(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年1 月29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009313 A1

(51) 国際特許分類[7]: B29B 9/06, C08J 3/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008897

(22) 国際出願日: 2003 年7 月14 日 (14.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-210194 2002 年7 月18 日 (18.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津1621番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

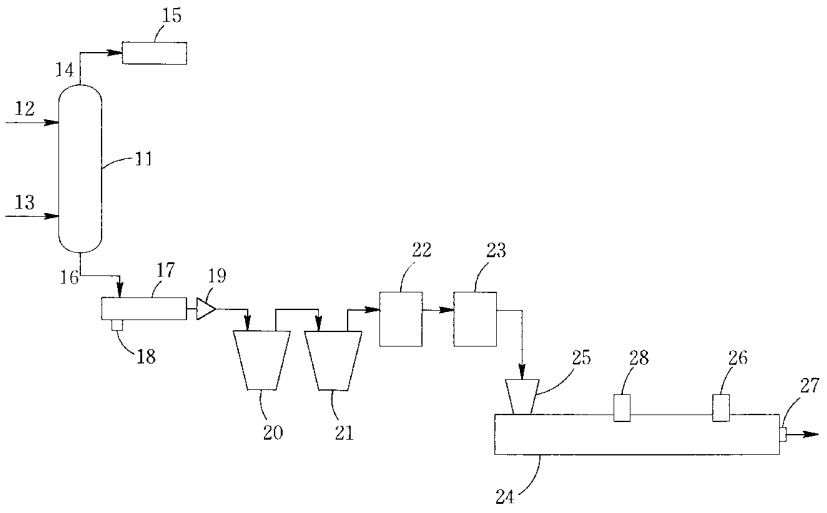
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内海 直彦 (UCHIUMI,Naohiko) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津1621番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 木田 師幸 (KIDA,Noriyuki) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津1621番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 下 浩幸 (SHIMO,Hiroyuki) [JP/US]; 77507 テキサス州 パサデナ ベイエリアブールバード11500 エバール・カンパニー・オブ・アメリカ内 TX (US). 池田 薫 (IKEDA,Kaoru) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津1621番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 中務 茂樹 (NAKATSUKASA,Shigeki); 〒710-0047 岡山県 倉敷市 大島505-14 森特許事務所 Okayama (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PELLET OF ETHYLENE/VINYL ALCOHOL COPOLYMER

(54) 発明の名称: エチレン–ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法



(57) Abstract: A process for producing EVOH pellets which comprises: a step comprising introducing an EVOH solution containing an alcohol into an apparatus, contacting the EVOH solution with water in the apparatus, discharging the alcohol together with water from the apparatus, and discharging a hydrous EVOH composition from the apparatus (step 1); a step in which the hydrous EVOH composition discharged is cut to form pellets of the hydrous EVOH composition (step 2); a step in which the hydrous EVOH composition pellets obtained are introduced into a dryer to reduce the water content (step 3); a step in which the pellets reduced in water content are melt-kneaded in an extruder (step 4); and a step in which the EVOH ejected from the extruder is cut to form EVOH pellets (step 5). Thus, the alcohol can be removed without adversely influencing the atmosphere, and the hydrous EVOH composition obtained can be efficiently dried. Thermal deterioration during the drying is little and pellets uniform in shape can be obtained.

(57) 要約: アルコールを含有するＥＶＯＨ溶液を装置に導入し、装置内で水と接触させてアルコールを水とともに導出してＥＶＯＨ含水組成物を前記装置から導出する工程（工程１）、導出されたＥＶＯＨ含水組成物を切断してＥＶＯＨ含水組成物ペレットを得る工程（工程２）、得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットを乾燥機に導入して含水率

[続葉有]

WO 2004/009313 A1

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

を低下させる工程（工程３）、含水率を低下させたペレットを押出機内で溶融混練する工程（工程４）、及び押出機から吐出されたＥＶＯＨを切断してＥＶＯＨペレットを得る工程（工程５）を有するＥＶＯＨペレットの製造方法を提供する。これにより、環境を悪化させることなくアルコールを除去して得られたＥＶＯＨ含水組成物中を効率よく乾燥でき、しかも乾燥時の熱劣化が少なく、形状の整ったペレットを得ることができる。

明細書

エチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法

技術分野

本発明は、エチレン－ビニルアルコール共重合体（以下、「ＥＶＯＨ」ともいう。）ペレットの製造方法に関する。また、ＥＶＯＨ樹脂の製造方法に関する。

背景技術

ＥＶＯＨは、酸素遮断性、保香性、耐油性、非帯電性、機械強度などに優れた有用な高分子材料であり、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脂肪酸ビニルエステルとを共重合して得られるエチレン－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。

特開平１１－９０９２７号公報（欧州特許出願公開第９３７５５７号明細書）には、ケン化して得られたＥＶＯＨのアルコール溶液に水を加えて、ストランド製造用の溶液を調整することが好ましいことが記載されている。こうして得られるＥＶＯＨ溶液中のＥＶＯＨ濃度は１５～５５重量％であることが好ましく、また当該溶液中のアルコールと水の重量混合比は９／１～３／７であることが好ましいことが記載されている。例えばその実施例１には、樹脂分濃度が３０重量％であるＥＶＯＨのメタノール溶液に、含水率６２．５重量％のメタノール水溶液を、１００～１１０℃、圧力３ｋｇ／ｃｍ²Ｇの共沸条件下で供給して、樹脂分濃度が４０重量％になるまでメタノールを留出させて、完全透明なメタノール／水均一溶液を得る方法が記載されている。

しかしながら、前記のようにメタノールを大量に含有するＥＶＯＨ溶液を凝固浴で析出させる方法によりＥＶＯＨペレットを製造すると、析出作業時にアルコ

ールが揮散することがあった。アルコールの揮散は、作業環境を悪化させて作業員の健康を損ねるのみならず、周辺環境へも悪影響を及ぼすものであり、改善が求められていた。

特開２００２－１２１２９０号公報（欧州特許出願公開第１１７９５４６号明細書）には、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するＥＶＯＨ溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導出し、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～５００重量部含有するＥＶＯＨ含水組成物を前記容器から導出することを特徴とするＥＶＯＨ含水組成物の製造方法が記載されている。この製造方法によれば、作業環境、周辺環境を悪化させることなく、効率的にアルコールを除去したＥＶＯＨ含水組成物を得ることができる。

当該公報には、得られた含水組成物を切断してＥＶＯＨ含水組成物ペレットを製造することが記載されており、切断方法として、ストランド状に押出して凝固させてから切断する方法や溶融状態で直接切断する方法が例示されている。得られたペレットは、安定生産可能で、洗浄速度が速く、乾燥速度も速いことが記載されている。乾燥に際しては、一般に、含水率が１重量％以下になるまで乾燥されることが記載されている。

また、特開２００１－８１１９７号公報（欧州特許出願公開第１０８５０２８号明細書）には、含水率５～６０重量％のＥＶＯＨを溶融混練して含水率を５重量％未満にすることを特徴とするＥＶＯＨの乾燥方法が記載されている。当該公報の実施例には、ＥＶＯＨのアルコール含有溶液を凝固液中にストランド状に押出して析出させてから、切断、水洗して得られた、含水率６０重量％の含水組成物ペレットを、乾燥機中で含水率２５重量％に水分調整してから押出機に投入して、含水率０．１５重量％まで乾燥するＥＶＯＨペレットの製造方法が記載されている。

しかしながら、特開平１１－９０９２７号公報に記載されているように、メタ

ノールを大量に含有するＥＶＯＨ溶液を凝固浴で析出させてから切断して得られたペレットを、洗浄してから乾燥させる場合には、乾燥時間が長くなり、生産性効率が低下するのみならず、乾燥中の樹脂が劣化するおそれもある。

特開２００２－１２１２９０号公報に記載された方法では、乾燥時間が短縮されるが、当該公報実施例１に記載されているように、水分率０．２重量％まで乾燥するには１００℃で３時間を要しており、生産効率、熱劣化の防止の両面からさらなる改善が望まれている。また、ＥＶＯＨ含水組成物を溶融状態で切断して得られたペレットの場合には形状が必ずしも一定になりにくく、乾燥後の製品ペレットを使用して成形する際の押出し安定性が十分に得られないおそれがあった。

また、特開２００１－８１１９７号公報に記載された方法のように、含水率の高いＥＶＯＨ含水組成物ペレットを押出機内で乾燥させる場合には、押出機の全長（Ｌ／Ｄ）が長くなり、装置コストが上昇するとともに、混練時間の延長に由来して熱劣化が起こりやすい。また、高含水率のＥＶＯＨ含水組成物を溶融混練する際にはＥＶＯＨから水分が分離しやすく、押出安定性が低下する。また、押出機に投入する前に予め乾燥機中で含水率を低下させるとしても、乾燥機中での乾燥速度は速くなく、生産効率の低下や、熱劣化の問題を生じやすい。

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、作業環境、周辺環境を悪化させることなく効率的にアルコールを除去することができ、そうして得られたＥＶＯＨ含水組成物中の水分を効率よく除去でき、しかも水分の除去に際しての熱劣化が少なく、形状の整ったペレットを得ることができる、ＥＶＯＨペレットの製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明の別の目的は、周辺環境に酢酸等のカルボン酸を排出することのない、環境に配慮したＥＶＯＨ樹脂の製造方法を提供することである。

発明の開示

本件出願は、相互に関連の深い第１の発明、第２の発明及び第３の発明を包含するものである。

第１の発明は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するＥＶＯＨ溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するＥＶＯＨ含水組成物を前記装置から導出する工程（工程１）；

工程１で前記装置から導出されたＥＶＯＨ含水組成物を切断して、ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを得る工程（工程２）；

工程２で得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットを乾燥機に導入して、該ペレットの含水率を低下させる工程（工程３）；

工程３で含水率を低下させたペレットを押出機内で溶融混練する工程（工程４）；及び

工程４で押出機から吐出されたＥＶＯＨを切断して、ＥＶＯＨペレットを得る工程（工程５）；

を有することを特徴とするＥＶＯＨペレットの製造方法である。

これにより、作業環境、周辺環境を悪化させることなく効率的にアルコールを除去することができ、そうして得られたＥＶＯＨ含水組成物中の水分を効率よく除去でき、しかも水分の除去に際しての熱劣化が少なく、形状の整ったペレットを得ることができる。

このとき、前記ＥＶＯＨのエチレン含有量が３～７０モル％、ケン化度が８０モル％以上であることが好適である。また、前記アルコールがメタノールであることも好適である。

工程１において、前記ＥＶＯＨ溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導出し、ＥＶＯＨ含水組成物を前記容器から導出することが好ましく、その際、前記ＥＶＯＨ溶液を塔型容器内に連続的に導入し、容器内で水蒸気と接触させることがより好ましい。このとき、前記ＥＶＯＨ溶液を塔上部から導入し、水蒸気を塔下部から導入し、前記ＥＶＯＨ溶

液と水蒸気とを向流接触させた後、前記ＥＶＯＨ含水組成物を塔下部から導出し、前記アルコールを水蒸気とともに塔上部から導出することが特に好ましい実施態様である。

工程２において、ＥＶＯＨ含水組成物を溶融状態で切断することが好ましい。また、工程２において切断して得られた前記ペレットを洗浄液に浸漬し、ケン化触媒残渣を除去してから工程３の前記乾燥機に供給することも好ましい。さらにまた、工程２において切断して得られた前記ペレットを、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有する水溶液に浸漬し、ペレットに前記添加剤を添加してから工程３の前記乾燥機に供給することも好ましい。

工程３において、前記乾燥機中のペレットの温度が４０～１５０℃であることが好ましく、ペレットの含水率を１０重量％以下まで低下させることも好ましい。工程４において、溶融混練した後に押出機から吐出されたＥＶＯＨの含水率が１重量％以下であることが好ましく、前記押出機内で、溶融樹脂から水分を除去することも好ましい。工程４において、前記押出機内で、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加することも好ましい。工程２において切断して得られた前記ペレットを、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有する水溶液に浸漬し、ペレットに前記添加剤を添加してから工程３の前記乾燥機に供給し、さらに、工程４において、前記押出機内で、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加することも好ましい。また、工程５において、押出機から吐出されたＥＶＯＨを冷却してから切断することも好ましい。

第２の発明は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するＥＶＯＨ溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接

触させて前記アルコールを水とともに導出し、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するＥＶＯＨ含水組成物を前記装置から導出する工程；及び

前記ＥＶＯＨ含水組成物を、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる工程；

を有することを特徴とするＥＶＯＨ樹脂の製造方法である。

これにより、作業環境、周辺環境を悪化させることなく効率的にアルコールを除去することができ、しかも周辺環境に酢酸等のカルボン酸を排出することのない、環境に配慮したＥＶＯＨ樹脂の製造方法が提供される。また、カルボン酸の代わりに炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることによって、得られるＥＶＯＨ樹脂の溶融安定性が向上し、ロングラン性が改善される。

このとき、前記装置から導出されたエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を切断してエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物ペレットを得てから、該エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物ペレットを前記炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることが好ましい。前記炭酸ガスを含有する水溶液が、さらにホウ素化合物、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有することも好ましい。また、前記炭酸ガスを含有する水溶液と接触させたエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を、押出機内で溶融混練する工程を有することも好ましい。

第３の発明は、ＥＶＯＨを、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる工程；及び

前記水溶液と接触させたＥＶＯＨを押出機内で溶融混練する工程；

を有することを特徴とするＥＶＯＨ樹脂の製造方法である。

これにより、周辺環境に酢酸等のカルボン酸を排出することのない、環境に配慮したＥＶＯＨ樹脂の製造方法が提供される。また、カルボン酸の代わりに炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることによって、得られるＥＶＯＨ樹脂の溶融安定性が向上し、ロングラン性が改善される。

このとき、エチレン－ビニルアルコール共重合体からなるペレットを前記炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることが好適である。前記炭酸ガスを含有する水溶液が、さらにホウ素化合物、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有することも好適である。前記押出機内で、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加することも好適である。また、前記押出機から吐出されたエチレン－ビニルアルコール共重合体を切断して、エチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットを得ることも好適である。

以下に、本発明を詳細に説明する。

第１の発明は、アルコールを含有するＥＶＯＨ溶液を装置に導入し、装置内で水と接触させてアルコールを水とともに導出してＥＶＯＨ含水組成物を前記装置から導出する工程（工程１）、導出されたＥＶＯＨ含水組成物を切断してＥＶＯＨ含水組成物ペレットを得る工程（工程２）、得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットを乾燥機に導入して含水率を低下させる工程（工程３）、含水率を低下させたペレットを押出機内で溶融混練する工程（工程４）、及び押出機から吐出されたＥＶＯＨを切断してＥＶＯＨペレットを得る工程（工程５）を有するＥＶＯＨペレットの製造方法に関する。

本発明に用いられるＥＶＯＨは、通常、エチレン－ビニルエステル共重合体をケン化して得られる。エチレン含有量は通常３～７０モル％であり、ガスバリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、好適には１０～６０モル％、さらに好適には２０～５５モル％、最適には２５～５５モル％である。さらに、ビニルエステル成分のケン化度は通常８０モル％以上であり、ガスバリア性に優れた成形物を得るという観点からは、好ましくは９５モル％以上、特に好ましくは９９モル％以上である。特に溶融安定性に優れたロングラン性の良好なＥＶＯＨ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。

一方、エチレン含有量３～２０モル％のＥＶＯＨは、水溶性が付与されたＥＶＯＨとして好適に用いられ、かかるＥＶＯＨ水溶液はバリア性、塗膜成形性に優れ、優れたコート材料として用いられる。

また、ケン化度８０～９５モル％のＥＶＯＨは、成形加工性を改善するために用いられる場合がある。かかるＥＶＯＨは単独で用いることも可能であるが、ケン化度が９９モル％を超えるＥＶＯＨとブレンドして用いる実施態様も好適である。

ＥＶＯＨのエチレン含有量が３モル％未満では一般に溶融成形性が悪く、耐水性、耐熱水性、高湿度下でのガスバリア性が低下するおそれがある。一方、７０モル％を超える場合は、バリア性や印刷適性などが不足する場合が多い。また、ケン化度が８０モル％未満では、バリア性、耐着色性、耐湿性が不満足なものとなることが多い。

また、エチレンと酢酸ビニルを共重合する際に、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も併用することもできる。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。なかでも、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。

以下にＥＶＯＨの製造方法を具体的に説明する。エチレンと酢酸ビニルの重合は溶液重合に限るものではなく、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良く、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。

溶媒；アルコール類が好ましいが、その他エチレン、酢酸ビニル及びエチレン

－酢酸ビニル共重合体を溶解し得る有機溶剤（ジメチルスルホキシドなど）を用いることができる。アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール等を用いることができ、特にメチルアルコールが好ましい。

触媒；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－メチル－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及びイソブチリルパーオキサイド、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サイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物系開始剤等を用いることができる。

温度；２０～９０℃、好ましくは４０℃～７０℃。

時間(連続式の場合は平均滞留時間)；２～１５時間、好ましくは３～１１時間。

重合率;仕込みビニルエステルに対して１０～９０％、好ましくは３０～８０％。

重合後の溶液中の樹脂分；５～８５％、好ましくは２０～７０％。

共重合体中のエチレン含有率；通常３～７０モル％、好ましくは１０～６０モル％、さらに好適には２０～５５モル％、最適には２５～５５モル％。

なお、エチレンと酢酸ビニ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、イソブチレン、α－オクテン、α－ドデセン等の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、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、あるいはモノ又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類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；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、塩化ビニリデン等を少量共存させることも可

能である。

所定時間の重合後、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、未反応酢酸ビニルを追い出す。エチレンを蒸発除去したエチレン－酢酸ビニル共重合体溶液から未反応の酢酸ビニ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該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酢酸ビニルの混合蒸気を留出させ、塔底部より未反応酢酸ビニルを除去した該共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

未反応酢酸ビニルを除去した該共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、該共重合体中の酢酸ビニ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。

該共重合体溶液濃度；１０～５０％。

反応温度；３０～１５０℃。

触媒使用量；０．００５～０．６当量（酢酸ビニル成分当り）。

時間（連続式の場合、平均滞留時間）；１０分～６時間。

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（酢酸ビニル成分当り）。

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酢酸ビニル成分の８０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上、更に好ましくは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。

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。

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。

こうして得られたＥＶＯＨ溶液は通常ＥＶＯＨ１００重量部に対して沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有する。アルコールの含有量は好適には７０重量部以上であり、より好適には８０重量部以上である。またアルコールの含有量は好適には１０００重量部以下であり、より好適には５００重量部以下である。アルコールの含有量をこの範囲とすることで、ＥＶＯＨ溶液の流動性が確保されるとともに、効率のよい樹脂製造が可能である。アルコールは好適にはメタノールである。

なお、上記ケン化後のＥＶＯＨ溶液はアルコール溶液のみならず、必要に応じて水などの他の溶媒を添加した混合溶媒の溶液であっても構わない。水を加える方法としては、前述の特開平１１－９０９２７号に記載された方法などを挙げることができる。

本発明の工程１は、例えば上記のようにして得られた、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するＥＶＯＨ溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するＥＶＯＨ含水組成物を前記装置から導出する工程である。

上記装置は特に限定されるものではなく、容器の中で水と接触させてもよいし、押出機のような混練装置の中で水と接触させてもよい。大量に処理するためには、容器の中で水と接触させることが好ましく、特に水蒸気と接触させることが好ましい。

すなわち、本発明における工程１の好適な実施態様は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するＥＶＯＨ溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導出し、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するＥＶＯＨ含水組成物を前記容器から導出する工程である。

容器に導入したＥＶＯＨ溶液を容器内で水蒸気と接触させる方法は特に限定されず、連続式、回分式のいずれの方法によってもよい。また、容器の形態についても特に限定されるものではないが、連続式の場合には塔型容器が、回分式の場合には槽型容器がそれぞれ好適である。生産効率を考えれば工業的には連続式の方が好ましい。塔型容器としては、多孔板塔、泡鐘塔などの棚段塔、リング型充填物などの入った充填塔を例示することができる。

容器に導入されたＥＶＯＨ溶液と水蒸気とは、アルコール除去効率の観点から向流で接触させることが好ましい。例えば、塔型容器において、ＥＶＯＨ溶液を塔上部から導入し、水蒸気を塔下部から導入して前記溶液と向流接触させ、ＥＶＯＨ含水組成物を塔下部から導出し、アルコールを水蒸気とともに塔上部から導出する方法などを好適な実施態様として挙げることができる。塔上部から導出さ

れたアルコール蒸気と水蒸気は凝縮器で凝縮し、アルコール水溶液として回収し、必要に応じ精製して再使用することができる。

水蒸気の導入量は、少なすぎると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、ＥＶＯＨ溶液の導入量に対して重量比で表示して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溶液と接触させる水蒸気は、水蒸気１００重量部に対して１０重量部以下のアルコールを含んでいても構わないが、効率よくアルコールを除去するためには、水蒸気中にアルコールを含まないことが好ましい。

容器内の温度は１００～１５０℃であることが好ましい。容器内の温度が１００℃未満の場合には、ＥＶＯＨ含水組成物の流動性が不十分となり、容器内でゲル化したり、閉塞を起こしたりするおそれがある。より好適には１１０℃以上であり、さらに好適には１２０℃以上である。一方、容器内の温度が１５０℃を超える場合には、ＥＶＯＨが劣化する場合がある。より好適には１４０℃以下である。

また、容器内の圧力は、あまり低いとアルコールの除去効率が悪く、また、あまり高いと容器内のＥＶＯＨ溶液の温度が上昇してＥＶＯＨの熱劣化が生じやすくなるため、好ましくは１～６ｋｇ／ｃｍ^2、より好ましくは１．５～５ｋｇ／ｃｍ^2、さらにより好ましくは２～４ｋｇ／ｃｍ^{2}である。

この場合において、ＥＶＯＨ溶液は容器内で水蒸気と直接接触し、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、溶媒が水のみ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ことが見出された。その結果、例えば塔型の容器などを用いて連続的に処理することも容易となった。

装置から導出されるＥＶＯＨ含水組成物は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するものであり、流動状態で当該容器から導出される。ＥＶＯＨ含水組成物中のアルコールの含有量は、好適には０～５重量部、より好適には０～１重量部、さらに好適には０～０．１重量部である。アルコールの含有量が少ないことにより、析出などの後工程でメタノ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、ＥＶＯＨ含水組成物中の水の含有量は１０～１０００重量部である。水の含有量が１０重量部未満では、容器内での流動性が不足する。好適には３０重量部以上であり、さらに好適には５０重量部以上である。一方、水の含有量が１０００重量部を超えると、ストランド状に析出させる場合に安定に析出することが困難になり、また、溶融状態で切断する場合にも切断後のペレットが相互に融着したり形状が不均質になったりする問題が生じる。好適には５００重量部以下であり、さらに好適には２００重量部以下である。

こうして得られたＥＶＯＨ含水組成物は、通常、金属換算で０．１～５重量％のアルカリ金属塩の他、副生塩類、その他不純物などを含有する。

本発明では、工程１で前記装置から導出されたＥＶＯＨ含水組成物を切断してＥＶＯＨ含水組成物ペレットを得る工程（工程２）を有する。切断する方法は特に限定されず、例えば、溶融状態で直接切断する方法や、溶融状態のＥＶＯＨ含水組成物を凝固液中にストランド状に押出して凝固させてから切断する方法などを挙げることができる。

上記ＥＶＯＨ含水組成物を溶融状態で直接切断する場合、容器から導出されたＥＶＯＨ含水組成物を切断する方法としては、ホットカット方式または水中カット方式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。ホットカッ

ト方式で使用されるホットカッターの一例を第１図に示す。１はＥＶＯＨ含水組成物の供給口、２はダイ、３は回転刃、４は回転軸、５はカッター箱、６は冷却水供給口、７は冷却水、８は水膜、９はペレット排出口、１０は冷却水およびペレットである。

ＥＶＯＨ含水組成物中の水分が多いと、ＥＶＯＨ含水組成物から水分が分離し、かかる分離水がノズルから排出されるために、安定したカットが困難になることがある。従って、ストランドを切断する場合と同様、ＥＶＯＨ中の水分をあらかじめニーダなどで減少させた後に、ノズルから吐出して切断することが好ましい。ここで、ニーダとは、液の排出口を設けたシリンダーとそれに装着するスクリューから構成されたものをいう。

このように溶融状態で切断する方法は、ストランドを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、溶融状態で切断することによりＥＶＯＨ含水組成物ペレットの製造が容易である。溶融状態で切断されたペレットは、形状が若干不揃いになる傾向があるが、本発明においては工程４及び５において、押出機内で溶融混練してから切断して再度ペレット化するので、この段階では不揃いであってもよく、むしろ生産性を優先して溶融状態で切断することが好ましい。

ストランド状に押出して凝固させてから切断する場合、容器から導出されたＥＶＯＨ含水組成物は、ノズルから凝固液中に押出して、所望の径のストランドとする。このときＥＶＯＨ含水組成物の含水率が高すぎると、ＥＶＯＨ含水組成物から水分が分離し、かかる分離水がノズルから排出されるために、連続したストランドを得ることが困難になることがある。従って、ＥＶＯＨ中の水分をあらかじめニーダなどで減少させた後にノズルから押出し、ストランド状に凝固させるのが好ましい。

上記凝固液には、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。ＥＶＯＨのメタノール溶液またはメタノール／水混合溶液を凝固液中に押

出していた従来の方法では、吐出したストランドが析出する前に凝固浴中で浮き上がるのを防止するために、凝固液にメタノールを配合して凝固液の比重を小さくする必要があったが、本発明では凝固速度が速いためアルコールを含まない水を凝固浴に用いることができ、作業環境および周辺環境の保全の点で優れている。

凝固液の温度は０～５０℃であることが好ましく、押出す際の溶融状態のＥＶＯＨ含水組成物の温度は１００～１５０℃であることが好ましい。この温度差によって、ＥＶＯＨ含水組成物を短時間で凝固させることができる。凝固液の温度はより好適には０～３０℃である。また、溶融状態のＥＶＯＨ含水組成物の温度は、より好適には１１０～１４０℃である。凝固したストランドは、カッターで切断してペレットにする。カッターとしてはストランドカッターが好適に用いられる。

得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットの含水率は、２０～５０重量％であることが好適である。ニーダなどを用いて含水率を減少させても、２０重量％未満にまで減少させる事は困難であり、通常は２５重量％以上である。また、５０重量％を超える場合には乾燥の効率が低下するおそれがあり、より好適には４５重量％以下である。

こうして得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットは、通常ケン化触媒残渣であるアルカリ金属塩、例えば酢酸ナトリウムを含んでおり、そのために着色などの問題が生じるため、洗浄液に浸漬してケン化触媒残渣を除去することが好ましい。ＥＶＯＨ含水組成物ペレットは、多孔質の形状を有しているため、洗浄効率が良好であるので、工程２の後で洗浄操作を施してから、工程３以降の操作に供することが好ましい。工程３以降の操作の後で洗浄する場合には洗浄効率が低下する。通常、洗浄前の含水ペレットのアルカリ金属塩含有量はアルカリ金属換算で１００～１００００μｍｏｌ／ｇ（ＥＶＯＨ重量当り）程度である。洗浄方法は特に限定されないが、水で洗浄する方法が好適である。このとき洗浄液として使用する水は、アルカリ金属イオンを効率的に除去するために、酢酸などの酸の水溶液であってもよい。また、水による洗浄と酸による洗浄を併用して、効率的にケン

化触媒残渣の含有量を減少させることも好ましい。

洗浄温度は、通常０～９５℃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。

洗浄後の含水ペレットのアルカリ金属含有量をアルカリ金属換算で０～５０μｍｏｌ／ｇ（ＥＶＯＨ重量当り）まで減少させることが好適である。アルカリ金属含有量の上限は、より好ましくは４０μｍｏｌ／ｇであり、さらに好ましくは３０μｍｏｌ／ｇであり、特に好ましくは２０μｍｏｌ／ｇである。

含水ペレットを洗浄する方法は特に限定されるものではなく、回分式処理容器又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含水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。

ＥＶＯＨペレットには、熱安定性などの品質を向上させるために、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種の添加剤を添加することが好ましい。

洗浄操作後に上記添加剤を含有させてから、工程３の乾燥機に導入することが好ましい。乾燥機に導入する前にこれらの添加剤を含有させておくことで、乾燥機中で加熱されたときの熱劣化を効果的に防止することができる。特に添加剤としてカリウム塩を添加する場合には、ＥＶＯＨペレット中に残存するケン化触媒残渣であるナトリウム塩との間で金属イオンの交換が起こり、ＥＶＯＨペレット中のナトリウム塩が効率的に除去されるので、乾燥操作や溶融混練操作における熱劣化をより効果的に防ぐことができる。また、工程２で得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットは多孔質であるため、上記添加剤を効率よく含有させることができる。

上記添加剤の添加方法に特に制限はなく、公知の方法が採用できる。前記添加剤を含む水溶液にＥＶＯＨ含水組成物ペレットを浸漬させて、これらを吸着させる方法が好適である。以下、これらの添加剤について、その種類、ＥＶＯＨ中の

含有量及び添加剤を含む水溶液に含水ペレットを浸漬する場合の水溶液中の濃度について説明する。

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、酢酸が好ましい。本発明の乾燥後のＥＶＯＨペレット中のカルボン酸の含有量は、あまり少ないと溶融成形時に着色が発生することがあり、また、あまり多いと層間接着性が不十分となることがあるので、０．１～５０μｍｏｌ／ｇが好ましい。カルボン酸の含有量の下限は好適には０．５μｍｏｌ／ｇ以上であり、より好適には０．８μｍｏｌ／ｇ以上である。また、カルボン酸の含有量の上限は好適には２０μｍｏｌ／ｇ以下であり、より好適には１０μｍｏｌ／ｇ以下である。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを浸漬する水溶液中のカルボン酸の濃度が０．０５～５０ｍｍｏｌ／Ｌであることが、適当な量のカルボン酸を乾燥ＥＶＯＨペレット中に含有させることができて好適である。カルボン酸の濃度の下限値は、より好適には０．１ｍｍｏｌ／Ｌ以上であり、さらに好適には０．５ｍｍｏｌ／Ｌ以上である。またその上限値は、より好適には３０ｍｍｏｌ／Ｌ以下であり、さらに好適には１５ｍｍｏｌ／Ｌ以下である。５０ｍｍｏｌ／Ｌを超えると、ＥＶＯＨがゲル化しやすく、成形品の外観が悪化するおそれがある。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを、上述のようにカルボン酸を含有する水溶液と接触させる代わりに、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることもできる。その場合には、接触させた後の含水ペレットを乾燥させる際に酢酸等のカルボン酸が大気中に放出されることがなく、周辺環境及び作業環境に悪影響を及ぼしにくい。また、本発明では、当該水溶液と接触させた後のＥＶＯＨ含水組成物ペレットを、工程３において乾燥機中で乾燥させるが、その乾燥速度が早いことが特徴の一つである。水分が揮発しやすい本発明のＥＶＯＨ含水組成物ペレットの水分を低下させる際には、同時に酢酸等のカルボン酸も揮発しやすい。このため、ＥＶＯＨ含水組成物ペレットにカルボン酸を含有させる場合には、最終的な含有量

を制御しにくくなるおそれがある。環境保護の面からも、最終的な含有量の制御の面からも、本発明の製法においては、カルボン酸を含有する水溶液と接触させる代わりに、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることが好ましい。

炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる際の、前記水溶液の含有する炭酸ガスの量は特に限定されるものではなく、適宜調整されるものであるが、空気中に存在する炭酸ガスが自然に溶解するような程度の量よりも多い量を溶解させる必要がある。水溶液中の炭酸ガスの濃度（遊離の二酸化炭素と炭酸の合計）は好適には、０．５ｍｍｏｌ／Ｌ以上で、より好適には２ｍｍｏｌ／Ｌ以上、さらに好ましくは１０ｍｍｏｌ／Ｌ以上の範囲である。また炭酸ガスの溶解度を上げるために、１．５～１０気圧程度の加圧条件下で処理を行なっても良い。

前記添加剤及び炭酸ガスを含有する水溶液のｐＨは、３．５～６．５であることが好適である。一定量以上の炭酸ガスを含有することで、このような酸性の水溶液にすることができる。ｐＨの値はより好適には３．８以上であり、さらに好適には４以上である。またｐＨの値はより好適には６以下であり、さらに好適には５．７以下であり、最適には５．５以下である。

前記添加剤及び炭酸ガスを含有する水溶液の調整方法は特に限定されない。予め炭酸ガスを溶解させた水溶液の中に、前記添加剤を添加しても良い。逆に、前記添加剤を予め溶解させた水溶液の中に炭酸ガスを溶解させても良い。また、それぞれの水溶液を予め作成しておいて、それを混合しても構わない。また、上述のようにカルボン酸の代わりに炭酸ガスを含有する水溶液を使用する場合には、前記水溶液は、カルボン酸又はその塩を含有しないことが望ましい。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる場合、本発明の製造方法で得られる乾燥ＥＶＯＨペレットが、９５℃の水に１０時間浸漬処理して抽出されるカルボン酸根（Ｃ１）を０～２μｍｏｌ／ｇ含有することが好ましい。９５℃の水で１０時間浸漬処理することで、ＥＶＯＨ樹脂中に含まれているカルボン酸とカルボン酸塩の大部分が抽出されると想定されるので、カルボン酸根（Ｃ１）は、これらの合計含有量にほぼ対応する数値が示されている

ものである。すなわち、カルボン酸及びカルボン酸塩の含有量が極めて少ないＥＶＯＨペレットが好適である。カルボン酸根（Ｃ１）の含有量は好適には１．５μｍｏｌ／ｇ以下であり、より好適には１μｍｏｌ／ｇ以下であり、さらに好適には０．５μｍｏｌ／ｇである。

またそのとき、本発明の製造方法で得られる乾燥ＥＶＯＨペレットが、９５℃の０．０５規定水酸化ナトリウム水溶液に１０時間浸漬処理して抽出されるカルボン酸根（Ｃ２）を０～４０μｍｏｌ／ｇ含有することが好ましい。９５℃の０．０５規定水酸化ナトリウム水溶液に１０時間浸漬処理することにより、ＥＶＯＨ樹脂中に含まれているカルボン酸とカルボン酸塩の大部分が抽出されるのみならず、ＥＶＯＨ樹脂中に残存する未ケン化のカルボン酸エステル基の大部分においてケン化反応が進行し、加水分解生成物であるカルボン酸根が遊離、抽出されるものである。すなわち、カルボン酸、カルボン酸塩、カルボン酸エステル基の合計含有量の少ないＥＶＯＨペレットが好適である。カルボン酸根（Ｃ２）の含有量は好適には２０μｍｏｌ／ｇ以下であり、より好適には１０μｍｏｌ／ｇ以下であり、さらに好適には５μｍｏｌ／ｇ以下であり、最適には２μｍｏｌ／ｇである。

ＥＶＯＨ樹脂の溶融成形時においては、通常２００℃以上の温度になることから、その温度においては多くの化学反応が進行し得る。ＥＶＯＨ樹脂に含有されるカルボン酸エステル基は、水と反応して加水分解されてカルボン酸を遊離したり、カルボン酸やカルボン酸塩とエステル交換反応を行ったりすることが考えられる。また、カルボン酸やカルボン酸塩がＥＶＯＨの水酸基と反応してカルボン酸エステル基を生成したり、カルボン酸エステル基とエステル交換反応を行ったりすることが考えられる。つまり、溶融成形、特に長時間の溶融成形においては、このような加熱溶融時における溶融樹脂内での化学反応を無視することができない。

カルボン酸の代わりに炭酸ガスを含有する水溶液を使用するのは、この点に着目したものであり、相互に変換しえるカルボン酸、カルボン酸塩及びカルボン酸

エステルの含有量の合計量をもって、ＥＶＯＨ樹脂の溶融安定性改善と臭気発生防止を図ろうとするものである。当初から遊離した形である９５℃の水に１０時間浸漬処理して抽出されるカルボン酸根（Ｃ１）の量を極めて少なくし、加熱溶融条件下で遊離しうるものも含めた量である９５℃の０．０５規定水酸化ナトリウム水溶液に１０時間浸漬処理して抽出されるカルボン酸根（Ｃ２）の量を一定値以下にすることで、極めてロングラン性に優れたＥＶＯＨペレットを提供できるのである。

本発明の製造方法で得られるＥＶＯＨペレットが、アルカリ金属塩を含有することが、層間接着性及びロングラン性を確保する点から好ましい。アルカリ金属塩のカチオン種は特に限定されない。リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩及びセシウム塩から選択されるが、ナトリウム塩及びカリウム塩が好適であり、カリウム塩が特に好適である。カリウム塩を使用することで、層間接着性及びロングラン性がともに優れたＥＶＯＨペレットが得られる。アルカリ金属塩のアニオン種も特に限定されない。炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、水酸化物、カルボン酸塩等として添加することができ、中でも、炭酸塩、炭酸水素塩及び水酸化物として添加することが好ましい。また、下記に示すように、ホウ酸塩として添加することも好ましい。

乾燥後のＥＶＯＨペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属換算で０．１～２０μｍｏｌ／ｇであることが好ましい。アルカリ金属塩を含有することで、層間接着性、溶融時の耐着色性及びロングラン性が改善される。含有量が０．１μｍｏｌ／ｇ未満では層間接着性、溶融時の耐着色性あるいはロングラン性が不十分になることがあり、２０μｍｏｌ／ｇを超えると溶融時の耐着色性が不十分になることがある。０．１～０．３μｍｏｌ／ｇの範囲では溶融時の耐着色性及びロングラン性は比較的良好であるが、他の樹脂との多層構成で使用する場合、通常の酸無水物変性の接着性樹脂では接着強度は不十分となる場合がある。アルカリ金属塩の含有量の下限はより好適には０．３μｍｏｌ／ｇ以上であり、さらに好適には０．５μｍｏｌ／ｇ以上である。アルカリ金属塩の含有量の

上限はより好適には１５μｍｏｌ／ｇ以下であり、さらに好適には１０μｍｏｌ／ｇ以下であり、特に好適には８μｍｏｌ／ｇ以下である。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを浸漬する水溶液中のアルカリ金属塩の含有量の好適な範囲は含水ペレットの含水率の影響を受けるが、一般に０．０５～４０ｍｍｏｌ／Ｌであることが好ましい。前記水溶液のアルカリ金属塩の含有量のより好適な下限は０．１ｍｍｏｌである。また、より好適な上限は２０ｍｍｏｌ／Ｌである。

本発明の製造方法で得られるＥＶＯＨペレットが、ホウ素化合物を含有することが、溶融成形時のロングラン性をより改善できて好ましい。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、水素化ホウ素類等が挙げられるが、これらに限定されない。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、単にホウ酸と表示する場合がある）が好ましい。

乾燥後のＥＶＯＨペレット中のホウ素化合物の含有量は、あまり少ないと熱安定性の改善効果が少なく、また、あまり多いとゲル化して成形性不良となることがあるので、その含有量は、ホウ素元素換算値で１～２００μｍｏｌ／ｇであることが好適である。２μｍｏｌ／ｇ以上であることがより好適であり、３μｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好適である。また１５０μｍｏｌ／ｇ以下であることがより好適であり、１００μｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好適である。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを浸漬する水溶液中のホウ素化合物の濃度がホウ素元素換算で０．１～５０ｍｍｏｌ／Ｌであることが、適当な量のホウ素化合物を乾燥ＥＶＯＨペレット中に含有させることができて好適である。ホウ素化合物の濃度の下限値は、より好適には０．５ｍｍｏｌ／Ｌ以上であり、さらに好適には１ｍｍｏｌ／Ｌ以上である。またその上限値は、より好適には４０ｍｍｏｌ／Ｌ以下であり、さらに好適には３０ｍｍｏｌ／Ｌ以下である。５０ｍｍｏｌ／Ｌ

を超えると、ＥＶＯＨがゲル化しやすく、成形品の外観が悪化するおそれがある。

本発明の製造方法で得られるＥＶＯＨペレットが、リン酸化合物を含有していることも好ましい。適当な量を添加することで、得られるＥＶＯＨペレットを溶融成形した際の成形物の着色及びゲル・ブツの発生を抑制することが可能な場合がある。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。

リン酸化合物の添加は任意であるが、乾燥後のＥＶＯＨペレット中のリン酸化合物の含有量は、リン酸根換算で０～５μｍｏｌ／ｇであることが好適である。すなわち、リン酸根含有量（Ｄ１）は、５μｍｏｌ／ｇ以下であることが好適であり、４μｍｏｌ／ｇ以下であることがより好適であり、３μｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好適であり、最適には１．５μｍｏｌ／ｇ以下である。一方、リン酸根含有量（Ｄ１）は、好適には０．０５μｍｏｌ／ｇ以上であり、より好適には０．１μｍｏｌ／ｇ以上であり、さらに好適には０．１５μｍｏｌ／ｇ以上であり、最適には０．２μｍｏｌ／ｇ以上である。添加する場合の含水ペレットを浸漬する水溶液中のリン酸化合物の濃度はリン酸根換算で０～１０ｍｍｏｌ／Ｌの範囲が適当であり、より好ましくは０～５ｍｍｏｌ／Ｌの範囲である。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させて、しかもリン酸化合物を添加する場合には、本発明で製造されるＥＶＯＨペレットを溶融成形して得られる溶融成型品において、リン酸根換算でのリン酸根含有量（Ｄ１：μｍｏｌ／ｇ）と、リン元素含有量（Ｄ２：μｍｏｌ／ｇ）との比（Ｄ１／Ｄ２）が０．４以下であることが好ましい。

ここで、リン酸根含有量（Ｄ１）は、溶融成形品を水溶液中に浸漬し、抽出されるリン酸化合物の量である。すわわち、リン酸又はその塩として樹脂組成物中

に含有されていて、水溶液によって抽出されることの可能なリン酸化合物の量を示すものである。一方、リン元素含有量（Ｄ２）は、例えば、溶融成形品を完全燃焼させた灰分を溶解させた水溶液中に含まれるリン元素の量を発光分析して得られる値である。すなわち、水溶液中の抽出操作によって抽出されるもののみならず、溶融成形品に含まれている全リン元素を定量するものである。したがって、比（Ｄ１／Ｄ２）が０．４以下であるということは、溶融成形品に含有される全リン元素のうちの半分以上が、抽出不能な形で含まれているということである。

従来、ＥＶＯＨにリン酸化合物を含有させた場合においては、樹脂組成物中に含まれるリン酸化合物はほぼ全量が抽出可能であり、それを溶融成形した後においてもほとんどのリン酸化合物を抽出することが可能であった。したがって、溶融成形後においても、比（Ｄ１／Ｄ２）は１に近い値を示していた。これに対し、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させて、しかもリン酸化合物を添加して得られる樹脂組成物は、水溶液に浸漬してリン酸化合物を含有させて乾燥させただけであれば、そのほとんどは抽出可能であるにもかかわらず、溶融状態で加熱されることによって、抽出が不可能になるものである。

本発明の溶融成形品中に含まれるリン元素が、どのような化学構造で存在しているのかは必ずしも明らかではないが、リン酸化合物がＥＶＯＨの水酸基と反応してリン酸エステルを形成していることが推定される。このようにＥＶＯＨの分子鎖に固定されることによって、抽出が不可能になっているものと推定される。酢酸などのカルボン酸を含有する水溶液に浸漬する代わりに、炭酸ガスを含有する水溶液に浸漬することで、このような樹脂組成物が得られたのではないかと考えられる。

こうして得られた比（Ｄ１／Ｄ２）が０．４以下である溶融成形品は、ロングラン性に優れている。ＥＶＯＨの分子鎖に固定されていると推定されているリン元素が熱安定性に寄与していることも考えられる。比（Ｄ１／Ｄ２）は、好適には０．３５以下であり、より好適には０．３以下であり、さらに好適には０．２５以下であり、最適には０．２以下である。

このときのリン元素含有量（Ｄ２）の好適な範囲は、溶融成形する前のリン酸根含有量（Ｄ１）の好適な範囲と同じである。リン元素含有量（Ｄ２）は、溶融成形の前後で実質的に変化しないからである。好適には５μｍｏｌ／ｇ以下であり、より好適には４μｍｏｌ／ｇ以下であり、さらに好適には３μｍｏｌ／ｇ以下であり、最適には１．５μｍｏｌ／ｇ以下である。一方、リン元素含有量（Ｄ２）は、好適には０．０５μｍｏｌ／ｇ以上であり、より好適には０．１μｍｏｌ／ｇ以上であり、さらに好適には０．１５μｍｏｌ／ｇ以上であり、最適には０．２μｍｏｌ／ｇ以上である。

本発明の製造方法で得られるＥＶＯＨペレットが、アルカリ土類金属塩を含有していても良い。用途によっては、適当な量を添加することで、得られるＥＶＯＨペレットを溶融成形した際のロングラン性を改善することが可能な場合がある。ただし、カルボン酸を含有する代わりに炭酸ガスを含有する水溶液にＥＶＯＨ含水組成物ペレットを接触させる場合には、アルカリ土類金属塩は難溶性の炭酸塩を形成しやすいため、大量に添加するのは適当ではない。

アルカリ土類金属塩のカチオン種は特に限定されない。マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩などが挙げられるが、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も特に限定されない。炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、水酸化物、カルボン酸塩等として添加することができる。水溶液がカルボン酸を含有する場合にはカルボン酸塩として添加することが望ましい。水溶液が炭酸ガスを含有する場合には、炭酸塩、炭酸水素塩及び水酸化物として添加することが好ましい。

アルカリ土類金属塩の添加は任意であるが、乾燥後のＥＶＯＨペレット中のアルカリ土類金属塩の含有量は、アルカリ土類金属換算で０～１０μｍｏｌ／ｇであることが好適である。５μｍｏｌ／ｇ以下であることがより好適であり、３μｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好適である。特に、溶融成形時の着色の抑制を重視する場合には、アルカリ土類金属塩の含有量は２μｍｏｌ／ｇ以下であることがより好適であり、１μｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好適であり、実

質的に含有しないことが好ましい。

添加する場合の含水ペレットを浸漬する水溶液中のアルカリ土類金属塩の濃度はアルカリ土類金属換算で０～１０ｍｍｏｌ／Ｌの範囲であり、アルカリ土類金属塩を乾燥ＥＶＯＨペレット中に含有させることができて好適である。またその上限値は、より好適には５ｍｍｏｌ／Ｌ以下であり、さらに好適には３ｍｍｏｌ／Ｌ以下である。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットに接触させる前記水溶液の温度は特に限定されるものではないが、１０～９０℃であることが好ましい。１０℃未満では、添加剤を含水ペレット中に均一に含有させるのに時間がかかるおそれがあり、９０℃を超えると、含水ペレット同士が融着するおそれがある。特に、炭酸ガスの含有する水溶液に浸漬する場合には、飽和溶解度が低下し、十分な量の炭酸ガスを前記溶液中に含有させることが困難な場合がある。前記水溶液の温度は、より好適には２０℃以上であり、さらに好適には３０℃以上である。また、より好適には８５℃以下であり、さらに好適には８０℃以下である。炭酸ガスの含有する水溶液に浸漬する場合で、７０℃以上の高い温度で接触させる場合は炭酸の溶解度が少なくなるので、１．５～１０気圧程度の加圧下で接触させることが好適である。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを前記水溶液に接触させる時間は、含水ペレットの形態によってその好適範囲が異なるが、１～１０ｍｍ程度の含水ペレットの場合には１時間以上であることが好ましく、２時間以上であることがより好ましい。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを前記水溶液に接触させる方法は特に限定されない。含水ペレットを予め水に接触させておいて、炭酸ガスや添加剤を後から水中に溶解させることもできるが、予めこれらを溶解させて調整した水溶液を含水ペレットと接触させる方法が、添加剤を均一に含有する安定した品質のＥＶＯＨペレットが得られて好ましい。

ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを前記水溶液に接触させる方式は、バッチ方式、連続方式のいずれによる方式も採用可能である。連続方式においては、例えば塔型の容器の中で含水ペレットを徐々に下方に移動させながら、連続的に供給され

る水溶液と接触させる方法などが、好適なものとして挙げられる。また、複数の水溶液を調製して、複数回に分けて接触させても構わない。

なお、ここで前記添加剤を添加する操作を行わずに、別途工程４において押出機内で添加することも可能である。また、ここで特定の成分の添加操作を行った上で、さらに別途工程４において別の成分を押出機内で添加することも可能である。工程４において添加する方法については後述する。

こうして、必要に応じて洗浄操作および／または添加剤の添加操作を経て、得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットは工程３の乾燥機に導入される。工程２で得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットは、多孔質であり、乾燥速度が速いので、低い乾燥温度で、しかも短時間で乾燥することができる。

乾燥機に導入される際のＥＶＯＨ含水組成物ペレットの含水率は２０～５０重量％であることが好適である。ニーダなどを用いて含水率を減少させても、２０重量％未満にまで減少させる事は困難であり、通常は２５重量％以上である。また、５０重量％を超える場合には乾燥の効率が低下するおそれがあり、好適には４５重量％以下である。

工程３で含水率を低下させた後のペレットの含水率は、１０重量％以下であることが好適である。含水率が１０重量％を超える場合には工程４においてさらに含水率を低下させることになるが、その場合には押出機の滞留時間が長くなるとともに、押出機の長さ（Ｌ／Ｄ）も長くなって設備コストが増大することになる。工程３の後の含水率は７重量％以下であることがより好ましく、５重量％以下であることがさらに好ましい。一方、含水率が０．１重量％未満になるまで乾燥させた場合には、工程３の所要時間が長くなって生産速度が低下するとともに、高温で乾燥させる場合にはＥＶＯＨが熱劣化するおそれもある。工程３の後の含水率は０．３重量％以上であることがより好ましい。

工程３で含水率を低下させた後のペレットの含水率を１～１０重量％、好適には２～１０重量％とする場合には、通常工程４においてさらに含水率を低下させる必要があるが、工程３の所要時間が短時間になって生産効率が向上するととも

に、工程３における熱劣化を防止できて好ましい。一方、工程３で含水率を低下させた後のペレットの含水率を０．１～１重量％、好適には０．１～０．８重量％とする場合には、工程３の所要時間が長くなる場合があるが、工程４においてさらに含水率を低下させる必要が小さいので、工程４で使用する押出機を安価なものにできて好ましい。これらの実施態様は状況に応じて、好適な方を適宜選択することができる。

工程３で使用される乾燥機は特に限定されず、熱風乾燥機などを使用することができる。乾燥機は流動式乾燥機であっても静置式乾燥機であっても良く、これらを組み合わせて使用してもよい。例えば、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を採用することもできる。

工程３における乾燥温度は特に限定されないが、４０～１５０℃で０．１～１５時間乾燥することが好ましい。工程２で得られるＥＶＯＨ含水組成物ペレットは低温でも迅速な乾燥が可能であり、熱劣化を抑制することができる。乾燥温度はより好適には１２０℃以下であり、さらに好適には１００℃以下であり、最適には９０℃以下である。乾燥時間は乾燥温度や目的とする水分量によって異なるが、より好適には０．５時間以上であり、さらに好適には１時間以上である。またより好適には５時間以下であり、さらに好適には３時間以下である。空気中で乾燥しても良いし窒素等の不活性ガス中で乾燥しても良い。不活性ガス中で乾燥する場合には、乾燥温度を高めに設定しても熱劣化が生じにくい。

工程３で含水率を低下させたペレットは押出機に投入され、押出機内で溶融混練する工程（工程４）に供される。以下、工程４について説明する。使用される押出機の種類は特に限定されず、一軸押出機であっても二軸押出機であってもよい。工程４において一定量以上の水分、例えば１重量％以上の水分を除去する場合には、二軸押出機を使用することが好ましい。このとき、スクリューの回転方向が同方向の二軸押出機や、Ｌ／Ｄが１５以上の二軸押出機を使用することがより好ましい。シリンダーとしてはブロックシリンダーが好ましい。スクリューとしては、セグメントタイプのものが好ましい。また、工程４においてカルボン酸、

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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加する場合にも、上記の二軸押出機を使用することが好ましい。逆に、工程４において水分量を減少させる必要性が小さいとき、例えば除去される水分量が１重量％未満の場合には、一軸押出機を使用することが好ましい。この場合には、設備コストの安い装置でペレット形状を整えることができる。

ペレットはホッパーなどから押出機内に導入することができるが、このときホッパーに不活性ガスを吹き込みながらペレットを投入することによって、押出機内を不活性ガス雰囲気に保つことが好ましい。これによって、溶融混練中のＥＶＯＨの劣化を抑制することができる。例えば、得られたＥＶＯＨのペレットを押出成形してフィルムを製造するときに、ダイへの樹脂の付着が少なく、押出安定性およびロングラン性に優れ、得られるフィルム中のゲル状ブツやフィッシュアイ等の欠点を少なくすることができ、フィルムの着色を抑制することができる。

工程４の押出機内に導入される前のＥＶＯＨペレットの含水率は、工程３のところで説明したように、０．１～１０重量％であることが好ましい。工程４で押出機から吐出されたＥＶＯＨペレットの含水率は１重量％以下であることが好ましく、より好適には０．５重量％以下であり、さらに好適には０．３重量％以下である。工程３と工程４の両方の工程によって効率的に乾燥するという点からは、工程４において溶融樹脂から水分を除去することが好ましい。工程４の前後において含水率が０．１重量％以上減少することが好ましく、０．３重量％以上減少することがより好ましく、１重量％以上減少することがさらに好ましい。

押出機に導入されるＥＶＯＨペレットの含水率が１～１０重量％である場合には、工程４において一定量の水分を除去する必要があり、押出機内にベントなどの脱水用の装置を付加する必要がある場合が多い。一方、押出機に導入されるＥＶＯＨペレットの含水率が０．１～１重量％である場合には、工程４において水分を除去する必要がない場合もあり、そのような場合には押出機内にベント口などの脱水用の装置が不要な場合もある。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。

工程４の押出機内における樹脂温度は、ＥＶＯＨのエチレン含有量などによって異なるが、１３０～２７０℃であることが好ましい。樹脂温度が１３０℃未満の場合は、ＥＶＯＨ樹脂が完全に溶融しないおそれがある。好適には１６０℃以上であり、より好適には１８０℃以上である。また、樹脂温度が２７０℃を超える場合は、ＥＶＯＨが熱劣化を受けやすくなる。好適には２５０℃以下であり、より好適には２４０℃以下である。かかる樹脂温度の調整方法は特に限定されないが、押出機内シリンダーの温度を好適に設定する方法が特に好ましい。ここで、樹脂温度とは、押出機シリンダーに設置した温度センサーにより検出した温度を表わし、検出個所は押出機先端部吐出口付近である。

工程４の押出機内でカルボン酸、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加することも可能である。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。これらの成分のそれぞれの添加効果、および好適な添加量は、既に工程２で得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットを処理するところの記載で述べた通りである。

工程４において前記添加剤の添加形態は特に限定されない。押出機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、ＥＶＯＨ樹脂中に前記添加剤を均質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。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に添加することが好ましい。

前記添加剤を添加する方法としては、前述のように工程２で得られた含水組成

物ペレットを水溶液に接触させる方法でもよいし、工程４において押出機内で添加する方法でもよい。また、工程２で得られたペレットを水溶液に接触させて特定の添加剤を添加した後で、さらに工程４において押出機内で他の添加剤を添加することも好ましい。

工程２で得られたペレットを水溶液に接触させて添加剤を添加する方法は、ペレット中への添加剤の分散性に優れている。また、この方法によってカリウム塩を添加する場合にはケン化触媒残渣であるナトリウム塩をペレットから効率的に除去することもできる。しかしながら、この方法では添加量の制御が必ずしも容易ではなく、使用後の水溶液の廃水処理も必要となる。一方、工程４において押出機内で添加する方法は、水溶液槽が不要であるし、添加量を制御することも容易である。しかしながら、ホウ酸などを添加する場合においては分散性が悪くなることがある。従って、添加剤の性質や製造するＥＶＯＨペレットに要求される性能などに応じて適当な添加操作を選択する必要がある。

工程５において、押出機から吐出されたＥＶＯＨ樹脂をペレット化する方法は特に限定されないが、前記樹脂をダイスからストランド状に押出し、冷却してから適切な長さにカットする方法が例示される。冷却方法は特に限定されないが、水などの低温の液体に短時間接触させる方法や冷風を吹付ける方法が採用される。水に接触させてから切断する場合には、切断後のペレットの表面に付着した水分を除去する操作を施した方がよい場合があり、エアブローによって付着水を除去したり、乾燥機中で短時間乾燥したりしてもよい。ペレットの取り扱いの容易性の観点から、ダイスの口径は２～５ｍｍφが好適であり、ストランドを１～５ｍｍ程度の長さでカットすることが好ましい。こうして形状の整ったペレットを得ることができ、各種成形に供する際に押出し安定性に優れる。また、溶融状態で切断するホットカット方式または水中カット方式も採用することができる。

上記の方法で得られたＥＶＯＨペレットに、重合度、エチレン含有量およびケン化度の異なるＥＶＯＨをブレンドし溶融成形することも可能である。また、該ペレットに他の各種可塑剤、滑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、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を適量添加することも可能である。

こうして得られたＥＶＯＨ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、各種包装用途に用いられる。本発明で得られるＥＶＯＨペレットは熱劣化を受けにくいので着色の少ない成形品を得ることができる。なかでもフィルムは、長時間の成形を行う場合が多く、しかもロングラン成形において問題となりやすいゲルやブツが外観上の問題として顕在化しやすいことから、本発明のＥＶＯＨペレットを使用するのに適した用途である。

第２の発明は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するＥＶＯＨ溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するＥＶＯＨ含水組成物を前記装置から導出する工程；及び

前記ＥＶＯＨ含水組成物を、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる工程；

を有することを特徴とするＥＶＯＨ樹脂の製造方法である。

このようなＥＶＯＨ樹脂の製造方法においては、作業環境や周辺環境にアルコールを揮発させることなくＥＶＯＨ溶液からアルコールを除去することができ、しかも、作業環境や周辺環境にカルボン酸を揮発させることなく、ＥＶＯＨペレットを乾燥することができる。すなわち、環境付加の少ないＥＶＯＨ樹脂の製造方法を提供することができる。また、カルボン酸の代わりに炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることによって、得られるＥＶＯＨ樹脂の溶融安定性が向上し、ロングラン性が改善される。

第２の発明において、ＥＶＯＨの組成やその製造方法などは第１の発明と同様である。また、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するＥＶＯＨ溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触

させて前記アルコールを水とともに導出し、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するＥＶＯＨ含水組成物を前記装置から導出する工程は、第１の発明における工程１と同じ方法を採用することができる。

こうして得られたＥＶＯＨ含水組成物を、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる方法は特に限定されない。第１の発明と同様に、ＥＶＯＨ含水組成物を切断して、ＥＶＯＨペレットを得てから炭酸ガスを含有する水溶液と接触させても構わないし、ペレット化することなく、溶融状態のままで、例えば押出機中で接触させても構わない。通常は、第１の発明の工程２と同様に、前記装置から導出されたＥＶＯＨ含水組成物を切断してＥＶＯＨ含水組成物ペレットを得てから、当該ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることが好ましい。

炭酸ガスを含有する水溶液が、さらにホウ素化合物、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有することも好ましい。これによって、これら各種の添加剤を添加する様々な効果を得ることができる。これらの添加剤の種類、添加方法あるいは添加量などは、第１の発明で説明したとおりである。ただし、作業環境や周辺環境にカルボン酸を揮発させることがない、という本発明の効果を奏するためには、カルボン酸を含まないほうが好ましく、この点については、第１の発明と相違する。

炭酸ガスを含有する水溶液に接触させた後は、第１の発明の工程３で説明したような方法によって、乾燥機中で乾燥しても構わない。ここで含水率が１％以下になるまで乾燥して乾燥ＥＶＯＨペレットを得て、そのまま各種の成形操作に供しても構わないし、さらに溶融混練してからペレット化しても構わない。

また、前記炭酸ガスを含有する水溶液と接触させたＥＶＯＨ含水組成物を、必要に応じて乾燥してから、押出機内で溶融混練することも好ましい。この場合の溶融混練の方法は、第１の発明の工程４において説明したのと同様である。したがって、押出機内でホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカ

リ土類金属塩から選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加することもできるが、カルボン酸は添加しないほうが好ましい。

溶融混練した後で、押出機から吐出されたＥＶＯＨを切断して、ＥＶＯＨペレットを得ることも好ましい。この場合のペレット化の方法は、第１の発明の工程５において説明したのと同様である。

得られたＥＶＯＨペレットの用途は第１の発明で説明したのと同様である。

また、第３の発明は、ＥＶＯＨを、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる工程；及び

前記水溶液と接触させたＥＶＯＨを押出機内で溶融混練する工程；

を有することを特徴とするＥＶＯＨ樹脂の製造方法である。

このようなＥＶＯＨ樹脂の製造方法においては、カルボン酸を含有する水溶液と接触させる代わりに炭酸ガスを含有する水溶液と接触させるので、その後に押出機内で溶融混練する際に、カルボン酸が揮発しない。これによって、カルボン酸含有量の変動に由来する樹脂品質の低下が防止でき、周辺環境に与える負荷も小さいＥＶＯＨ樹脂の製造方法を提供することができる。また、カルボン酸の代わりに炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることによって、得られるＥＶＯＨ樹脂の溶融安定性が向上し、ロングラン性が改善される。

第３の発明において、ＥＶＯＨは、エチレン－ビニルエステル共重合体をケン化して得られるが、その組成や製造方法などは第１の発明で説明したのと同様である。ケン化後のＥＶＯＨは、そのアルコール溶液又は水／アルコール混合溶液を水又は水／アルコール溶液中に析出させて切断してペレット化しても構わないし、第１の発明の工程１及び工程２と同様の方法によってペレット化しても構わない。ペレット化を行わずに溶融状態のままで炭酸ガスを含有する水溶液と接触させることも可能であるが、ＥＶＯＨペレットを炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる方が好適である。

前記炭酸ガスを含有する水溶液が、さらにホウ素化合物、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有することも好ましい。これによって、これら各種の添加剤を添加する様々な効果を得ることができる。これらの添加剤の種類、添加方法あるいは添加量などは、第１の発明で説明したとおりである。ただし、作業環境や周辺環境にカルボン酸を揮発させることがない、という本発明の効果を奏するためには、カルボン酸を含まないほうが好ましい点については、第１の発明と相違する。

炭酸ガスを含有する水溶液に接触させたＥＶＯＨを押出機内で溶融混練する。このとき、予め乾燥してから押出機に供給しても構わないし、乾燥することなく押出機に供給しても構わない。溶融混練する方法は、第１の発明の工程４において説明したのと同様である。このとき、押出機内でホウ素化合物、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加することも好ましい。しかしながら、カルボン酸は添加しないほうが好ましい。

溶融混練した後で、押出機から吐出されたＥＶＯＨを切断して、ＥＶＯＨペレットを得ることも好ましい。この場合のペレット化の方法は、第１の発明の工程５において説明したのと同様である。

得られたＥＶＯＨペレットの用途は第１の発明で説明したのと同様である。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明で使用されるホットカッターの構成の例を示す図である。第２図は実施例１の工程の該略図である。第３図は実施例４の工程の該略図である。第４図は実施例１と比較例１のＥＶＯＨ含水組成物ペレットの乾燥曲線である。

図中の番号の説明は以下のとおりである。

1　ＥＶＯＨ含水組成物の供給口
2　ダイ
3　回転刃
4　回転軸

5 カッター箱
6 冷却水供給口
7 冷却水
8 水膜
9 ペレット排出口
１０ 冷却水およびペレット
１１ 棚段塔
１２ ＥＶＯＨ溶液供給用配管
１３ 水蒸気供給用配管
１４ 気体排出用配管
１５ 凝縮器
１６ 含水組成物排出用配管
１７ ニーダ
１８ 液排出口
１９ ホットカッター
２０ 洗浄容器
２１ 酸処理容器
２２、２３ 熱風乾燥機
２４ 二軸押出機
２５ ペレット仕込みホッパー
２６ ベント口
２７ ダイス
２８ 添加剤供給口

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に

限定されるものではない。以下「%」、「部」とあるのは特に断わりのない限り重量基準である。尚、水はすべてイオン交換水を使用した。

（1）固有粘度

試料とする乾燥ＥＶＯＨペレット０．２０ｇを精秤し、これを含水フェノール（水／フェノール＝１５／８５重量%）４０ｍＬに６０℃にて４時間加熱溶解させ、温度３０℃にて、オストワルド型粘度計にて測定し（ｔ０＝９０秒）、下式により固有（極限）粘度［η］を求めた。

［η］＝（２×（ηsp－１ｎηrel））$^{1/2}$／Ｃ　（１／ｇ）

ηsp＝　ｔ／　ｔ０－１　（specific　viscosity）

ηrel＝　ｔ／　ｔ０　（relative　viscosity）

Ｃ　：ＥＶＯＨ濃度（ｇ／１）

・ｔ０：ブランク（含水フェノール）が粘度計を通過する時間

・ｔ：サンプルを溶解させた含水フェノール溶液が粘度計を通過する時間

（2）ＥＶＯＨペレットの含水率の測定

ＭＥＴＴＬＥＲ社製ＨＲ７３ハロゲン水分率分析装置を用いて、乾燥温度１８０℃、乾燥時間２０分、サンプル量約１０ｇの条件でＥＶＯＨペレットの含水率を測定した。

（3）アルカリ金属塩の定量

凍結粉砕により粒径１mm以下に粉砕した、乾燥ＥＶＯＨペレットの粉末１０ｇと０．０１規定の塩酸水溶液５０ｍＬを１００ｍＬ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、９５℃で１０時間撹拌、加熱抽出した。得られた抽出液２ｍＬを、イオン交換水８ｍＬで希釈した。前記の希釈された抽出液を、（株）横河電機製イオンクロマトグラフィーＩＣ７０００を用いて定量分析し、Ｎａ及びＫイオンの量を定量した。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウ

ム水溶液及び塩化カリウム水溶液を用いて作成した検量線を用いた。こうして得られたＮａ及びＫイオンの量から、乾燥ＥＶＯＨペレットに含まれるアルカリ金属塩の量を金属元素換算値で得た。

イオンクロマトグラフィー測定条件：

カラム　　：(株) 横河電機製のＩＣＳ－Ｃ２５

溶離液　　：５．０ｍＭの酒石酸と１．０ｍＭの２，６－ピリジンジカルボン酸を含む水溶液

測定温度　　：４０℃

溶離液流速　　：１ｍＬ／ｍｉｎ

サンプル打ち込み量：５０μＬ

（４）９５℃の水に１０時間浸漬処理して抽出されるカルボン酸根（Ｃ１）の定量

乾燥ＥＶＯＨペレットを凍結粉砕により粉砕した。得られた粉砕ＥＶＯＨを、呼び寸法１ｍｍのふるい（標準フルイ規格ＪＩＳ　Ｚ－８８０１準拠）でふるい分けした。上記のふるいを通過したＥＶＯＨ粉末１０ｇとイオン交換水５０ｍＬを共栓付き１００ｍＬ三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、９５℃で１０時間撹拌、抽出した。得られた抽出液２ｍＬを、イオン交換水８ｍＬで希釈した。前記の希釈された抽出液を、(株) 横河電機製イオンクロマトグラフィーＩＣ７０００を用いて定量分析し、カルボン酸（酢酸）イオンの量を定量し、カルボン酸根（Ｃ１）を得た。なお、定量に際しては酢酸水溶液を用いて作成した検量線を用いた。

イオンクロマトグラフィー測定条件：

カラム　　：(株) 横河電機製　ＳＣＳ５－２５２

溶離液　　：０．１％リン酸水溶液

測定温度　　：４０℃

溶離液流速　　：１ｍＬ／ｍｉｎ．

サンプル打ち込み量：５０μＬ

（５）９５℃の０．０５規定の水酸化ナトリウム水溶液に１０時間浸漬処理して抽出されるカルボン酸根（Ｃ２）の定量

乾燥ＥＶＯＨペレットを凍結粉砕により粉砕した。得られた粉砕ＥＶＯＨを、呼び寸法１mmのふるい（標準フルイ規格ＪＩＳ　Ｚ－８８０１準拠）でふるい分けした。上記のふるいを通過したＥＶＯＨ粉末１０ｇと０．０５規定の水酸化ナトリウム水溶液５０mＬを共栓付き１００mＬ三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、９５℃で１０時間撹拌しながら加熱抽出した。得られた抽出液２mＬにイオン交換水７mＬを加えて希釈し、さらに、０．１規定のリン酸水溶液を１mＬ加えて分析用試料液を調整した。前記の希釈された抽出液に含まれるカルボン酸イオンの量を、(株) 横河電機製イオンクロマトグラフィーＩＣ７０００を用いて定量分析し、カルボン酸（酢酸）イオンの量を定量し、カルボン酸根（Ｃ２）を得た。なお、定量に際しては酢酸を０．０５規定の水酸化ナトリウム水溶液で希釈した溶液２mＬに、イオン交換水７mＬを加え、さらに０．１規定リン酸水溶液１mＬ加えて作製した検量線用試料液で作成した検量線を用いた。

イオンクロマトグラフィー測定条件：

カラム	：(株) 横河電機製　ＳＣＳ５－２５２
溶離液	：０．１％リン酸水溶液
測定温度	：４０℃
溶離液流速	：１mＬ／ｍｉｎ．
サンプル打ち込み量	：５０μＬ

（６）ホウ素化合物の定量

試料とする乾燥ＥＶＯＨペレット５０mｇ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１ｍｏｌ／Ｌ硝酸水溶液１０mＬに溶解させた。前記溶液を用いて、高周波プラズマ発光分析（ジャーレルアッシュ製ＩＣＰ発光分

析装置ＩＲＩＳ ＡＰ）によりホウ素化合物の含有量をホウ素元素換算値で得た。

（７）リン酸根含有量（Ｄ１）

乾燥ＥＶＯＨペレット又は単層フィルムを凍結粉砕により粉砕した。得られた粉砕ＥＶＯＨを、呼び寸法１mmのふるい（標準フルイ規格ＪＩＳ Ｚ－８８０１準拠）でふるい分けした。上記のふるいを通過したＥＶＯＨ粉末１０ｇと０．０１規定の塩酸水溶液５０mＬを共栓付き１００mＬ三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、９５℃で４時間撹拌、抽出した。得られた抽出液を、（株）横河電機製イオンクロマトグラフィーＩＣ７０００を用いて定量分析し、リン酸イオンの量を定量しリン酸根含有量（Ｄ１：μｍｏｌ／ｇ）を得た。なお、定量に際してはリン酸二水素ナトリウム水溶液を用いて作成した検量線を用いた。

イオンクロマトグラフィー測定条件：

カラム ：（株）横河電機製 ＩＣＳ－Ａ２３

溶離液 ：２．５mM炭酸ナトリウムと１．０mM炭酸水素ナトリウムを含む水溶液

測定温度 ：４０℃

サンプル打ち込み量：５０μＬ

（８）リン元素含有量（Ｄ２）

溶融成形後の単層フィルム５０ｍｇ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１ｍｏｌ／Ｌの硝酸水溶液１０mＬに溶解させた。該溶液を用いて、高周波プラズマ発光分析（ジャーレルアッシュ製ＩＣＰ発光分析装置「ＩＲＩＳ ＡＰ」）によりリン元素含有量（ｔ：μｍｏｌ／ｇ）を得た。

（９）単層製膜試験

得られた乾燥ＥＶＯＨペレットを（株）東洋精機製作所製２０mm押出機Ｄ２０２０（Ｄ（mm）＝２０、Ｌ／Ｄ＝２０、圧縮比＝２．０、スクリュー：フル

フライト）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：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｄｉｅ＝１７５／２００／２２０／２２０℃

スクリュー回転数：４０ｒｐｍ

吐出量　　：１．３ｋｇ／ｈｒ

引取りロール温度：８０℃

引取りロール速度：３．１ｍ／ｍｉｎ

フィルム厚み　：２０μｍ

（９－ａ）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：やや黄変

Ｃ：黄変

（９－ｂ）７２ｈｒ－ロングラン性

単層製膜開始から７２時間後のフィルムをサンプリングし、フィルム中のゲル状ブツ（肉眼で確認できる約１００μｍ以上のもの）を数えた。

ブツの個数を、１．０m^2あたりの個数に換算し、以下のように判定した。

判定：基準

Ａ：２０個未満

Ｂ：２０個以上４０個未満

Ｃ：４０個以上

（９－ｃ）９６ｈｒ－ロングラン性

単層製膜開始から９６時間後のフィルムをサンプリングし、フィルム中のゲル

状ブツ（肉眼で確認できる約１００μm以上のもの）を数えた。

ブツの個数を、１．０m^2あたりの個数に換算し、以下のように判定した。

判定：基準

Ａ：２０個未満

Ｂ：２０個以上４０個未満

Ｃ：４０個以上

（９－ｄ）１２０ｈｒ－ロングラン性

単層製膜開始から１２０時間後のフィルムをサンプリングし、フィルム中のゲル状ブツ（肉眼で確認できる約１００μm以上のもの）を数えた。

ブツの個数を、１．０m^2あたりの個数に換算し、以下のように判定した。

判定：基準

Ａ：２０個未満

Ｂ：２０個以上４０個未満

Ｃ：４０個以上

実施例１

工程の概略を第２図に示す。エチレン含有量３２モル％、ケン化度９９．９８モル％以上（ＮＭＲ法により算出）のＥＶＯＨ（固有粘度：０．１１１Ｌ／ｇ）１００重量部に対し、メタノール１００重量部、水５０重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で２重量部を含むＥＶＯＨ溶液を、ＥＶＯＨ溶液供給用配管１２から塔径０．３ｍ、段数１０段の棚段塔１１の最上段に５２ｋｇ／ｈｒで連続的に供給し、水蒸気供給用配管１３から該棚段塔の最下段に水蒸気を８６ｋｇ／ｈｒで吹き込んでＥＶＯＨ溶液と水蒸気を該棚段塔内で向流で接触させた。塔内の温度は１３０℃、塔内の圧力は３ｋｇ／ｃm^2であった。該棚段塔の塔頂部から気体排出用配管１４を通してメタノール蒸気と水蒸気を留去し、これらは凝縮器１５で凝縮してメタノール水溶液として回収した。また該棚段塔の塔底部

から含水組成物排出用配管１６を通してＥＶＯＨ含水組成物を連続的に抜き出した。このＥＶＯＨ含水組成物は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、メタノール０．０５重量部、水１０５重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で２重量部を含むものであった。

次に、このＥＶＯＨ含水組成物を、液排出口１８を有する口径５０mm、長さ６６０mm（Ｌ／Ｄ＝１３．２）のニーダ１７へ４１ｋｇ／ｈｒで供給した。この時のスクリューの回転数は１００ｒｐｍとした。吐出口から得られたＥＶＯＨ含水組成物は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、メタノール０．０３重量部、水４８重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で１．２重量部を含むものであり、温度は１１８℃であった。続いて、このＥＶＯＨ含水組成物を孔径３mm、６個の孔を有するダイスから押出し、ダイスからの距離が０．０５mmのところで、４枚の刃を有するホットカッター１９で切断し、含水ペレットを得た。カッター刃の回転数は１２００ｒｐｍであった。

このようにして得られた含水ペレット３ｋｇおよびイオン交換水４０Ｌを、高さ４７０mm、開径４２０mmのプラスチック製の洗浄容器２０に入れ、２５℃で２時間攪拌しながら洗浄しては脱液する操作を２回繰り返した。次に、３ｋｇの含水ペレットに対して４０Ｌ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しては脱液する操作を２回繰り返した。さらに、含水ペレット３ｋｇに対して４０Ｌのイオン交換水を加え、２５℃で２時間攪拌しながら洗浄しては脱液する操作を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ＭＥＴＥＲ製ＣＭ－３０ＥＴで測定した結果、前記洗浄液の伝導度は３μＳ／ｃｍであった。得られた含水ペレットの含水率は３２重量％であった。

次に、イオン交換水４０Ｌを高さ４７０mm開径４２０mmのプラスチック製の酸処理容器２１に入れた。前記の容器中のイオン交換水中にシリコンチューブ（内径７mm、外径１０mm）を投入し、０．５時間、８Ｌ／ｍｉｎの速度でバブリングして炭酸ガスを吹き込んだ。なお、炭酸ガスの供給は、炭酸ガスボンベ（日本炭酸株式会社製　液化炭酸ガス３０ｋｇ）および流量計（ＫＯＦＬＯＣ製

Ｍｏｄｅｌ　ＲＫ－１６００Ｒ）を用いて行った。前記の炭酸ガスが吹き込まれた水に、炭酸カリウム８．０ｇを溶解させ、さらに１時間、８Ｌ／ｍｉｎの速度で炭酸ガスの吹込みを続けた。前記処理液の炭酸カリウム含有量は０．２ｇ／Ｌであった。また、炭酸ガスを１時間吹き込んだ後の前記処理液のｐＨを、ｐＨメーター（ＭＥＴＴＬＥＲ社製　ＭＡ２３５）を用いて測定したところ、前記処理液のｐＨは５．２であった。

次に、吹き込み速度８Ｌ／ｍｉｎで炭酸ガスの吹き込みを続けながら、前記処理液に上記含水ペレット３ｋｇを投入し、２５℃で４時間浸漬して撹拌を行った。また、処理開始から処理終了までの間、１時間ごとに前記処理液のｐＨの測定したところ、いずれの測定時においても前記処理液のｐＨは５．２のままであり、変動しなかった。このことから、炭酸ガスがほぼ飽和状態で溶解しているものと推定された。その後、得られたペレットを直ちに脱液し、６５℃にて１時間、静置型熱風乾燥機２２（ASAHI　KAGAKU 製　SP100 型熱風乾燥機）で乾燥を行い、引き続き８０℃にて４０分間静置型熱風乾燥機２３（TABAI　ESPEC 製 SPHH-401 型熱風乾燥機）で乾燥した。得られた含水ペレットの含水率は４．５％であった。

得られた含水ペレットを、ホッパー２５から二軸押出機２４に連続的に供給して溶融混練し、押出機の４番シリンダー（Ｃ４）の位置に設けたベント口２６から真空ポンプにより脱気し、ダイス２７から吐出した。二軸押出機２４の運転中は、ホッパー２５に窒素を連続的に供給し、ホッパー２５内の雰囲気が常時窒素に満たされた状態になるようにした。溶融混練条件を以下に示す。

二軸押出機（(株）東洋精機製作所製）の仕様

形式：　二軸押出機

Ｌ／Ｄ：　２５

口径：　２６ｍｍφ

スクリュー：　同方向完全噛合型

ダイスホール数：２ホール(３ｍｍφ)

混練条件

回転数：　１５０ｒｐｍ

押出温度：　Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｄｉｅ
＝１５０／２１０／２１０／２１０／２１０／２１０℃

吐出量：　２．０ｋｇ／ｈｒ

ベント減圧力：　－０．１ＭＰａ（ゲージ圧）

ダイス２７から吐出されたストランド状のＥＶＯＨは、吐出直後に３０℃の水が満たされた水浴中に導かれ、約１秒間だけ水に接触させて冷却した。その後ガイドローラーで導きながら空中を１ｍ程度引き取り、ストランドカッターで切断した。得られたペレットの寸法は直径が約２ｍｍで、長さが約３ｍｍであった。水に接触させた時間が極めて短時間であったため、ペレットの表面には水分は付着しておらず、含水率は０．１３重量％であった。したがって、乾燥処理を施す必要はなかった。得られたペレットに含まれるアルカリ金属塩はカリウム塩であり、アルカリ金属塩の含有量は金属元素換算で６１ｐｐｍ（１．６μｍｏｌ／ｇ）であった。また、カルボン酸根（Ｃ１）は０μｍｏｌ／ｇ、カルボン酸根（Ｃ２）は０．６μｍｏｌ／ｇであった。

得られたペレットを用いて、上述の方法に従って単層フィルムを作製し、耐着色性およびロングラン性の試験を実施した。本実施例のＥＶＯＨの耐着色性、７２時間ロングラン性および９６時間のロングラン性の評価結果はいずれもＡ判定であった。ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを浸漬する水溶液の処方を表１に、得られた乾燥ＥＶＯＨペレットの組成を表２に、評価結果を表３にそれぞれまとめて示す。

また、本実施例１の工程２で切断して得られたＥＶＯＨ含水組成物ペレットと、ＥＶＯＨ溶液をストランド状に析出させて切断して得たＥＶＯＨ含水組成物ペレット（比較例１で使用）との乾燥曲線を第４図に示す。これは、横軸に乾燥時間、縦軸に含水率の対数をプロットしたものである。乾燥開始から１時間は６５℃で静置型熱風乾燥機（ASAHI　KAGAKU 製　SP100 型熱風乾燥機）で乾燥を行い、

引き続き８０℃にて静置型熱風乾燥機（TABAI　ESPEC 製　SPHH-401 型熱風乾燥機）での乾燥を継続し、１時間ごとに含水率を測定したものである。本発明のＥＶＯＨ含水組成物ペレットが、ＥＶＯＨ溶液をストランド状に析出させて切断して得たＥＶＯＨ含水組成物ペレットに比べて乾燥速度が早く、低温での乾燥においても迅速に含水率を低下させることができることがわかる。

実施例２

洗浄後の含水ペレットを浸漬する炭酸ガス含有処理液の組成を、表１に示すように変更することを除いては、実施例１と同様にして乾燥ＥＶＯＨペレットを作製し、実施例１と同様にして評価を行った。工程３で乾燥した後のペレットの含水率は４．５重量％であり、工程５で切断した後のペレットの含水率は０．１２重量％であった。乾燥ＥＶＯＨペレットの組成を表２に、評価結果を表３にそれぞれ示す。

実施例３

洗浄後の含水ペレットを浸漬する炭酸ガス含有処理液の組成を、表１に示すように変更することと、二軸ペレット化前乾燥条件を６５℃にて１時間、静置型熱風乾燥機２２（ASAHI　KAGAKU 製　SP100 型熱風乾燥機）で乾燥を行い、引き続き８０℃にて１時間４０分間、静置型熱風乾燥機２３（TABAI　ESPEC 製 SPHH-401 型熱風乾燥機）で乾燥したことを除いては、実施例１と同様にして乾燥ＥＶＯＨペレットを作製し、実施例１と同様にして評価を行った。工程３で乾燥した後のペレットの含水率は０．６重量％であり、工程５で切断した後のペレットの含水率は０．１４重量％であった。乾燥ＥＶＯＨペレットの組成を表２に、評価結果を表３にそれぞれ示す。

実施例４

工程の概略を第３図に示す。エチレン含有量３２モル％、ケン化度９９．９８

モル％以上（ＮＭＲ法により算出）のＥＶＯＨ（固有粘度：０．０８５Ｌ／ｇ）１００重量部に対し、メタノール１００重量部、水５０重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で２重量部を含むＥＶＯＨ溶液を、ＥＶＯＨ溶液供給用配管１２から塔径０．３ｍ、段数１０段の棚段塔１１の最上段に５２ｋｇ／ｈｒで連続的に供給し、水蒸気供給用配管１３から該棚段塔の最下段に水蒸気を８６ｋｇ／ｈｒで吹き込んでＥＶＯＨ溶液と水蒸気を該棚段塔内で向流で接触させた。塔内の温度は１３０℃、塔内の圧力は３ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。該棚段塔の塔頂部から気体排出用配管１４を通してメタノール蒸気と水蒸気を留去し、これらは凝縮器１５で凝縮してメタノール水溶液として回収した。また該棚段塔の塔底部から含水組成物排出用配管１６を通してＥＶＯＨ含水組成物を連続的に抜き出した。このＥＶＯＨ含水組成物は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、メタノール０．０５重量部、水１０５重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で２重量部を含むものであった。

次に、このＥＶＯＨ含水組成物を、液排出口１８を有する口径５０ｍｍ、長さ６６０ｍｍ（Ｌ／Ｄ＝１３．２）のニーダ１７へ４１ｋｇ／ｈｒで供給した。この時のスクリューの回転数は１００ｒｐｍとした。吐出口から得られたＥＶＯＨ含水組成物は、ＥＶＯＨ１００重量部に対し、メタノール０．０３重量部、水４８重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で１．２重量部を含むものであり、温度は１０４℃であった。続いて、このＥＶＯＨ含水組成物を孔径３ｍｍ、６個の孔を有するダイスから押出し、ダイスからの距離が０．０２ｍｍのところで、４枚の刃を有するホットカッター１９で切断し、含水ペレットを得た。カッター刃の回転数は１２００ｒｐｍであった。

このようにして得られた含水ペレット１５ｋｇおよびイオン交換水１４０Ｌを、高さ８８０ｍｍ、開径５９０ｍｍのステンレス製の洗浄容器２０に入れ、２５℃で２時間攪拌しながら洗浄しては脱液する操作を２回繰り返した。次に、１５ｋｇの含水ペレットに対して１４０Ｌ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しては脱液する操作を２回繰り返した。さらに、含水ペレ

ット１５ｋｇに対して１４０Ｌのイオン交換水を加え、２５℃で２時間攪拌しながら洗浄しては脱液する操作を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ＭＥＴＥＲ製ＣＭ－３０ＥＴで測定した結果、前記洗浄液の伝導度は３μＳ／ｃｍであった。得られた含水ペレットの含水率は３２重量％であった。

イオン交換水１４０Ｌを高さ８８０mm開径５９０mmのステンレス製の酸処理容器２１に入れて、炭酸水素カリウム１．４ｇを溶解させた。処理液の炭酸水素カリウム含有量は０．０１ｇ／Ｌであった。次に、前記処理液にドライアイス２．５ｋｇおよび上記含水ペレット１５ｋｇを投入し、４時間浸漬して攪拌を行った。また、処理開始から２時間後にドライアイス２．５ｋｇを追加投入し、処理終了までの間、処理液のｐＨを４．５以下に保った。その後、得られたペレットを直ちに脱液し、６５℃にて１時間、静置型熱風乾燥機２２（ASAHI KAGAKU 製 SP100 型熱風乾燥機）で乾燥を行い、引き続き８０℃にて２５分間静置型熱風乾燥機２３（TABAI ESPEC 製 SPHH-401 型熱風乾燥機）で乾燥した。得られた含水ペレットの含水率は９．９％であった。

得られた含水ペレットを、ホッパー２５から二軸押出機２４に連続的に供給した。ＥＶＯＨの単位時間当たりの吐出量は１０ｋｇ／ｈｒであった。押出機の７番シリンダー（Ｃ７）の位置に設けた添加剤供給口２８より、ホウ酸、炭酸水素カリウム及びリン酸水素二カリウムを含有する処理液を添加した。処理液は、ホウ酸を４．２ｇ／Ｌ、炭酸水素カリウムを０．５７ｇ／Ｌ、及びリン酸水素二カリウムを０．８１ｇ／Ｌ含有する水溶液であり、単位時間当たりの投入量は２．５Ｌ／ｈｒであった。押出機の１１番シリンダー（Ｃ１１）の位置に設けたベント口２６から真空ポンプにより脱気し、ダイス２７から吐出した。二軸押出機２４の運転中は、ホッパー２５に窒素を連続的に供給し、ホッパー２５内の雰囲気が常時窒素に満たされた状態になるようにした。

二軸押出機（（株）日本製鋼所製）の仕様及び溶融混練条件を以下に示す。

形式：　　二軸押出機

L／D：　　４５．５

口径：　　４７mmφ

スクリュー：　同方向完全噛合型

回転数：　　２００ｒｐｍ

押出温度：　Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｃ１１／Ｃ１２／Ｃ１３／Ｄｉｅ

＝８０／８０／８０／１６０／１６０／１６０／１６０／２００／２００／２００／２２０／２２０／２２０／２２０℃

吐出量：　１０ｋｇ／ｈｒ

ベント減圧力：　－０．１ＭＰａ（ゲージ圧）

ダイスホール数：５ホール（φ３mm）

ダイス２７から吐出されたストランド状のＥＶＯＨは、吐出直後に３０℃の水が満たされた水浴中に導かれ、約１秒間だけ水に接触させて冷却した。その後ガイドローラーで導きながら空中を５m程度引き取り、ストランドカッターで切断した。得られたペレットの寸法は直径が約２mmで、長さが約３mmであった。水に接触させた時間が極めて短時間であったため、ペレットの表面には水分は付着しておらず、含水率は０．２重量％であった。従って、乾燥処理を施す必要はなかった。

得られたペレットに含まれるアルカリ金属塩はカリウム塩であり、アルカリ金属塩の含有量は金属元素換算で１３１ｐｐｍ（３．４μｍｏｌ／ｇ）であった。カルボン酸根（Ｃ１）は０μｍｏｌ／ｇ、カルボン酸根（Ｃ２）は０．６μｍｏｌ／ｇであった。また、ホウ素化合物の含有量はホウ素元素換算値で１５０ｐｐｍ（１４μｍｏｌ／ｇ）であり、リン酸根含有量（Ｄ１）は１０２ｐｐｍ（１．１μｍｏｌ／ｇ）であった。

得られたペレットを用いて、上述の方法に従って単層フィルムを作製し、耐着色性およびロングラン性の試験を実施した。本実施例のＥＶＯＨの耐着色性、７

２時間ロングラン性および９６時間のロングラン性の評価結果はいずれもＡ判定であった。また、得られた単層フィルムのリン酸根含有量（Ｄ１）は０．１μｍｏｌ／ｇであり、リン元素含有量（Ｄ２）は１．１μｍｏｌ／ｇであった。得られた乾燥ＥＶＯＨペレット及び単層フィルムの組成を表２に、評価結果を表３にそれぞれまとめて示す。

比較例１

エチレン含有量３２モル％、ケン化度９９．９８モル％（ＮＭＲ法により算出）のＥＶＯＨ（固有粘度：０．１１１Ｌ／ｇ）１００重量部に対し、メタノール１００重量部、水５０重量部および酢酸ナトリウムをナトリウム換算で２重量部を含むＥＶＯＨ溶液に、さらに水２０重量部を加えた後、８０℃で溶解させた。得られたＥＶＯＨ溶液を、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（重量比：水／メタノール＝９／１）中に押し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の含水ペレットを得た。

このようにして得られた含水ペレット３ｋｇおよびイオン交換水４０Ｌを、高さ４７０mm、開径４２０mmのプラスチック製容器に入れ、２５℃で２時間攪拌しながら洗浄しては脱液する操作を２回繰り返した。次に、３ｋｇの含水ペレットに対して４０Ｌ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しては脱液する操作を２回繰り返した。さらに、含水ペレット３ｋｇに対して４０Ｌのイオン交換水を加え、２５℃で２時間攪拌しながら洗浄しては脱液する操作を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ＭＥＴＥＲ製ＣＭ－３０ＥＴで測定した結果、前記洗浄液の伝導度は３μＳ／ｃｍであった。得られたＥＶＯＨペレットの含水率は４８重量％であった。

次に、イオン交換水４０Ｌを高さ４７０mm開径４２０mmのプラスチック製の容器に入れた。前記の容器中のイオン交換水中にシリコンチューブ（内径７mm、外径１０mm）を投入し、０．５時間、８Ｌ／ｍｉｎの速度でバブリングし

て炭酸ガスを吹き込んだ。なお、炭酸ガスの供給は、炭酸ガスボンベ（日本炭酸株式会社製　液化炭酸ガス３０ｋｇ）および流量計（ＫＯＦＬＯＣ製　Ｍｏｄｅ１　ＲＫ－１６００Ｒ）を用いて行った。前記の炭酸ガスが吹き込まれた水に、炭酸カリウム２．４ｇを溶解させ、さらに１時間、８Ｌ／ｍｉｎの速度で炭酸ガスの吹込みを続けた。前記処理液の炭酸カリウム含有量０．０６ｇ／Ｌであった。

次に、吹き込み速度８Ｌ／ｍｉｎで炭酸ガスの吹き込みを続けながら、前記処理液に上記含水ペレット３ｋｇを投入し、２５℃で４時間浸漬して攪拌を行った後、得られた含水ペレットを直ちに脱液し、８０℃にて３時間、引き続き１０７℃にて２４時間熱風乾燥（TABAI　ESPEC 製　SPHH-401 型熱風乾燥機）を行い、含水率が０．１５％の乾燥ペレットを得た。得られた乾燥ペレットを用いて、実施例１と同様に各種の評価を行った。得られた乾燥ＥＶＯＨペレット中のアルカリ金属塩はカリウムであり、アルカリ金属塩の含有量は金属元素換算で６２ｐｐｍ（１．６μｍｏｌ／ｇ）であった。ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを浸漬する水溶液の処方を表１に、得られた乾燥ＥＶＯＨペレットの組成を表２に、評価結果を表３にそれぞれまとめて示す。実施例１～４と同程度の含水率まで乾燥させるのに、高温でしかも長時間を要していることがわかる。

比較例２

比較例１と同様にして得られた洗浄後の含水ペレット３ｋｇを酢酸０．５６ｇ／Ｌ及び、酢酸ナトリウム０．６ｇ／Ｌを含有する４０Ｌの水溶液に、浸漬して攪拌した。なお容器は、実施例１と同様に、高さ４７０ｍｍ、開径４２０ｍｍのプラスチック製の容器を用いた。その後脱液し、８０℃にて３時間、引き続き１０７℃にて２４時間熱風乾燥（TABAI　ESPEC 製　SPHH-401 型熱風乾燥機）を行い、含水率が０．１５％の乾燥ＥＶＯＨペレットを得た。得られた乾燥ペレットを用いて、実施例１と同様に各種の評価を行った。ＥＶＯＨ含水組成物ペレットを浸漬する水溶液の処方を表１に、得られた乾燥ＥＶＯＨペレットの組成を表２に、評価結果を表３にそれぞれまとめて示す。実施例１～４と同程度の含水

率まで乾燥させるのに、高温でしかも長時間を要していることがわかる。また、酢酸を含有する水溶液にペレットを浸漬した本比較例では、酢酸の代わりに炭酸ガスを含有する水溶液にペレットを浸漬した実施例１～４及び比較例１に比べて、単層製膜試験におけるロングラン性が悪化していることがわかる。

表1 処理液の処方

	炭酸ガス吹き込み有無	酢酸	炭酸ナトリウム	炭酸カリウム	酢酸ナトリウム	ペレット含水率
実施例1	有	0g/L	0g/L	0.2g/L	0g/L	32%
実施例2	有	0g/L	0.15g/L	0g/L	0g/L	32%
実施例3	有	0g/L	0g/L	0.2g/L	0g/L	32%
比較例1	有	0g/L	0g/L	0.06g/L	0g/L	48%
比較例2	無	0.56g/L	0g/L	0g/L	0.6g/L	48%

表2 EVOH樹脂組成物組成

	ケン化度 (モル%) (NMRより算出)	アルカリ金属塩 (ナトリウム) (μmol/g)	アルカリ金属塩 (カリウム) (μmol/g)	カルボン酸根 (C1) (μmol/g)	カルボン酸根 (C2) (μmol/g)	ホウ素化合物 (μmol/g)	リン酸根含有量 (D1) (μmol/g) *1)	リン元素含有量 (D2) (μmol/g) *1)
実施例1	99.98以上	0	1.6	0	0.6	0	0	0
実施例2	99.98以上	1.6	0	0	0.6	0	0	0
実施例3	99.98以上	0	1.6	0	0.6	0	0	0
実施例4	99.98以上	0	3.4	0	0.6	14.0	0.1	1.1
比較例1	99.98以上	0	1.6	0	0.6	0	0	0
比較例2	99.98以上	5.8	0	6.9	7.7	0	0	0

*1) 単層フィルムを分析

表3 評価結果

	単層製膜試験				*1) 乾燥時間 (Hr)
	耐着色性	ロング'ラン性 (72hr)	ロング'ラン性 (96hr)	ロング'ラン性 (120hr)	
実施例1	A	A	A	B	1時間40分
実施例2	A	A	A	B	1時間40分
実施例3	A	A	A	B	2時間40分
実施例4	A	A	A	A	1時間40分
比較例1	A	A	A	B	27時間
比較例2	A	B	C	C	27時間

*1) 乾燥時間:乾燥機に投入した合計時間

産業上の利用可能性

本発明のＥＶＯＨペレットの製造方法によれば、作業環境、周辺環境を悪化させることなく効率的にアルコールを除去することができ、そうして得られたＥＶＯＨ含水組成物中の水分を効率よく除去でき、しかも水分の除去に際しての熱劣化が少なく、形状の整ったペレットを得ることができる。

請求の範囲

1．エチレン－ビニルアルコール共重合体１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するエチレン－ビニルアルコール共重合体溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、エチレン－ビニルアルコール共重合体１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を前記装置から導出する工程（工程１）；

工程１で前記装置から導出されたエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を切断して、エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物ペレットを得る工程（工程２）；

工程２で得られたエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物ペレットを乾燥機に導入して、該ペレットの含水率を低下させる工程（工程３）；

工程３で含水率を低下させたペレットを押出機内で溶融混練する工程（工程４）；及び

工程４で押出機から吐出されたエチレン－ビニルアルコール共重合体を切断して、エチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットを得る工程（工程５）；

を有することを特徴とするエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

2．前記エチレン－ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量が３～７０モル％、ケン化度が８０モル％以上である請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

3．　前記アルコールがメタノールである請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

4．　工程１において、前記エチレン－ビニルアルコール共重合体溶液を容器に導入し、前記容器内で水蒸気と接触させて前記アルコールを水蒸気とともに導

出し、エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を前記容器から導出する請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

５．　前記エチレン－ビニルアルコール共重合体溶液を塔型容器内に連続的に導入し、容器内で水蒸気と接触させる請求項４記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

６．　前記エチレン－ビニルアルコール共重合体溶液を塔上部から導入し、水蒸気を塔下部から導入し、前記エチレン－ビニルアルコール共重合体溶液と水蒸気とを向流接触させた後、前記エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を塔下部から導出し、前記アルコールを水蒸気とともに塔上部から導出する請求項５記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

７．　工程２において、エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を溶融状態で切断する請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

８．　工程２において切断して得られた前記ペレットを洗浄液に浸漬し、ケン化触媒残渣を除去してから工程３の前記乾燥機に供給する請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

９．　工程２において切断して得られた前記ペレットを、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有する水溶液に浸漬し、ペレットに前記添加剤を添加してから工程３の前記乾燥機に供給する請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１０．　工程３において、前記乾燥機中のペレットの温度が４０～１５０℃である請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１１．　工程３において、ペレットの含水率を１０重量％以下まで低下させる請求項１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１２．　工程４において、溶融混練した後に押出機から吐出されたエチレン－ビニルアルコール共重合体の含水率が１重量％以下である請求項１記載のエチレ

ンービニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１３．　工程４において、前記押出機内で、溶融樹脂から水分を除去する請求項１記載のエチレンービニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１４．　工程４において、前記押出機内で、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加する請求項１記載のエチレンービニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１５．　工程２において切断して得られた前記ペレットを、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有する水溶液に浸漬し、ペレットに前記添加剤を添加してから工程３の前記乾燥機に供給し、さらに、工程４において、前記押出機内で、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加する請求項１記載のエチレンービニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１６．　工程５において、押出機から吐出されたエチレンービニルアルコール共重合体を冷却してから切断する請求項１記載のエチレンービニルアルコール共重合体ペレットの製造方法。

１７．　エチレンービニルアルコール共重合体１００重量部に対し、沸点が１００℃以下のアルコールを５０重量部以上含有するエチレンービニルアルコール共重合体溶液を装置に導入し、前記装置内で水と接触させて前記アルコールを水とともに導出し、エチレンービニルアルコール共重合体１００重量部に対し、前記アルコールを０～１０重量部、水を１０～１０００重量部含有するエチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を前記装置から導出する工程；及び

前記エチレンービニルアルコール共重合体含水組成物を、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる工程；

を有することを特徴と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。

１８．　前記装置から導出されたエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を切断してエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物ペレットを得てから、該エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物ペレットを前記炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる請求項１７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。

１９．　前記炭酸ガスを含有する水溶液が、さらにホウ素化合物、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有する請求項１７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。

２０．　前記炭酸ガスを含有する水溶液と接触させたエチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を、押出機内で溶融混練する工程を有する請求項１７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。

２１．　エチレン－ビニルアルコール共重合体を、炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる工程；及び

前記水溶液と接触させたエチレン－ビニルアルコール共重合体を押出機内で溶融混練する工程；

を有することを特徴とするエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

２２．　エチレン－ビニルアルコール共重合体からなるペレットを前記炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる請求項２１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。

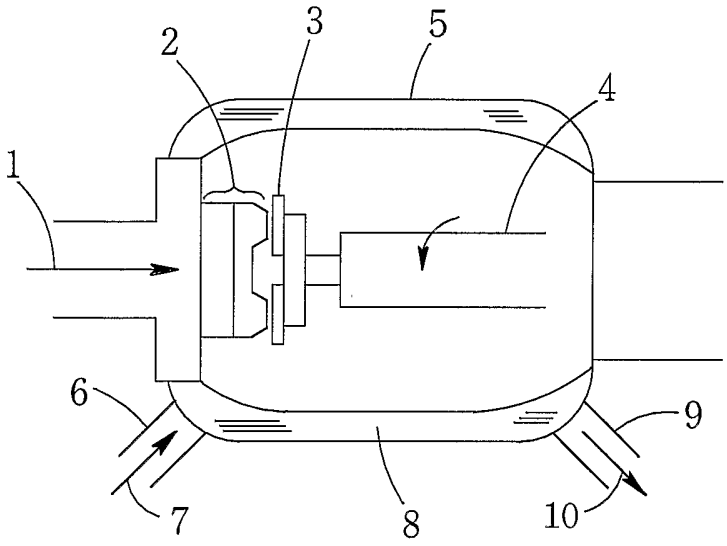
２３．　前記炭酸ガスを含有する水溶液が、さらにホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも１種の添加剤を含有する請求項２１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂の製造方法。

２４．　前記押出機内で、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選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加する請求項２

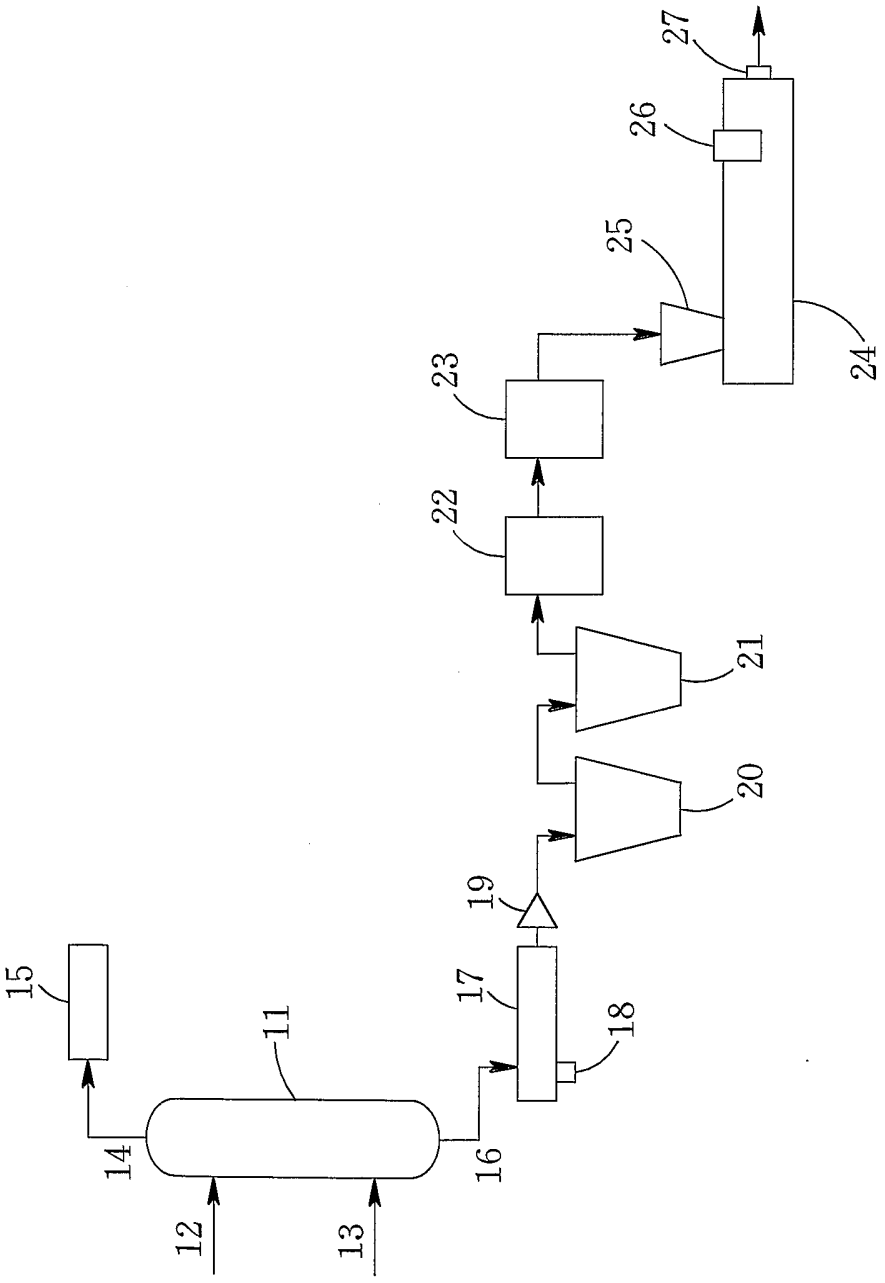
１記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂製造方法。

２５．　前記押出機から吐出されたエチレン－ビニルアルコール共重合体を切断して、エチレン－ビニルアルコール共重合体ペレットを得る請求項２１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。

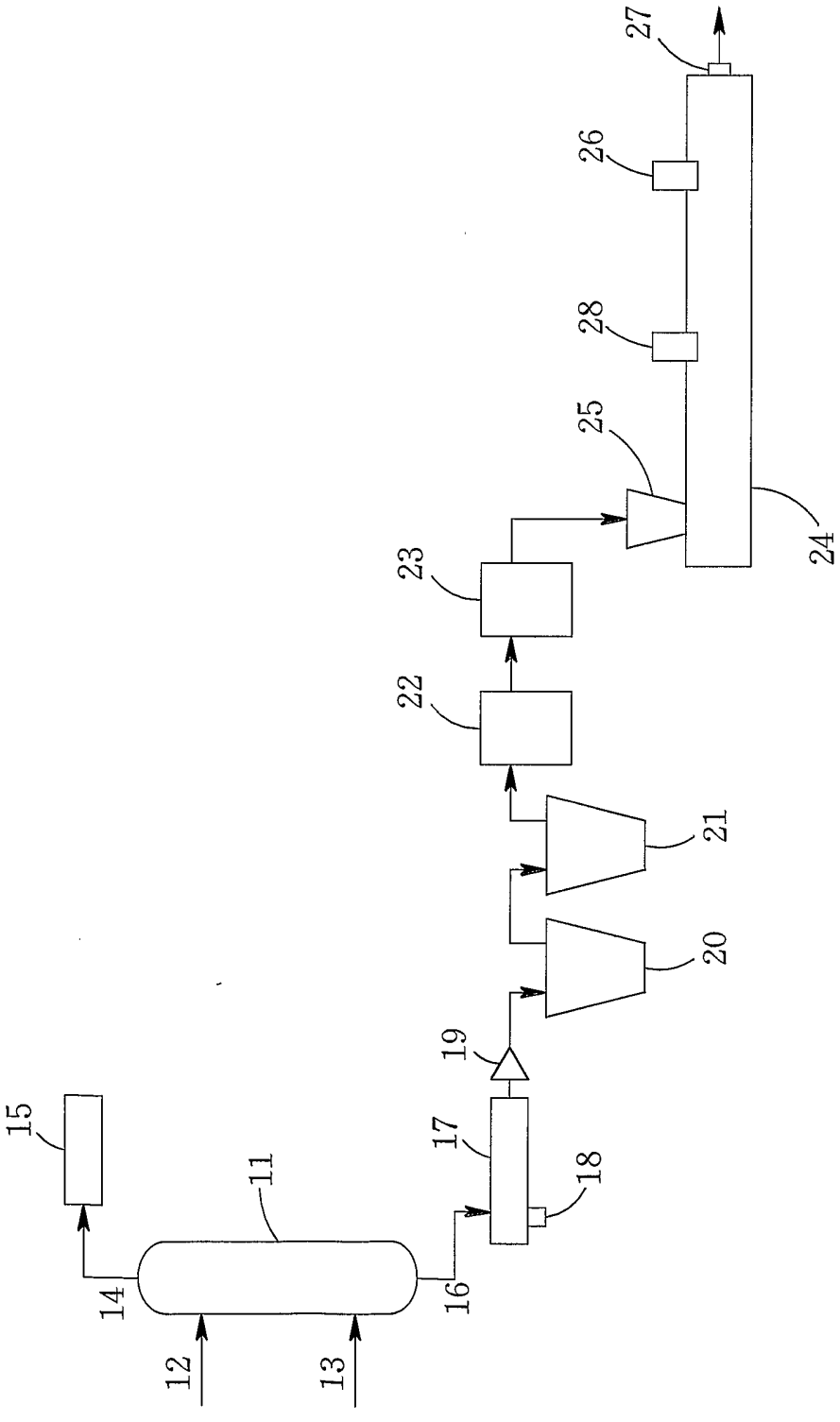
第1図



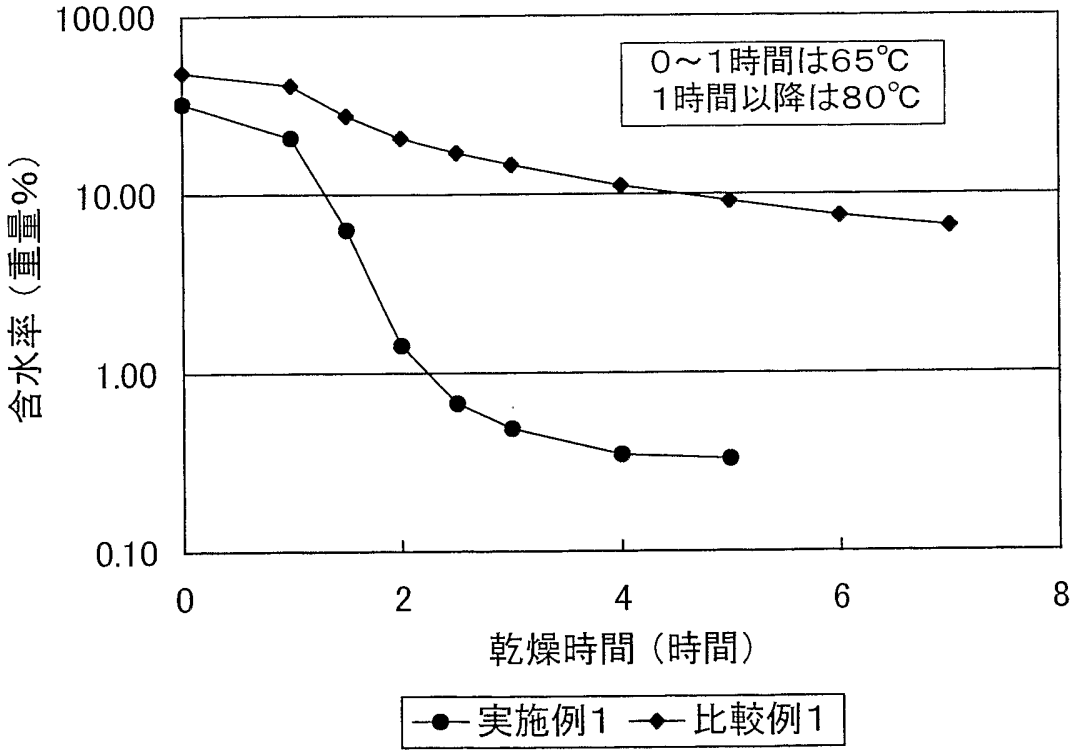
第2図



第3図



第4図


100.00
10.00
1.00
0.10
含水率（重量%）
0
2
4
6
8
乾燥時間（時間）
0～1時間は65℃
1時間以降は80℃
実施例1
比較例1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B29B9/06, C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] B29B9/06, C08J3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1179546 A (KURARAY CO., LTD.), 13 February, 2002 (13.02.02), & JP 2002-121290 A	1-25
A	EP 1072616 A (KURARAY CO., LTD.), 31 January, 2001 (31.01.01), & JP 2001-096530 A	1-25
A	JP 2001-011191 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)	28 October, 2003 (28.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08897

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

·Claims 1-16 pertain to a process for producing copolymer pellets which comprises cutting a hydrous ethylene/vinyl alcohol copolymer composition to form hydrous composition pellets, introducing them into a dryer to reduce the water content of the hydrous composition pellets, subsequently melt-kneading the pellets in an extruder, and then cutting the copolymer ejected from the extruder to thereby obtain pellets.

·Claims 17-20 pertain to a process for producing a copolymer resin which comprises contacting a hydrous ethylene/vinyl alcohol copolymer composition with an aqueous solution containing carbon dioxide.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08897

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

·Claims 21-25 pertain to a process for producing a copolymer resin which comprises contacting an ethylene/vinyl alcohol copolymer with an aqueous solution containing carbon dioxide and then melt-kneading the copolymer in an extruder.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０８８９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ.Ｃｌ⁷ Ｂ２９Ｂ９/０６，Ｃ０８Ｊ３／２０

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ.Ｃｌ⁷ Ｂ２９Ｂ９/０６，Ｃ０８Ｊ３／２０

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　　1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＥＰ　１１７９５４６　Ａ（KURARAY CO.,LTD.）　2002.02.13 ＆ＪＰ　２００２－１２１２９０　Ａ	１－２５
Ａ	ＥＰ　１０７２６１６　Ａ（KURARAY CO.,LTD.）　2001.01.31 ＆ＪＰ　２００１－０９６５３０　Ａ	１－２５
Ａ	ＪＰ　２００１－０１１１９１　Ａ（日本合成化学工業株式会社） 2001.01.16　（ファミリーなし）	１－２５

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．１０．０３	28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｆ	９５４０
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	有田　恭子		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０		

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０８８９７

第Ⅰ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第８条第３項（ＰＣＴ１７条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

・請求の範囲１－１６は、エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を切断して含水組成物ペレットを得た後、乾燥機に導入し該含水組成物ペレットの含水率を低下させた後、押出機内で溶融混練し、押出機から吐出された共重合体を切断してペレットを得る共重合体ペレットの製造方法に関するものである。
・請求の範囲１７－２０は、エチレン－ビニルアルコール共重合体含水組成物を炭酸ガスを含有する水溶液と接触させる共重合体樹脂の製造方法に関するものである。
・請求の範囲２１－２５は、エチレン－ビニルアルコール共重合体を炭酸ガスを含有する水溶液と接触させた後に、押出機内で溶融混練する共重合体樹脂の製造方法に関するものである。

1．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。