酸乙烯基酯類予以共聚合而得到的乙烯-乙烯醇共聚物，在皂化觸媒存在之下，於含醇之有機溶媒中予以皂化的方法。

處理經皂化所得到的 EVOH 之醇溶液的方法，如在特公照 47-38634 號公報中，其主要是記載一種 EVOH 丸粒之製造方法，其係為了因應濃縮 EVOH 之甲醇溶液需要，乃

五、發明說明（2）

添加不會使 EVOH 析出程度量的水，而製造出含有 15~45 重量 % 之 EVOH 的 EVOH 之甲醇/水混合溶液；擠壓 50℃ 以下之水或比前述甲醇濃度低的甲醇/水混合溶液，切割所析出的絲狀物而製造 EVOH 丸粒；此時，凝固浴之甲醇/水混合溶液較宜是含有 10~50 重量 % 之甲醇。此種做法所得到的丸粒係為多孔質的，可容易以水除去皂化觸媒殘渣，並容易地藉由之後的洗淨乾燥步驟來採集。

在經皂化後的 EVOH 中添加水之方法，例如在特開平 11-90927 號公報之實施例 1 中，係記載著一種得到甲醇/水均一溶液之方法，其係於 100~110℃、壓力為 3 公斤/平方公分 G 之共沸條件下，將含水率為 62.5 重量 % 之甲醇溶液，供給到樹脂濃度為 30 重量 % 之 EVOH 的甲醇溶液中，直到樹脂濃度變為 40 重量 % 為止，餾去甲醇而得到完全透明的甲醇/水均一溶液之方法。

然而，當藉由在凝固浴中將含在前述那樣大量的甲醇中之 EVOH 溶液予以析出以製造 EVOH 丸粒時，析出作業期間該甲醇會揮散出來。又由於甲醇之揮散，必然會損及作業環境下作業員之健康，同時也會對周邊環境有不良的影響，為此尋求改善之道。

又，當採用上述方法來製造 EVOH 之中乙烯含量不足 20 莫耳 % 的 EVOH、或皂化度不滿 95 % 之 EVOH 的情況下，因為在凝固液中之凝固速度變慢了而難以析出集束，於是發生錯切、或混入微粉，因而難以安定地生產。又，當乙

五、發明說明（3）

烯含量在 20 莫耳 % 以上的 EVOH、而且皂化度高於 95 % 之 EVOH，為使生效率提昇而提高速度、或增加噴嘴數目來進行集束之析出的情況下，會發生凝固不充分、或者難以操控而錯切，因而難以安定地生產。

更且，由於以習用之方法所得到的丸粒，係含有醇及皂化觸媒殘渣之鹼金屬鹽，因而必須要有除去之洗淨步驟。雖然為使洗淨速度增加而提高洗淨液之溫度，但是為了使溫度幾乎不增加、以及在丸粒中不含有醇，則會有丸粒彼此間熔融黏著、充分洗淨速度無法增加等問題。

一方面，雖然 EVOH 丸粒各種成形品之成形方法形形色色，但大多是按照擠壓成形或射出成形，使用一般之擠壓機而熔融成形。此時，乃將原料之 EVOH 樹脂丸粒投入擠壓機之錐斗等中，而開始成形加工。然而，通常在 EVOH 樹脂成形加工時，因為熔融溫度不得不在 200℃ 以上，不含添加劑之 EVOH 於熔融成形時易於劣化，乃在製品上產生魚眼或顆粒而成為品質低下之原因。

為了解決此等問題，已知有在 EVOH 中添加酸性物質及/或金屬鹽等微量成分之方法；其中的一個例子是：為使具有如上述所示之長效性、以及防止以結垢・顆粒為代表之外觀不良情形，而使之含有以金屬換算計為 0.0005~0.05 重量 % 之周期表第 2 族之金屬鹽、0.002~0.2 重量 % 之 pK_a 為 3.5 以上而沸點為 180℃ 以上之酸、以及 0.01~0.2 重量 % 之 pK_a 為 3.5 以上而沸點為 120℃ 以下之酸；並且揭示一種

五、發明說明（4）

具有特定流動性之 EVOH 組成物(特開昭 614-66262 號公報)。

添加如上所示那樣的微量成分以得到 EVOH 丸粒之方法，已知係在(1)噴散微量成分之水溶液至 EVOH 丸粒上，以亨舍爾混合機混合後乾燥之方法(特開昭 55-12108 號公報)；(2) 利用超混合機使粉末狀之微量成分與 EVOH 丸粒混合之乾式摻混方法(特開昭 57-34148 號公報)；(3) 使 EVOH 丸粒浸漬在含有微量成分之水溶液，脫液後乾燥之方法(特開昭 64-66262 號公報)；(4)將 EVOH 丸粒之含水率調整為 20~80 重量%之後，再使與含有自硼化合物、醋酸鹽、及磷酸化合物中所選出的至少 1 種化合物之水溶液接觸之方法(WO 99/05213 號公報)等等。

然而，前述(1)或(2)之添加方法，由於在 EVOH 丸粒中之微量成分之均一性將會不夠充分、控制添加量也困難，因而難以製得品質安定的製品。一方面，前述(3)或(4)之方法，係藉由溶液濃度之調節，乃可容易地控制在 EVOH 丸粒中所含有的微量成分之量，因而較完美。

又，當乙烯含量不滿 20 莫耳%之 EVOH、或皂化度不足 95%之 EVOH，係難以如前述那樣安定地生產，在此情況下所得到的為一種碎片狀物。當乙烯含量高於 20 莫耳%之 EVOH、而且皂化度在 95%以上之 EVOH，為了提高生產率而加快速地、或增加噴嘴數目來進行集束之析出的情況下，所得到的 EVOH 亦為一種碎片狀物。然而，以前述(3)

五、發明說明（5）

或(4)之方法來處理碎片狀 EVOH 時，係難以將微量成分均質地混合，因而無法得到品質安定的製品。

更且，依照製造程序的觀點來看，在習用之將 EVOH 丸粒浸漬在含有酸性物質及/或金屬鹽之處理液的情況下，爲了進行前述丸粒之浸漬處理，則視情況需要處理浴、或者處理塔。又，在此所用的處理浴或處理塔之處理液，在 EVOH 處理後，由於酸性物質及/或金屬鹽被消耗掉而將之捨去，或者回收再使用的情況下，則有必要再加適當量之酸性物質及/或金屬鹽。然而，將使用後的處理液原地廢棄時，依照較宜是不影響環境的觀點來看，則排水處理設備是有必要的。一方面，在將處理液予以回收再使用的情況下，爲了供應安定品質之製品，則酸性物質及/或金屬鹽之再添加設備，以及將處理液中以寡聚物爲代表的不純物予以除去之設備將變得有必要。意即，習用的方法是必需要有大的處理設備、以及長的處理時間，因而會有成本變高的問題。

熔融擠壓在含水狀態之 EVOH 的方法，係有以特定的能量而熔融擠壓成形之方法(特開平 11-58500 號公報)、藉由控制特定的滾軸溫度之熔融擠壓成形之方法(特開平 11-58501 號公報)等提案。但是，此等文獻中並沒有記載對熔融擠壓調節水分含量的事情。

【發明欲解決之課題】

也就是說，本發明之目的係在於：提供一種不會使作

五、發明說明 (6)

業環境、週邊環境惡化，並可以有效地除去醇類之 EVOH 之製造方法。又，提供一種可以從該 EVOH 樹脂而安定地生產、加速洗淨速度之 EVOH 樹脂丸粒之製造方法。如此所得到的 EVOH 樹脂丸粒係具有良好的擠壓安定性、熱安定性(長效性)。

【解決課題之手段】

本發明人等乃反復地銳意地檢討結果，乃發現解決上述發明課題之方法，即提供一種 EVOH 樹脂之製造方法，其係包括將含有醇之 EVOH 溶液導入裝置中，使其在該裝置內與水接觸，並一起導出前述之醇和水、以及從前述裝置中導出 EVOH 含水組成物之步驟。

意即，本發明之乙烯-乙醇共聚物樹脂之製造方法，其係一種包括將含有沸點在 100℃ 以下，相對於 100 重量分之 EVOH 計為 50 重量分以上之醇的 EVOH 溶液導入裝置中，使其在前述之裝置內與水接觸，並一起導出前述醇和水；從前述裝置中導出含有相對於 100 重量分之乙烯-乙醇共聚物計為 0~10 重量分之前述醇類、10~1000 重量分之水的含水組成物之步驟(步驟 1)。

在前述製造方法中，較宜是使用乙烯含量係為 3~70 莫耳%，而皂化度為 80 莫耳%以上之 EVOH。

在前述製造方法之步驟 1 中，較宜是將前述之 EVOH 溶液導入容器內，使與水蒸氣在容器中接觸、一起導出前述之醇與水蒸氣，從前述容器導出乙烯-乙醇共聚物含水

五、發明說明（7）

組成物。此時，較宜是將 EVOH 溶液連續地導入塔型容器內，並使之與水蒸氣在容器中接觸。特佳的具體實施例，舉例來說，係將溶液係從塔上部導入，從塔下部導入該水蒸氣，使前述之 EVOH 溶液與水蒸氣對向流接觸、從塔下部導出 EVOH 含水組成物，從塔上部一起導出醇與水蒸氣出。

又，較佳之乙烯-乙醇共聚物樹脂之製造方法的具體實施例，係為具有將在前述步驟 1 之裝置中導出的該乙烯-乙醇共聚物樹脂含水組成物供給到擠壓機，使熔融混練後由擠壓機吐出該共聚物之步驟(步驟 2)。此時，在步驟 2 中，前述擠壓機內之樹脂熔融溫度較宜是 70~170℃。又，從前述擠壓機吐出後不久之樹脂含水率較宜是 5~40 重量%。更且，在步驟 2 中，較宜是藉由供給不足量的水到前述擠壓機，或者從擠壓機除去過剩的水，來調整擠壓機內樹脂之含水率。再者，在步驟 2 中，較宜是摻混自碳酸、硼化合物、磷酸化合物、鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽中所選出的至少 1 種添加劑，並於前述擠壓機內熔融混練之。此時，較宜是摻混有前述添加劑之水溶液。又，在步驟 2 中，較宜是將洗淨液注入到前述擠壓機，從前述洗淨液注入區之下游中至少 1 個處所，排出洗淨液而除去皂化觸媒殘渣。

本發明製造方法之較適當的具體實施例，舉例來說，係一種將自該步驟 1 之前述裝置所導出的 EVOH 含水組成

五、發明說明（8）

物予以切割所得到之丸粒，供給到前述步驟 2 之擠壓機中之方法。此時，較宜是將前述切割所得到的丸粒浸漬在洗淨液內，以除去皂化觸媒殘渣，再供給到前述步驟 2 之擠壓機。更且，此時，特佳是在塔型容器內連續地洗淨。再者，較宜是將前述切割所得到的丸粒，浸漬在含有自碳酸、硼化合物、磷酸化合物、鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽中所選出的至少 1 種添加劑之水溶液內，添加前述添加劑到丸粒，再供給到前述步驟 2 之擠壓機。

此外，本發明製造方法之其他較佳的具體實施例，舉例來說，係將不經切割之從前述步驟 1 之裝置所導出的熔融狀態之該 EVOH 含水組成物，供給到前述步驟 2 之擠壓機。此時，較宜是將不經切割之前述 EVOH 含水組成物供給到前述步驟 2 之擠壓機之後，將洗淨液注入到擠壓機，從前述洗淨液注入區之下游中至少 1 個處所，排出洗淨液而除去皂化觸媒殘渣。

本發明亦包括一種將依照上述任何一項方法所得到的 EVOH 樹脂，從前述步驟 1 之裝置導出後、或從前述步驟 2 之擠壓機吐出後再予以切割。此時，在切割之後，再將之乾燥到水分比例為 1 重量%以下為止。

【發明實施之態樣】

本發明係關於一種 EVOH 樹脂之製造方法，其係包括將含有沸醇的 EVOH 溶液導入裝置中，使其在前述之裝置內與水接觸，並一起導出前述醇和水；從前述裝置中導出

五、發明說明（9）

EVOH 含水組成物之步驟(步驟 1)。又，本發明係關於一種 EVOH 樹脂之製造方法，其係包括將在前述步驟 1 之裝置中導出的 EVOH 含水組成物供給到擠壓機，使熔融混練後由擠壓機吐出該共聚物之步驟(步驟 2)。因而，EVOH 樹脂係代表對聚合・皂化所得到的 EVOH 施行洗淨、調整含水率、添加添加劑等各種處理，而得到最終的 EVOH 樹脂組成物。又，從本發明步驟 1 之裝置所導出的 EVOH 樹脂組成物、在步驟 2 中擠壓機內之 EVOH 樹脂組成物、以及擠壓機吐出後不久的 EVOH 樹脂組成物也稱為 EVOH 樹脂。從而，EVOH 樹脂係成有水、各種添加劑、不純物等等。

在本發明中所用的 EVOH，通常是將乙烯-乙烯醇共聚物予以皂化而得到的。乙烯之含量通常是 3~70 莫耳%，依照為使得得到氣體阻障性、及熔融成形性均優良的成形物之觀點來看，較宜是在 10~60 莫耳%，更宜是在 20~55 莫耳%，最宜是 25~55 莫耳%。更且，乙烯酯成分之皂化度通常是在 80 莫耳%以上，依照為使得得到氣體阻障性、及熔融成形性均優良的成形物之觀點來看，較宜是在 95 莫耳%以上，特宜是在 99 莫耳%以上。

一方面，乙烯含量在 3~20 莫耳%之 EVOH，係能賦予水溶性而適合於做為 EVOH 使用，此種 EVOH 水溶液之氣體阻障性、被覆膜成形性均優良，因而可用做為優良的被覆材料。

又，皂化度在 80~95 莫耳%之 EVOH，係可使用在為改

五、發明說明（10）

善成形加工性之場合。雖然也可以單獨使用此種 EVOH，但較佳的具體實施例係與皂化度超過 99 莫耳 % 之 EVOH 摻混著使用。

但是，依照製造程序之觀點來看，上述乙烯含量為 3~20 莫耳 % 之 EVOH、以及皂化度在 80~95 莫耳 % 之 EVOH，在任何一種 EVOH 之甲醇溶液的凝固溶中，係會有擠壓析出集束狀之困難。對於此種 EVOH 將可能變得容易凝固，依照為使安定地生產之觀點來看，本發明之意義乃相對地大了。

當 EVOH 之乙烯含量係不滿 3 莫耳 % 時，一般而言，熔融成形性將會惡化，耐水性、耐熱水性、高溼度下之氣體阻障性也會變差。一方面，在超過 70 莫耳 % 之場合下，大多是會有阻障性或印刷適性等不足之情形。又，皂化度不滿 80 莫耳 % 時，氣障性、耐著性、耐溼性不足的情況也會變多。

以下，具體地來說明 EVOH 之製造方法。乙烯-乙烯醇之共聚合方法，可以是溶液聚合、懸濁聚合、乳化聚合、整批聚合中之任何一種。又，連續式、批式中之任何一種均可以。以下所示係為在批式之溶液聚合例子之一中的聚合條件。

溶媒使用沸點在 100℃ 以下之醇類。根據乙烯-乙烯醇共聚物及 EVOH 之溶解性特點、成收集性之特點而採用醇。該沸點在 100℃ 以下之必需性，係因為在以水置換醇

五、發明說明 (11)

之時，比水沸點低的醇方可有效率地被置換。較宜的沸點是在 80℃ 以下，更宜是在 70℃ 以下。

沸點在 100℃ 以下之醇類，舉例來說，係有甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、t-丁醇等；以甲醇特別適宜。

觸媒，係可以使用 2,2-偶氮雙異丁腈、2,2-偶氮雙-(2,4-二甲基丁腈)、2,2-偶氮雙-(4-甲氧基-2,4-二甲基丁腈)、2,2-偶氮雙-(2-環丙基丙腈)等之偶氮腈系起始劑；以及異丁基過氧化物、異丙苯基過氧新癸亞酮化物、二異丙基過氧新癸亞酮化物、二-n-丙基過氧新癸亞酮化物、t-丁基過氧新癸亞酮化物、月桂基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、t-丁基氫過氧化物等之有機過氧化物系起始劑。

乙烯酯，雖然可以使用醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、三甲基乙烯酯等脂肪酸乙烯酯，但以醋酸乙烯酯較適宜。又，可以使用含有 0.0002~0.2 莫耳 % 之乙烯矽烷系化合物來做為 EVOH 之共聚合成分。其中，可做為乙烯矽烷系化合物者，舉例來說，例如是乙烯三甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷、乙烯三(β -甲氧-乙氧基)矽烷、 γ -甲丙烯氧基丙基甲氧矽烷等。但在彼等之中，較宜是使用乙烯三甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷。

聚合條件係如下所述：

- (1)溫度：20~90℃，較宜是 40℃~70℃。
- (2)時間：2~15 小時，較宜是大約為 3~11 小時。
- (3)聚合率：相對於所投入的乙烯酯計為 10~90%，較宜是

五、發明說明 (12)

30~80%。

(4)聚合後在溶液中之樹脂分：5~85%，較宜是20~70%。

(5)在共聚物中之乙烯含量：3~70 莫耳%較宜是10~60 莫耳%，更宜是20~55 莫耳%，最適宜是25~55 莫耳%。

再者，除了乙烯和乙烯酯以外之可一起共聚合之單體，舉例來說，係有丙烯、異丁烯、 α -新烯、 α -癸烯等之 α -烯烴；丙烯酸、甲丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、衣康酸等之不飽和酸、其無常物、鹽、單或二烷酯；丙烯腈、甲丙烯腈等腈類；丙烯醯胺、甲丙烯醯胺、等胺類；伸乙基磺酸、芳基磺酸、甲芳基磺酸等烯基磺酸或其鹽；也可以和少量之烷基酯類、乙烯基酮、N-乙烯吡咯酮、氯化乙烯、氯化亞乙烯等共存地聚合。

在聚合預定之時間、達到預定之聚合率之後，視情況需要可添加聚合防止劑，在蒸發除去未反應之乙烯氣體之後，取出未反應之乙烯酯。取出未反應的乙烯酯之方法，例如可採用將從填充有拉西環的塔之上部除去乙烯之聚合溶液，以一定速度連續地供給，從塔下部吹入有機溶劑(較宜是沸點在100℃以下之乙醇，最適當的是甲醇)之蒸氣，從塔頂部餾出該有機與未反應乙烯酯之混合蒸氣，從塔底部除去未反應的乙烯酯之取出共聚物溶液之方法。

在未反應乙烯酯之前述共聚物溶液中添加鹼性觸媒，以使該共聚物中之乙烯酯成分予以皂化。皂化方法可以是連續式、批式中之任何一種。可以使用氫氧化鈉、氫氧化

五、發明說明（13）

鉀、鹼金屬醇鹽來當做鹼性觸媒。例如，批式場合之皂化條件係如下所述：

(1)在溶液中之乙烯-乙醇共聚物之濃度：10~50%。

(2)反應溫度：30~65℃。

(3)觸媒使用量：0.02~1.0 當量(乙烯酯成分當量)。

(4)時間：1~6 小時。

如此所得到的 EVOH 溶液，相對於 100 重量分之 EVOH 計，通常是含有 50 重量分以上之沸點為 100℃ 以下之醇。較合適的醇含量係為 70 重量分以上，更宜是在 80 重量分以上。又，較合適的醇含量係為 1000 重量分以下，更宜是在 500 重量分以下。使 EVOH 含量在此範圍內，則可確保 EVOH 溶液之流動性，而可以製造效率良好之樹脂。較適當的醇是甲醇。

又，上述皂化後之 EVOH 溶液若是僅有醇溶液，視情況需要而添加水等以外之溶媒所成的混合溶媒之溶液也沒有關係。加水的方法，舉例來說，係可以前述之先前技術所記載的方法來進行。

本發明之步驟 1，例如在上述中所得到的那樣，其係包括將含有沸點在 100℃ 以下、相對 100 重量分之 EVOH 計為 50 重量分以上之醇的 EVOH 溶液導入裝置中，使其在前述之裝置內與水接觸，並一起導出前述醇和水；係從前述裝置中導出含有相對於 100 重量分之 EVOH 計為 0~10 重量分之前述醇類、10~1000 重量分之水的含水組成物。

五、發明說明（14）

上述之裝置並沒有特別地限定由那種物質所形成，也可以在容器中與水接觸，在如擠壓機那樣的混練裝置中與水接觸也可以。爲了大量處理較宜是在容器中與水接觸，特佳是與水蒸氣接觸。

也就是說，在本發明步驟 1 中之較佳的具體實施例，其係包括將含有沸點在 100°C 以下、相對 100 重量分之 EVOH 計爲 50 重量分以上之醇的 EVOH 溶液導入裝置中，使其在前述之裝置內與水接觸，並一起導出前述醇和水；係從前述裝置中導出含有相對於 100 重量分之 EVOH 計爲 0~10 重量分之前述醇類、10~1000 重量分之水的含水組成物之步驟。

使經導入容器中之 EVOH 溶液與在容器內之水蒸氣接觸的方法，並沒有特別地限定，可以是連續式、批式中之任何一種。又，容器之形態雖然並沒有特別地限定，但較宜是：在連續式場合下之塔型容器、在批式場合之槽型容器中之任何一種。若考慮生產效率時，在工業上較宜是連續式之方法。可做爲塔型容器者，例如是多孔板塔、泡鐘塔等之棚段塔、經投入環型填料等之填充塔。

經導入容器內之 EVOH 溶液和水蒸氣，依得醇去除效率之觀點來看，較宜是以對向流接觸。較適當具體實施例，舉例來說，例如在塔型容器中，將 EVOH 溶液從塔上部導入，從塔下部導入水蒸氣，使前述溶液與水蒸氣對向流接觸、從塔下部導出 EVOH 含水組成物，從塔上部一起

五、發明說明（15）

導出醇與水蒸氣出。從塔上部所導出的醇蒸氣與水蒸氣係以凝縮器予以凝縮，來回收醇水溶液，必要時視情況予以精製再使用。

由於水蒸氣之導入量變少時，醇之去除效率會變壞，相反的過多時，對成本面來說係不利的，因而相對於EVOH溶液之導入量計，以重量比表示時宜是0.3~30倍，較宜是0.5~10倍，更宜是0.7~5倍。與EVOH溶液接觸之水蒸氣，相對於100重量分之水蒸氣計，雖然含有10重量分以下之醇也沒有關係，但是為使比較有效率的去除醇，則在水蒸氣中較宜是不含有醇。

容器內之溫度較宜是100~150℃。當容器內之溫度不滿100℃的情形下，EVOH含水組成物之流動性會變得不足夠，在容器內不僅皂化，而且會引起阻塞。比較適當的是在110℃以上，更宜是在120℃以上。一方面，當容器內之溫度超過150℃的情況下，EVOH將會劣化，因而較宜是在140℃以下。

又，容器內之壓力，由於太低時醇之去除效率會惡化，又，太高時容器內EVOH溶液之溫度會上昇，使得EVOH容易產生熱劣化，因而宜是1~6公斤/平方公分，較宜是1.5~5公斤/平方公分，更宜是2~4公斤/平方公分。

在此種場合下，使EVOH溶液與在容器內之水蒸氣直接接觸，雖然可慢慢地減少醇之含量，但是在其間之EVOH會膨脹成碎片狀，因而無法原封不動地保持流動性

五、發明說明（16）

地，不被皂化而可能從容器被導出。

EVOH 係在常壓下，例如 60~70℃ 左右之溫度下，溶解在甲醇/水混合溶媒中，該溶媒僅是水水的情況，在常壓下則不能溶解。因而，例如當存在有溫度為 100℃ 以上之加壓水蒸氣下，可發現當 EVOH 實質上僅含有水之狀態，也可以保持流動性。結果，使用例如以塔型容器等來連續處理時，也變得容易了。

從裝置導出 EVOH 含水組成物，當相對於 100 重量分之 EVOH 計，係含有 0~10 重量分前述之醇、10~1000 重量分之水時，可呈流動狀態而從容器中被導出。EVOH 含水組成物中醇之含量，宜是 0~5 重量%，較宜是 0~1 重量分，更宜是 0~0.1 重量分。藉由醇含量之最少化，可以防止析出等之後的步驟中甲醇之揮散，因而可以保全作業環境及周邊環境。又，在洗淨皂化觸媒殘渣等之時，為了會使洗淨液之溫度上昇但不使得丸粒相互地膠著，因洗淨溫度可以上昇之故，結果使得洗淨速度之增加變為可能。

又，EVOH 含水組成物中之水分含量係為 10~1000 重量分。當水分含量不滿 10 重量分時，在容內之流動性會不足夠。因而，較宜是在 30 重量分以上，更宜是在 50 重量分以上。一方面，當水分含量超過 1000 重量分時，會成為難以安定地析出集束狀之情況；又，熔融狀態之切割情況下、亦且切割後之丸粒會相互地熔著，因而產生形狀不均勻之問題。故，較宜是 500 重量分以下，更宜是 200 重量

五、發明說明（17）

分以下。

如此所得到的 EVOH 含水組成物，通常是含有以金屬換算計為 0.1~5 重量 % 之鹼金屬鹽、其他的副生鹽類、其他的不純物等。

本發明之較佳的具體實施例，係表示一種 EVOH 樹脂之製造方法，其係具有將在前述步驟 1 之裝置中導出的該 EVOH 含水組成物供給到擠壓機，使熔融混練後由擠壓機吐出該共聚物之步驟（步驟 2）。因此，並沒有特別地限定於將在前述步驟 1 之裝置中導出的該 EVOH 含水組成物供給到擠壓機之方法。也可以是將從步驟 1 之裝置中導出的該 EVOH 含水組成物切割成丸粒狀，然後供給到步驟 2 之擠壓機，不切斷地而以原來之熔融狀態供給也可以。

首先，說明將從步驟 1 之裝置中導出的該 EVOH 含水組成物切割成丸粒狀，然後供給到步驟 2 之擠壓機的具體實施例。將從步驟 1 之裝置中導出的該 EVOH 含水組成物予以切割，係可以製造出丸粒。切割之方法並沒有特別地限定，舉例來說，例如是一種將在凝固浴中之熔融狀態的 EVOH 含水組成物擠押成集束狀，使凝固之後再切割之方法；或者一種在熔融狀態直接切割之方法。

在擠押成集束狀、使凝固之後再切割之情況下，從容器導出 EVOH 含水組成物係由噴嘴而擠押到凝固液中，做成所期望直徑之集束。此時，若 EVOH 含水組成物之含水率過高時，則難以連續地得到集束。從而，EVOH 中之水

五、發明說明（18）

分利用，較宜是捏合機使減少後，從噴嘴擠擠壓、使凝固成集束狀。在此，所謂的捏合機是指由設有液體排出口之滾軸、及裝配螺旋所構成之物而言。

上述之凝固液係使用水，但含有少量的醇也沒有關係。擠押到 EVOH 之甲醇溶液、或甲醇/水之混合溶液之凝固液中之習用方法，爲了防止所吐出之集束在析出之前即浮在凝固液中，因而有必要在凝固液中摻混甲醇以減少凝固液之比重，但是在本發明可使用不含有爲加速凝固速度之醇的水之凝固液，並具有保全作業環境及周邊環境之優良特點。

凝固液之溫度較宜是 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，擠壓時爲熔融狀態之 EVOH 含水組成物的溫度較宜是 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。藉由此溫度差，可以使 EVOH 含水組成物在短時間內凝固。凝固液之溫度較適當者爲 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。又，熔融狀態之 EVOH 含水組成物的溫度，較宜是 $110\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。經凝固之集束，可利用切割機將之切割成丸粒。較適用的切割機係爲集束切割機。

又，當將上述 EVOH 含水組成物於熔融狀態直接切割之情況下，將從容器導出之 EVOH 含水組成物予以切割之方法，舉例來說，較適當者有熱切割方式、或水中切割方式。依照丸粒之收集容易性觀點來看，噴嘴之口徑較宜是 $2\sim 5$ 毫米 Φ (Φ 爲直徑，下同)。第 1 圖所示爲使用熱切割方式的例子之一。1 爲 EVOH 含水組成物之供給口，2 爲模具，3 爲回轉刀刃，4 爲回轉軸，5 爲切割機箱，6 爲冷卻

五、發明說明（19）

水供給口，7 為冷卻水，8 為水膜，9 為丸粒排出口，10 為冷卻水及丸粒。

當 EVOH 含水組成物中之水分多的時候，係從 EVOH 含水組成物分離出水分，為使此種分離水係從噴嘴排出，則將會使得難以安定地切割。從而，在同樣的切割丸粒之情況下，較宜是利用捏合機將 EVOH 中之水分減少後，從噴嘴吐出再予以切割。

如此所得到的丸粒，通常會含有具皂化觸媒殘渣之鹼金屬鹽，當其含量係為多量的情形下，因為會產生著色等品質問題，較宜是予以洗淨除去。洗淨方法並沒有特別地限定，舉例來說，例如是將之浸漬在水或醋酸等酸之水溶液中予以洗淨之方法。

洗淨溫度通常是採用 0~95℃ 之範圍。依照洗淨效率增加之觀點來看，以洗淨溫度高的方法較佳，但為不使發生丸粒彼此間之熔著較宜是溫度不會過高。洗淨溫度之下限值較宜是在 20℃ 以上，更宜是在 30℃ 以上，最宜是在 40℃ 以上。習用之方法，洗淨溫度大約是 25~30℃，因而可以使用較高的洗淨溫度係為本發明特徵之一。又，洗淨溫度之上限值較宜是在 80℃ 以下，更宜是在 70℃ 以下。丸粒中鹼金屬鹽之含量，依照洗淨而定，以金屬換算計較宜是 0.05 重量%以下，更宜是在 0.03 重量%以下。

另外，不進行此種洗淨時，也可以在另一種步驟 2 之擠壓機中來進行洗淨作業。又，進行此種洗淨時，進一

五、發明說明（20）

步在另一種步驟 2 之擠壓機中來進行洗淨作業也可以。在步驟 2 中進行洗淨作業之方法，係如以下所述。

爲使提昇丸粒之熱安定等品質，較宜是添加自碳酸、硼化合物、磷酸化合物、鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽所組成群類中選出的至少 1 種添加劑，並於前述擠壓機內熔融混練之。添加此等成分之方法並沒有特別地限定，係可採用公知的方法，舉例來說，例如是將丸粒浸漬在含有前述添加劑之水溶液中，使吸附之方法。

可當做碳酸者，舉例來說，例如是草酸、琥珀酸、苯甲酸、檸檬酸、醋酸、丙酸、乳酸等。依照成本、得手容易等方面來看，在彼等之中，較宜是醋酸及丙酸。本發明乾燥後之 EVOH 樹脂丸粒中碳酸之含量，由於太少時在熔融成形時會發生著色，又太多時層間黏著性會不夠充分，所以較宜是 10~5000 ppm。碳酸含量之下限值較宜是在 30 ppm 以上，更宜是在 50 ppm 以上。又，碳酸含量之上限值較宜是在 1000 ppm 以下，更宜是在 500 ppm 以下。

可做爲硼化合物者，並沒有特別地限定爲那種物質，舉例來說，係如硼酸類、硼酸酯類、硼酸鹽、氫氧化硼類等。具體而言，可當做硼酸類者，舉例來說，係有正硼酸、甲硼酸、四硼酸等。可做爲硼酸酯係有硼酸三酯、硼酸三甲酯等。可做爲硼酸鹽者係爲上述各種硼酸類之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、硼砂等。在彼等之中，較宜是正硼酸鹽（以下，簡單記爲硼酸）。本發明乾燥後之 EVOH 樹脂丸

五、發明說明（21）

粒中之硼化合物含量，太少時將不具改善熱安定性效果，又太多時皂化成形性會變得不佳，以硼換算計較宜是 10~2000 ppm，更宜是 50~1000 ppm。

可當做磷酸者，舉例來說，例如是磷酸、亞磷酸等之各種酸、及其鹽等。磷酸鹽較宜是含有由第一磷酸鹽、第二磷酸鹽、第三磷酸鹽中任何一種所形成者，其中之陽離子種類並沒有特別地限定，但較宜是鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽。其中，較宜是添加磷酸二氫鈉、磷酸二氫鉀、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀。本發明乾燥後之 EVOH 樹脂丸粒中磷酸化合物之含量，以磷酸根換算計，較宜是 1~1000 ppm。在此種範圍內添加時，係可以抑制成微物之著色、及結垢・顆粒之發生。當磷酸化合物之含量係不滿 1 ppm 之情況下，則熔融成形時之著色將會變強。又當磷酸化合物之含量係超過 1 000 ppm 之情況下，則將會容易發生結垢・顆粒。

可做為鹼金屬鹽者，舉例來說，例如是一價金屬之脂肪族碳酸鹽、芳香族碳酸鹽、磷酸鹽、金屬錯合物等。舉例來說，例如較適當者為醋酸鈉、醋酸鉀、磷酸鈉、磷酸鋰、硬脂酸鈉、伸乙基二磷酸鈉。本發明乾燥後之 EVOH 樹脂丸粒中鹼金屬鹽之含量，以鹼金屬元素換算計，宜是 5~5000 ppm，較宜是 20~1000 ppm，更宜是 30~750 ppm。

可做為鹼土金屬鹽者，並沒有特別地限定為何種物質，舉例來說，例如是鎂鹽、鈣鹽、鋇鹽、鉍鹽等。鹼土

五、發明說明（22）

金屬鹽之陰離子種類雖然並沒有特別地限定，但是較適當者為醋酸鹽、或磷酸鹽。本發明乾燥後之 EVOH 樹脂丸粒中鹼土金屬鹽之含量，以金屬換算計，較宜是 10~1000 ppm，更宜是 20~500 ppm。當鹼土金屬鹽之含量係不滿 10 ppm 之情況下，則對長效性之改善效果會變得不夠充分。又當磷酸化合物之含量係超過 1000 ppm 之情況下，則熔融成形時之著色將會變強。

再者，不進行此種添加前述添加劑之作業時，也可以在另一種步驟 2 之擠壓機中來進行添加作業。又，進行此種添加時，進一步在另一種步驟 2 之擠壓機中來進行添加作業也可以。在步驟 2 中進行添加作業之方法，係如以下所述。

洗淨前述 EVOH 含水組成物之方法，以及在 EVOH 含水組成物丸粒中添加前述添加劑之方法，並沒有特別地限定，但可以使用批式處理容器、或連續式處理容器中之任何一種。依照生產性的觀點來看，在彼等之中，理想上使用一種在塔型容器內連續地供給丸粒之處理方法。又，此時，洗淨作業和添加劑之添加作業，也可以在同樣的處理塔中進行，以別的處理塔來進行也可以。

此種做法，視情況需要透過洗淨作業及/或添加劑之添加作業所得到的 EVOH 含水組成物丸粒，就地供給到乾燥步驟中，係可以做出水分率在 1 重量%以下之乾燥丸粒，也可以原來的含水狀態投入到步驟 2 之擠壓機。

五、發明說明（23）

又，也可以是不被切割成如上述那樣，從步驟 1 所導出之 EVOH 含水組成物，以原來的熔融狀態供給到步驟 2 之擠壓機上。在此情況下，較宜是以在步驟中來進行上述之洗淨作業及添加成分之作業。更且，EVOH 之丸粒以不定形狀之凝固柱狀析出物等，而供給到步驟 2 之擠壓機也可以。

本發明之步驟 2，係將透過步驟 1 所得到的 EVOH 含水組成物供給到擠壓機，使熔融混練後由擠壓機吐出該共聚物之步驟。以下，說明步驟 2。擠壓機較宜是雙軸擠壓機，其中更宜是螺旋之回轉方向係為同一方向的雙軸擠壓機。L/D 較宜是 15。滾軸較宜是閉鎖滾軸。螺旋較宜是片段型者。

投入步驟 2 擠壓機內之前的 EVOH 含水組成物之水分率，宜是在 10 重量%以上，較宜是 30 重量%以上，更宜是 50 重量%以上。又，投入步驟 2 擠壓機內之前的 EVOH 含水組成物之水分率，宜是在 1000 重量%以下，較宜是 500 重量%以下，更宜是 200 重量%以下。當投入步驟 2 擠壓機內之前的 EVOH 含水組成物之水分率係在此種範圍時，在擠壓機內係可以在比乾燥狀態之 EVOH 熔點低的溫度而得到熔融狀態之 EVOH，因而得以抑制在擠壓機內 EVOH 之熱劣化，並且擠壓安定性也變得良好。

投入擠壓機內之前的 EVOH 含水組成物之水分率係不滿 10 重量%的情況下，對於在擠壓機內 EVOH 之熱劣化抑

五、發明說明（24）

制效果將變得不充分。又，含水率超過 1000 重量 % 之情況下，水分係會從 EVOH 分離出來，因而飼入量將變得不安定，結果對擠壓安定性產生惡劣的影響。

在步驟 2 擠壓機內之樹脂溫度，宜是 70~170℃。當樹脂溫度不滿 70℃ 之情況下，EVOH 含水組成物將不能完全地熔融。又，在添加自碳酸、硼化合物、磷酸化合物、鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽中所選出的至少 1 種添加劑之情況下，其分散性之改善效果將會不夠充分。較適當者係在 80℃ 以上，更宜是在 90℃ 以上。又，當樹脂溫度超過 170℃ 之情況下，EVOH 係容易受熱劣化。更且，添加前述添加劑之水溶液的情況下，因為樹脂溫度超過 170℃ 時水分會劇烈地蒸發，因而以適當的水溶液濃度來混合 EVOH 含水組成物、與前述水溶液將會有困難。較適當者係在 150℃ 以下，更宜是在 130℃ 以下。調整此種樹脂溫度之方法並沒有特別地限定，以能適當地設定擠壓機內滾軸溫度之方法特佳。因此，所謂的樹脂溫度係指以設置在擠壓機內滾軸上的溫度感測器所測出來之溫度，檢出位置是在擠壓機前端吐出口附近。

在步驟 2 中，於製造 EVOH 時係可在擠壓機中洗淨除去皂化觸媒殘渣。具體來說，將 EVOH 含水組成物供給到擠壓機上，從擠壓機之至少 1 個處所注入洗淨液，洗淨樹脂，從前述洗淨液注入區之下游少 1 個處所排出洗淨液。此種方法，較宜是具有可以比較高效率地、而且省空間地

五、發明說明（25）

洗淨之特點。在此種場合下，供給到擠壓機之 EVOH 所含的皂化觸媒殘渣較宜是鹼金屬鹽。

供給到步驟擠壓機中 EVOH 含水組成物所含有之鹼金屬鹽含量，以金屬換算計宜是在 0.1~5 重量 % 之範圍，較宜是在 0.2 重量 % 以上，更宜是在 0.5 重量 % 以上。又，較宜是在 4 重量 % 以下，更宜是在 3 重量 % 以下。當不滿 0.1 重量 % 時，利用習用的洗淨方法雖也可充分而省空間地製造，但是缺乏採用本發明製造方法之實際效用。一方面，當超過 5 重量 % 之情形下，爲了進行充分之洗淨，則需要大的 L/D 之擠壓機，以致成本將會提高而不適宜。

又，在此種場合下，洗淨後之 EVOH 樹脂中所含的鹼金屬鹽，以金屬換算計，宜是在 0.05 重量 % 以下，較宜是 0.04 重量 % 以下，更宜是在 0.03 重量 % 以下。當超過 0.05 重量 % 的情況下，EVOH 之熱安定性將的惡化，因而不適宜。

所使用的洗淨液，若是可以除去皂化觸媒殘渣的話就可以，並沒有特別地限定爲某種物質，但較宜是在 25℃ 之 pKa 爲 3.5 以上之酸的水溶液。當使用在 25℃ 之 pKa 不滿 3.5 之酸的水溶液之情況下，則 EVOH 之耐著色性、或層間接著性將會變得不充分。此種 pKa 爲 3.5 以上之酸，較宜是碳酸，依照成本方面來看，特別好的是醋酸及丙酸。在使酸的水溶液之場合下，酸的濃較適當的是 0.01~10 克 / 升，更宜是 0.1~2 克 / 升。洗淨液之注入量係 0.01~100 升每

五、發明說明（26）

1 公斤樹脂投入重量。

洗淨液之注入方法雖然將洗淨液注入擠壓機之方法並沒有特別地限定，舉例來說，係可使用柱塞式泵等之壓入方法。洗淨液之排出方法，係可利用從配置在注入部下游處之排出部，將液體從擠壓機排出之方法，雖然並沒有特別地限定，但舉例來說，較適當的是脫水口或脫水孔。又，配置複數個注入部、或複數個排出部也沒有關係。

又，在本發明中，於步驟 2 之擠壓機中進行上述之洗淨後，或不進行上述之洗淨時，較宜是在擠壓機內將含水狀態之 EVOH 予以脫水或脫氣。具體來說，較宜是從擠壓機之至少 1 個處所來排出水及/或水蒸氣。在對排出方法雖然並沒有特別地限定，舉例來說，係有在擠壓機上配置脫水口、脫水孔或從通氣口排出之方法。可做為脫水口者，舉例來說，較適當的係有楔型繞線式脫水口、或篩除網目式脫水口。又，可做為通氣孔者，舉例來說，較適當的係有在減壓下除去水蒸氣之真空通氣口、或在常壓下除去水蒸氣之開放式通氣口。

彼等之中，舉例來說，以脫水口或脫水孔較適當。此即因為水及水蒸氣中任何一種均可被排出，而可以從高含水率的樹脂中有效率地除去水分；關於此點，一般來說，以通氣口多是無法有效地除去所排出之水蒸氣。又，使用通氣口來排出水分時，樹脂係容易地附著在通氣口上，由於當此種劣化之附著樹脂將會有混入擠壓機內之情況，因

五、發明說明（27）

而較較適當是使用脫水口或脫水孔。更且，當使用脫水孔之情形下，將會有從該孔流出熔融樹脂之情形，因而較適合使用脫水口。

又，上述之脫水手段，較宜是單獨使用，也可以使用複數個同種類之物件，或是使用不同種類物件之組合也可以。例如，使用脫水口將含水率多之樹脂予以脫水，依照水分去除之程度，也可以在其下游側進一步去除水分。

進行上述之脫水作業，係爲了調整在擠壓機內及擠壓後之 EVOH 樹脂之含水率。爲了防止前述 EVOH 樹脂含水率之降低超過需要時，於附加上述之脫水作業、或者不進行上述之脫水作業上，較宜是供給水到擠壓機。雖然供給水到擠壓機之方法並沒有特別地限定，舉例來說，可使用柱塞式泵之壓入方法。

在步驟 2 擠壓機吐出之後不久的 EVOH 樹脂之含水率，宜是 5~40 重量%，特佳是 5~35 重量%。當在擠壓機吐出之後不久的 EVOH 樹脂之含水率超過 40 重量%時，水會從 EVOH 分離出來，此結果將使得在擠壓機吐出後的集束發泡。又，當在擠壓機吐出之後不久的 EVOH 樹脂之含水率不滿 5 重量%時，則抑制在前述擠壓機內 EVOH 因加熱而劣化之效果會不夠充分，此結果將使得 EVOH 樹脂成爲耐著色性不足的東西。

在擠壓機內將 EVOH 樹脂視情況需要予以洗淨、調整含水率之後，藉由依照如下所示之較適當的範圍內添加自

五、發明說明（28）

碳酸、硼化合物、磷酸化合物、鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽中所選出的至少 1 種添加劑，將可以改善 EVOH 樹脂之各種絨能。前述之添加劑雖然可以單獨地添加，視情況需要也可以如具體實施例般地同時添加複數種。添加該等成分中任何一種之效果，及較適當的添加量，係可透過既存所記載之關於在步驟 1 所得到 EVOH 含水組成物丸粒的處理方法之敘述來達成。

當使 EVOH 樹脂含有前述添加劑時，係可以藉由在擠壓機內將所添加之前述添加劑混練成非常均一之狀態。藉由採用此種構成，將可使得擠壓安定性、耐著色性、及長效性變優良，而可以得到不會發生結垢・顆粒、及附著在樹脂模具少的 EVOH 樹脂。另外，在本發明中，當在擠壓機內對 EVOH 樹脂添加前述添加劑時，雖然向擠壓機添加前述添加劑之位置係 EVOH 樹脂於擠壓機內成熔融狀態的位置，但較宜是能充分發揮本發明效果之特點者。特別地，前述之添加劑較宜是添加到含水且熔融狀態之 EVOH 樹脂中。擠壓機較宜是具有混練部，尤其，添加前述添加劑之位置是在擠壓機之混練部時，可將添加劑摻混成均質狀態而較佳。

又，上述含有周期表第 4 周期之金屬鹽，也可以使用來做為上述鹼金屬鹽、及鹼土金屬鹽以外之金屬鹽。

添加前述添加劑之態樣並沒有特別地限定。舉例來說，例如，在擠壓機內添加乾燥粉末之方法，使含浸溶媒

五、發明說明（29）

之以碎片狀添加的方法，使溶解在溶媒中做成溶液之添加方法等。依照添加量之控制、或使前述添加劑在 EVOH 樹脂中均質地分散之觀點來看，特別適當的是使溶解在溶媒中做成溶液之添加方法。此種溶媒雖然並沒有特別地限定為某種物質，但是根據前述添加劑之溶解性、成本之完美性、收集之容易性、作業環境之安全性等觀點來看，以水較為適當。又，添加之方法，較宜是在 1 個處所或 2 個處所以上將前述添加劑添加到擠壓機上。

對 EVOH 樹脂添加前述添加劑之溶液時，相對於乾燥重量為 100 重量分之 EVOH 樹脂計，前述溶液添加量的下限較宜是在 1 重量分以上，更宜是 3 重量分以上，特佳是 5 重量分以上。又，前述溶液添加量的上限，相對於乾燥重量為 100 重量分之 EVOH 樹脂計，較宜是在 50 重量分以下，更宜是 30 重量分以下，特佳是 20 重量分以下。當前述溶液添加量係不滿 1 重量分之情況下，則溶液濃度高過需要，因而會降低添加前述添加劑以改善分散之效果。當前述溶液添加量係超過 50 重量分之情況下，則難以控制 EVOH 之含水率，因而在擠壓機內水分會從 EVOH 分離出來。

利用使 EVOH 樹脂丸粒含浸前述添加劑等溶液之習用處理方法時，係難以得到如上述 EVOH 樹脂之柱狀析出物等良好品質之製品。按照本發明，係可以在此種形態之 EVOH 樹脂中均質地添加前述添加劑，因而可以得到品質

五、發明說明（30）

安定之 EVOH 樹脂。

使在步驟 2 擠壓機所吐出的 EVOH 樹脂丸粒化之方法，並沒有特別地限定，例如是使前樹脂組成物集束狀地從模具擠壓到凝固液中，切割成適當長度的方法。依照收集丸粒之容易性之觀點來看，模具之口徑較適當的是 2~5 毫米 Φ ，較宜是將丸粒切割成 1~5 毫米左右之長度。又，例如，較適當的方法是熱切割方式、或水中切割方式。

所得到的丸粒，通常會被供給一乾燥步驟。乾燥後之 EVOH 樹脂丸粒之含水率，較適當的在 1.0 重量%以下，更適當的是 0.5 重量%。乾燥之方法並沒有特別地限定為某種物質，舉例來說，較適當的有靜置乾燥法、流動乾燥法等，採用組合數種乾燥方法之多階段乾燥步驟也可以。在彼等之中，較適當的是初期以流動乾燥法來乾燥，接著利用靜置乾燥法。

使 EVOH 樹脂丸粒浸漬在含有前述添加劑之處理液之習用方法，處理後 EVOH 樹脂丸粒之含水率通常是 40~70 重量%左右。然而，在本發明之處理方法的情況下，係可以任意地調整從擠壓機吐出後不久之 EVOH 樹脂的含水率。從擠壓機吐出後不久之 EVOH 樹脂的含水率，較適當的是 5~40 重量%。從而，可以得到比利用習用方法更小含水率的丸粒。此種丸粒，依照能源消費量之觀點來看，乾燥程序中較適當的是可以減低能源消費量者。

特別是，以溫度為 100℃ 以上來乾燥含水率超過 40 重

五、發明說明 (31)

量 % 之丸粒時，將會發生丸粒彼此間之熔著。依照此種觀點來看，則以使擠壓機之 EVOH 熔融之前述擠壓機內添加前述之添加劑的本發明處理方法較為適當。

以上述方法所得到的 EVOH 樹脂丸粒，也可以熔融成形為聚合度、乙烯含量及皂化度相異的 EVOH 之丸粒。又，在該丸粒上也可以適量地添加其他各種可塑劑、滑劑、安定劑、界面活性劑、色劑、紫外線吸收劑、帶電防止劑、乾燥、交聯劑、金屬鹽、填料、各種纖維等之補強劑等等。

如此所得到的 EVOH 樹脂丸粒，係可藉熔融成形而使成形為薄膜、薄片、容器、管、纖維等之各種成形體，而使用於各種包裝用途上。

【實施例】

以下，藉由實施例來進一步詳細地說明本發明，但本發明並不因此而僅限定於此等實施例之事物中。另外，如「%」、「分」等並沒有特別限定是以重量為基準。

(1) 含水率之測定

取得乾燥稱量為 20 克之 EVOH 做成試料，以熱風乾燥機在 120℃ 乾燥 4 小時，由乾燥前和乾燥後 EVOH 的重量變化，利用下式(1)來求得 EVOH 之含水率。

$$\text{含水率(重量 \%)} = (\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥前重量} \times 100$$

(2) 所添加的微量成分之定量

五、發明說明 (32)

依照下述之方法來進行定量。

(2-a) 碳酸之定量

將 20 克之乾燥丸粒試料投入 100 毫升之離子交換水中，在 95℃ 下加熱萃取 6 小時所得到的萃取液，以酚酞做為指示劑，利用 1/50 當量之 NaOH 來中和滴定，而求得碳酸之含量。

(2-b) 鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽之定量

將 10 克之乾燥丸粒試料投入 50 毫升之 0.01 當量的鹽酸水溶液中，在 95℃ 下攪拌 6 小時，利用離子色層分析定量分析攪拌後之水溶液。分析管柱係使用橫河電機株式會社製之 ICS-C25。溶離液係為含有 5.0 mM 之酒石酸、和 1.0 mM 之 2,6-吡啶二碳酸之水溶液。定量時係使用以每一種金屬鹽化物水溶液所做成之檢量線。求出以金屬換算計之此種乾燥丸粒中之鹼金屬鹽量、及鹼土金屬鹽量。

(2-c) 硼之定量

將 Na_2CO_3 水溶液加到乾燥丸粒試料中，以白金坩堝在 600℃ 下使之灰化，加入鹽到所得之試樣中使之溶解，利用 ICP 發光分析法來求得以硼換算計之硼化合物含量。

(2-d) 磷酸化合物之定量

將 10 克之乾燥丸粒試料投入 50 毫升之 0.01 當量的鹽酸水溶液中，在 95℃ 下攪拌 6 小時，利用離子色層分析定量分析攪拌後之水溶液。分析管柱係使用橫河電機株式會社製之 ICS-A23。溶離液係為含有 2.5 mM 之碳酸鈉、和 1.0 mM 之碳酸氫鈉之水溶液。定量時係使用磷酸水溶液所

五、發明說明 (33)

做成之檢量線。由所得到的磷酸離子量來求出以磷酸根換算計之磷酸化合物之含量。

(3) 熔融指數(MI)

以 ASTM-D1238 為準，使用熔融指數儀，在 190℃ 之溫度、荷重為 2160 克之條件下測定之。

實施例 1

概略步驟係如第 2 圖所示。將含有相對於乙烯含量為 32 莫耳%、皂化為 99.5 莫耳%之 100 重量分的 EVOH 計，100 重量分之甲醇、50 重量分之水、及以鈉換算計為 2 重量分之醋酸鈉的 EVOH 溶液，以 52 公斤/小時連續地從 EVOH 溶液供給用配管 21 供給到塔徑為 0.3 公尺、段數為 10 段之棚段塔 11 之最上段，以 86 公斤/小時將水蒸氣從水蒸氣供給用配管 20 吹入到棚段塔之最下段，使 EVOH 溶液與水蒸氣在該棚段塔內對向流接觸，塔內之溫度為 130℃，塔內之壓力為 3 公斤/平方公分。從該棚段塔之塔頂部透過氣體排出用配管 22 除去甲醇蒸氣和水蒸氣，回收在該處以凝縮器 12 所凝縮之甲醇水溶液。又，從該棚段塔之塔底部透過含水組成物排出用配管 23 連續地取出 EVOH 含水組成物。該 EVOH 含水組成物係含有相對於 100 重量分之 EVOH 計為 0.05 重量分之甲醇、105 重量分之水、及以鈉換算計為 2 重量分之醋酸鈉。

其次，以 41 公斤/小時將該 EVOH 含水組成物供給到具有液體排出口 28、口徑為 50 毫米、長度為 660 毫米 (L/D=13.2) 之捏合機 13。此時螺旋之回轉數為 100 rpm。由吐出口所得到的 EVOH 含水組成物，係含有相對於 100 重量分之 EVOH 計為 0.03 重量分之甲醇、63 重量分(含水率

五、發明說明 (34)

為 39%)之水、及以鈉換算計為 1.2 重量分之醋酸鈉。接著，將該 EVOH 含水組成物從具有 6 個孔徑為 3 毫米之孔的模具擠壓，以在距離模具 0.05 毫米處具有 4 枚刀刃之熱切割機 14 切割之，而得到丸粒(A)。切割之回轉數為 1200 rpm。

將所得到的丸粒(A)以 33 公斤/小時、從丸粒供給用配管 24 供給到直徑為 0.8 公尺、高為 4 公尺之塔型處理器 15 之塔頂部，以 500 公升/小時將 0.5 克/公升之醋酸水溶液 (50℃)從溶液供給用配管 26 投入到該處理器之下部，使丸粒與醋酸水溶液在該處理器內對向流接觸。從該處理器之上部透過溶液排出用配管 25 排出醋酸水溶液，並且從該處理器底部透過丸粒排出用配管 27 連續地取出經洗淨的丸粒(B)。該丸粒(B)之含水率為 39%，並殘存以鈉換算計為 0.002 重量分之醋酸鈉。又，在洗淨中丸粒彼此間不會熔著。

其次，將丸粒(B)投入雙軸擠壓機 16 中，吐出口之樹脂溫度為 100℃，利用如第 3 圖所示之在吐出口側前端的微量成分添加部 31，添加由醋酸/硼酸/醋酸鈉/醋酸鎂/磷酸二氫鉀水溶液所成之處理液。單位時間之 EVOH 投入量為 10.7 公斤/小時(包括含水之重量)、單位時間之處理液投入量為 0.65 公升/小時。處理液之組成為含有 4.3 克/升之醋酸、15 克/升之硼酸、4.6 克/升之醋酸鈉、3.0 克/升之醋酸鎂·4 水合物、1.4 克/升之磷酸二氫鉀水溶液。雙軸擠壓機之式樣係如下所示：

形式	雙軸擠壓機
L/D	45.5
口徑	30 毫米 Φ
螺旋	同方向完全咬合型

五、發明說明 (35)

回轉數	300 rpm
滾軸溫度	100℃
模具溫度	105℃
模具孔數	5 孔 (3 毫米 Φ)

詳細之雙軸擠壓機係如第 3 圖所示。該擠壓係由原料供給部 29、脫液部 30、微量成分添加部 31 所構成，在脫液部上係配置有楔線型之脫水口 33。又，螺旋係依圖來組合全刮板螺旋 34、及逆刮板螺旋 35 而成。更且，滾軸端部上係配置有溫度感測器 32。

利用熱切割機 17 來切割以該擠壓機處理之熔融狀態 EVOH 樹脂，而得到丸粒(C)。該丸粒(C)之含水率為 20 重量%，使用流動乾燥機 18、在 90℃ 下將所得到的丸粒(C)予以乾燥 15 小時。接著，使用靜置乾燥機 19、在 105℃ 下予以乾燥 15 小時，結果得到含水率為 0.2 重量%之乾燥後的 EVOH 樹脂丸粒(D)，其中醋酸之含量為 300 ppm，硼化合物之含量以硼換算計為 270 ppm，磷酸化合物之含量以磷酸根換算計為 98 ppm，鉀金屬鹽之含量以鉀金屬鹽換算計為 40 ppm，鈉金屬鹽之含量以鈉金屬鹽換算計為 130 ppm，鹼土金屬鹽之含量以鎂金屬鹽換算計為 35 ppm。又，MI 為 1.5 克/10 分鐘。

實施例 2

將在實施例 1 中所得到的丸粒(A)以 33 公斤/小時供給到直徑為 0.8 公尺、高為 4 公尺之塔型處理器之頂部。以 500 公升/小時將添加由醋酸/醋酸鈉/醋酸鎂/磷酸二氫鉀水溶液所成之處理液(50℃)到該處理器之下部。該處理液之組成為含有 1.7 克/升之醋酸、0.67 克/升之醋酸鈉、1.84 克

五、發明說明 (36)

/升之醋酸鎂·4水合物、0.77克/升之磷酸二氫鉀水溶液。從該處理器底部連續地取出經處理的丸粒，該丸粒之含水率為39%。

接著，將丸粒投入除了如第3圖所示之微量成分添加部之螺旋變更為全刮板螺旋之雙軸擠壓機上。吐出口之樹脂溫度為100℃，單位時間之EVOH投入量為10.7公斤/小時(包括含水之重量)，不從微量成分添加部添加任何東西。擠壓機吐出後之EVOH樹脂丸粒的含水率為18重量%。使用流動乾燥機、在90℃下將所得到的丸粒予以乾燥15小時。接著，使用靜置乾燥機、在105℃下予以乾燥15小時，結果含水率變為0.2重量%。經乾燥後的EVOH樹脂丸粒中醋酸之含量為200 ppm，磷酸化合物之含量以磷酸根換算計為90 ppm，鉀金屬鹽之含量以鉀金屬鹽換算計為35 ppm，鈉金屬鹽之含量以鈉金屬鹽換算計為120 ppm，鹼土金屬鹽之含量以鎂金屬鹽換算計為60 ppm。又，MI為12克/10分鐘。

實施例3

將含有相對於乙烯含量為35莫耳%、皂化為99.5莫耳%之100重量分的EVOH計，100重量分之甲醇、50重量分之水、及以鈉換算計為1.5重量分之醋酸鈉的EVOH溶液，以52公斤/小時連續地供給到塔徑為0.3公尺、段數為10段之棚段塔之最上段，以86公斤/小時將水蒸氣吹入到最下段，使EVOH溶液與水蒸氣在該棚段塔內對向流接觸，塔內之溫度為130℃，塔內之壓力為3公斤/平方公分。從該塔頂除去甲醇蒸氣和水蒸氣，回收在該處以凝縮器所凝縮之甲醇水溶液。又，從塔底部連續地取出EVOH含水組成物。該EVOH含水組成物係含有相對於100重量

五、發明說明 (37)

分之 EVOH 計為 0.04 重量分之甲醇、105 重量分之水、及以鈉換算計為 1.5 重量分之醋酸鈉。

其次，將該 EVOH 含水組成物供給到如第 4 圖所示之雙軸擠壓機。單位時間之 EVOH 投入量為 50 公斤/小時(包括含水之重量)。從洗淨液添加部 37 以 600 升/小時添加 0.5 克/升之醋酸水溶液。又，從微量成分添加部 39，添加由醋酸/硼酸/醋酸鈉/醋酸鎂/磷酸二氫鉀水溶液所成之處理液。該單位時間之處理液投入量為 2.4 公升/小時。處理液之組成為含有 5.0 克/升之醋酸、15 克/升之硼酸、4.6 克/升之醋酸鈉、3.0 克/升之醋酸鎂·4 水合物、1.4 克/升之磷酸二氫鉀水溶液。雙軸擠壓機之式樣係如下所示：

形式	雙軸擠壓機
L/D	45.5
口徑	47 毫米 Φ
螺旋	同方向完全咬合型
回轉數	450 rpm
滾軸溫度	95℃
模具溫度	120℃
模具孔數	5 孔 (Φ 3 毫米)

詳細之雙軸擠壓機係如第 4 圖所示。該擠壓係由原料供給部 36、洗淨液添加部 37、脫液部 38、微量成分添加部 39 所構成，在脫液部上係配置有楔線型之脫水口 41。又，螺旋係依圖來組合全刮板螺旋 42、及逆刮板螺旋 43、進一步安裝有密封環 44 而成。更且，滾軸端部上係配置有溫度感測器 40。

利用熱切割機來切割以該擠壓機處理之熔融狀態 EVOH

五、發明說明 (38)

樹脂，而得到丸粒(C')。該擠壓機吐出後之 EVOH 樹脂丸粒之含水率為 23 重量%，使用流動乾燥機、在 90℃ 下將所得到的丸粒予以乾燥 15 小時。接著，使用靜置乾燥機、在 105℃ 下予以乾燥 15 小時，結果得到含水率為 0.1 重量%之乾燥後的 EVOH 樹脂丸粒(D')。該乾燥後 EVOH 樹脂丸粒(D')中醋酸之含量為 320 ppm，硼化合物之含量以硼換算計為 270 ppm，磷酸化合物之含量以磷酸根換算計為 100 ppm，鉀金屬鹽之含量以鉀金屬鹽換算計為 38ppm，鈉金屬鹽之含量以鈉金屬鹽換算計為 170 ppm，鹼土金屬鹽之含量以鎂金屬鹽換算計為 40ppm。又，MI 為 1.7 克/10 分鐘。

比較例 1

將含有相對於乙烯含量為 32 莫耳%、皂化為 99.5 莫耳%之 100 重量分的 EVOH 計，100 重量分之甲醇、50 重量分之水、及以鈉換算計為 2 重量分之醋酸鈉的 EVOH 溶液，從具有圓形開口部之金屬板集束狀地擠壓到 10% 甲醇水溶液所成之凝固液中，使之凝固，利用集束切割機切割而得到直徑為約 3 毫米、長為約 5 毫米之丸粒。來自凝固液之甲醇蒸氣會揮散開來，使得周圍之甲醇濃度成為 180 ppm，因而作業環境變得不好。

將所得到的丸粒以 33 公斤/小時(包括含有甲醇水溶液之重量)、供給到和實施例 1 同樣的直徑為 0.8 公尺、高為 4 公尺之塔型處理器之頂部，以 500 公升/小時將 0.5 克/公升之醋酸水溶液(50℃)投入到該處理器之下部，並且從該處理器底部連續地取出經洗淨的丸粒。所得到的丸粒之含水率為 55%，並殘存以鈉換算計為 0.008 重量分之醋酸鈉。

將 3.5 公斤之如此所得到的 EVOH 樹脂丸粒(含水率為

五、發明說明 (39)

55 重量%)浸漬在 25℃、6 升之含有 4 克/升之醋酸、0.4 克/升之醋酸鈉、0.3 克/升之醋酸鎂、0.1 克/升之磷酸二氫鉀、0.7 克/升之硼酸水溶液中。浸漬後脫液，使用得到流動乾燥機、在 80℃ 下將所得 EVOH 樹脂丸粒(含水率為 55 重量%)予以乾燥 15 小時，接著，使用靜置乾燥機、在 100℃ 下予以乾燥 24 小時，而得到乾燥丸粒(含水率為 0.3 重量%)。

所得到的 EVOH 樹脂丸粒中醋酸之含量為 300 ppm，硼化合物之含量以硼換算計為 270 ppm，磷酸化合物之含量以磷酸根換算計為 100 ppm，鉀金屬鹽之含量以鉀金屬鹽換算計為 40 ppm，鈉金屬鹽之含量以鈉金屬鹽換算計為 130 ppm，鹼土金屬鹽之含量以鎂金屬鹽換算計為 36 ppm。又，MI 為 1.5 克/10 分鐘。

【發明效果】

本發明提供一種不會使作業環境、週邊環境惡化，並可以有效地除去醇類之 EVOH 樹脂之製造方法。又，提供一種可以從該 EVOH 樹脂而安定地生產、洗淨速度快、擠壓安定性、熱安定性(長效性)均良好之 EVOH 樹脂丸粒之製造方法。

【圖式之簡說明】

第 1 圖所示者，係為在本發明所使用的熱切割機之構成例子的示意圖。

第 2 圖所示者，係為實施例 1 之程序步驟的概略圖。

第 3 圖所示者，係為在實施例 1 所使用的雙軸擠壓機之構成的示意圖。

第 1 圖所示者，係為在實施例 3 所使用的雙軸擠壓機之構成的示意圖。

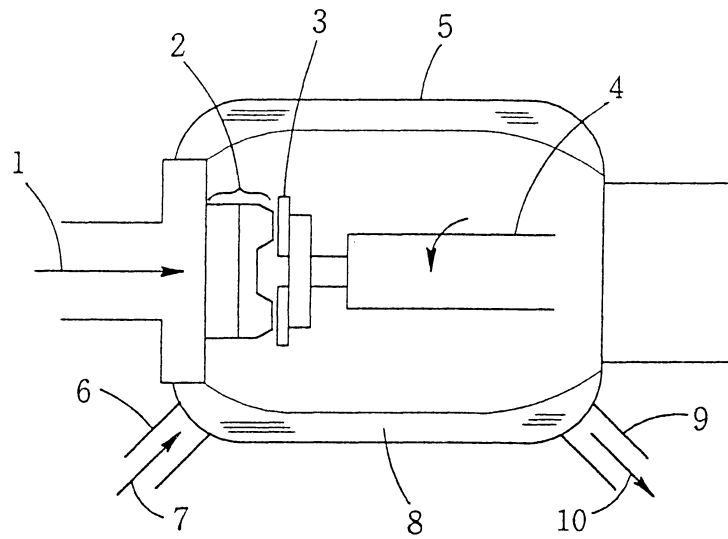
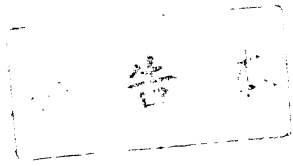
五、發明說明（40）

【元件符號對照表】

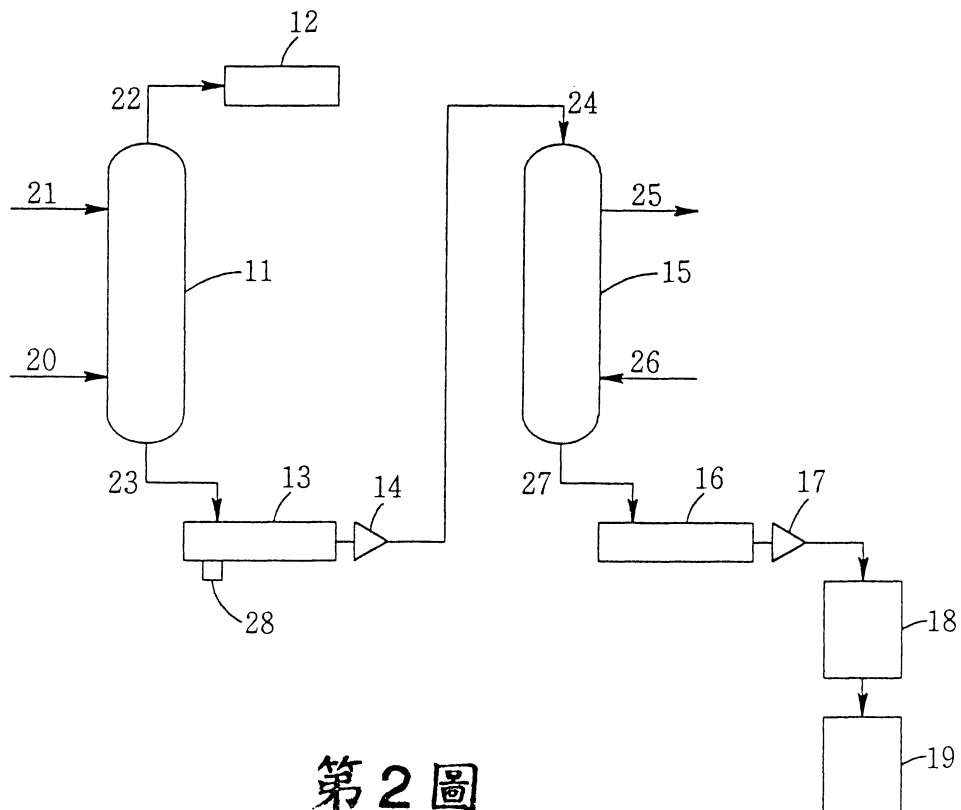
1	… EVOH 含水組成物之供給口
2	… 模具
3	… 回轉刀
4	… 回轉軸
5	… 割機箱
6	… 冷卻水供給口
7	… 冷卻水
8	… 水膜
9	… 丸粒排出口
10	… 冷卻水及丸粒
11	… 棚段塔
12	… 凝縮器
13	… 捏合機
14、17	… 熱切割機
15	… 塔型處理器
16	… 二軸擠壓機
18	… 流動乾燥機
19	… 靜置乾燥機
20	… 水蒸氣供給配用管
21	… EVOH 供給配用管
22	… 氣體排出配用管
23	… 含水組成物排出配用管
24	… 丸粒供給配用管
25	… 溶液排出配用管
26	… 溶液供給配用管
27	… 丸粒排出配用管
28	… 捏合機液體排出口
29	… 原料供給部
30,38	… 脫液部
31,39	… 微量成分添加部
32,40	… 溫度感測器
33,41	… 脫水口
34,42	… 全刮板
35,43	… 逆刮板
36	… 原料供給部
37	… 洗淨液添加部
44	… 密封環

四、~~英~~文發明摘要 (發明之名稱: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL)
ALCOHOL COPOLYMER RESIN

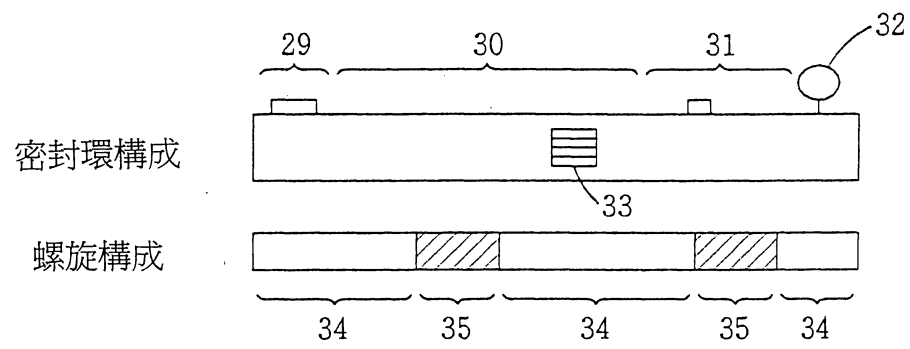
Provided is a method for producing an ethylene-vinyl alcohol copolymer resin that ensures efficient removal of alcohol without worsening the working environment. The method comprises introducing an ethylene-vinyl alcohol copolymer solution containing at least 50 parts by weight of an alcohol having a boiling point of not higher than 100°C, relative to 100 parts by weight of the ethylene-vinyl alcohol copolymer therein, into an apparatus, and contacting it with water in the apparatus, thereby letting the alcohol along with water out of the apparatus and taking the resulting aqueous ethylene-vinyl alcohol copolymer composition that contains from 0 to 10 parts by weight of the alcohol and from 10 to 1000 parts by weight of water, relative to 100 parts by weight of the ethylene-vinyl alcohol copolymer therein. Also provided is a method for producing pellets of the ethylene-vinyl alcohol copolymer resin, of which the advantages are that the method enables stable production and rapid washing of the pellets and that the pellets produced can enjoy stable extrusion and thermal stability in long-run extrusion working lines. The method comprises cutting the ethylene-vinyl alcohol copolymer resin taken out of the apparatus in the resin production method.



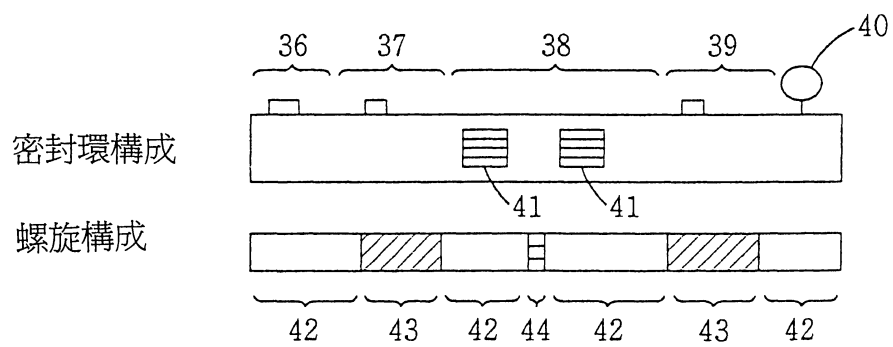
第1圖



第2圖



第 3 圖



第 4 圖

四、中文發明摘要（發明之名稱： 乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製法）

【課題】意欲提供一種不會使作業環境、週邊環境惡化，並可以有效地除去醇類之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法。又，提供一種可以從該乙烯-乙烯醇共聚物樹脂而安定地生產、洗淨速度快、擠壓安定性、熱安定性（長效性）均良好之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂丸粒之製造方法。

【解決手段】本發明提供一種乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係包括將含有沸點在 100℃ 以下，相對於 100 重量分之乙烯-乙烯醇共聚物計為 50 重量分以上之醇的乙烯-乙烯醇共聚物溶液導入裝置中，使其在前述之裝置內與水接觸，並一起導出前述醇和水；從前述裝置中導出含有相對於 100 重量分之乙烯-乙烯醇共聚物計為 0~10 重量分之前述醇類、10~1000 重量分之水的含水組成物之步驟。又，本發明提供一種將藉由上述方法所得到的乙烯-乙烯醇共聚物樹脂予以切割而製造乙烯-乙烯醇共聚物樹脂丸粒之方法。

六、申請專利範圍

第 91100291 號「乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製法」專利案

(92 年 2 月 27 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係包括將含有沸點在 100℃ 以下，相對於 100 重量分之乙烯-乙烯醇共聚物計為 50 重量分以上之醇的乙烯-乙烯醇共聚物溶液導入裝置中，使其在所述之裝置內與水接觸，並一起導出前述醇和水；從前述裝置中導出含有相對於 100 重量分之乙烯-乙烯醇共聚物計為 0~10 重量分之前述醇類、10~1000 重量分之水的含水組成物之步驟（步驟 1）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其中乙烯-乙烯醇共聚物之乙烯含量係為 3~70 莫耳%，而皂化度為 80 莫耳%以上。
3. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其中之醇為甲醇。
4. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其中步驟 1 係將前述之乙烯-乙烯醇共聚物溶液導入容器內，使與水蒸氣在容器中接觸、一起導出醇與水蒸氣，從前述容器導出乙烯-乙烯醇共聚物含水組成物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其中前述之乙烯-乙烯醇共聚物溶液係被連續

六、申請專利範圍

- 地導入塔型容器內，並在容器中使與水蒸氣接觸。
6. 如申請專利範圍第 5 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其中前述之乙烯-乙烯醇共聚物溶液係從塔上部被導入，該水蒸氣係從塔下部被導入，使前述之乙烯-乙烯醇共聚物溶液與水蒸氣對向流接觸，從塔下部導出乙烯-乙烯醇共聚物含水組成物，從塔上部一起導出醇與水蒸氣出。
 7. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係具有將在前述步驟 1 之裝置中導出的該乙烯-乙烯醇共聚物樹脂含水組成物供給到擠壓機，使熔融混練後由擠壓機吐出該共聚物之步驟(步驟 2)。
 8. 如申請專利範圍第 7 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其在步驟 2 中，前述擠壓機內之樹脂熔融溫度為 70~170℃。
 9. 如申請專利範圍第 7 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其在步驟 2 中，從前述擠壓機吐出後不久之樹脂含水率為 5~40 重量%。
 10. 如申請專利範圍第 7 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其在步驟 2 中，係藉由供給不足量的水到前述擠壓機，或者從擠壓機除去過剩的水，來調整擠壓機內樹脂之含水率。
 11. 如申請專利範圍第 7 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其在步驟 2 中，係摻混自碳酸、硼化合物、磷

六、申請專利範圍

酸化合物、鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽中所選出的至少 1 種添加劑，並於前述擠壓機內熔融混練之。

12.如申請專利範圍第 11 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其中摻混有前述添加劑之水溶液。

13.如申請專利範圍第 7 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其在步驟 2 中，係將洗淨液注入到前述擠壓機，從前述洗淨液注入區之下游中至少 1 個處所，排出洗淨液而除去皂化觸媒殘渣。

14.如申請專利範圍第 7~13 項中任一項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其中切割自該步驟 1 之前述裝置所導出的乙烯-乙烯醇共聚物含水組成物而得到之丸粒，係被供給到前述步驟 2 之擠壓機中。

15.如申請專利範圍第 14 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係將前述切割所得到的丸粒浸漬在洗淨液內，以除去皂化觸媒殘渣，再供給到前述步驟 2 之擠壓機。

16.如申請專利範圍第 15 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係在塔型容器內連續地洗淨。

17.如申請專利範圍第 14 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係將前述切割所得到的丸粒，浸漬在含有自碳酸、硼化合物、磷酸化合物、鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽中所選出的至少 1 種添加劑之水溶液內，添加前述添加劑到丸粒，再供給到前述步驟 2 之擠壓機。

18.如申請專利範圍第 7~13 項中任一項之乙烯-乙烯醇共

六、申請專利範圍

聚物樹脂之製造方法，其係將不經切割之從前述步驟 1 之裝置所導出的熔融狀態之該乙烯-乙烯醇共聚物含水組成物，供給到前述步驟 2 之擠壓機。

19. 如申請專利範圍第 18 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係將從前述步驟 1 之裝置所導出的熔融狀態之不經切割之該乙烯-乙烯醇共聚物含水組成物、供給到前述步驟 2 之擠壓機之後，將洗淨液注入到擠壓機，從前述洗淨液注入區之下游中至少 1 個處所，排出洗淨液而除去皂化觸媒殘渣。

20. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係用以將依照申請專利範圍第 1 項之方法所得到的乙烯-乙烯醇共聚物含水組成物，從前述步驟 1 之裝置導出後再予以切割成丸粒，以製造乙烯-乙烯醇共聚物樹脂丸粒之方法。

21. 如申請專利範圍第 7 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂丸粒之製造方法，其係用以將依照申請專利範圍第 7 項之方法所得到的乙烯-乙烯醇共聚物含水組成物，從前述步驟 2 之擠壓機吐出後再予以切割成丸粒，以製造乙烯-乙烯醇共聚物樹脂丸粒之方法。

22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之乙烯-乙烯醇共聚物樹脂之製造方法，其係在切割之後，再將之乾燥到水分比例為 1 重量%以下為止。