

(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
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/128307 A1

(51) 国際特許分類:

B29B 9/06 (2006.01) B29C 48/76 (2019.01)
B29B 7/72 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
B29B 13/06 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
B29C 48/395 (2019.01) C08L 29/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045002

(22) 国際出願日: 2023年12月15日(15.12.2023)

(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 2022-201212 2022年12月16日(16.12.2022) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 長 柄 宏 幸 (NAGAE, Hiroyuki);
〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1 丁目2 番

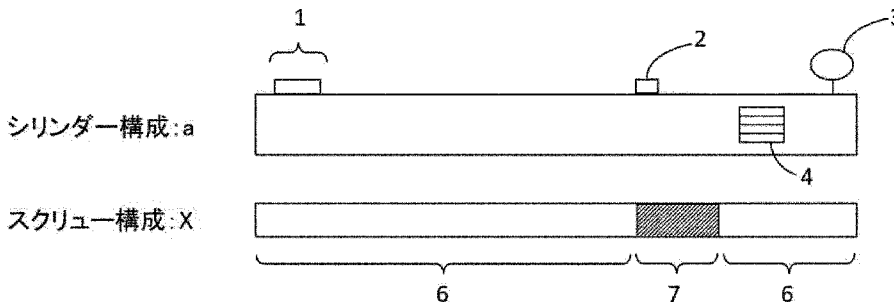
1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 塩田 博
崇(SHIOTA, Hirotaka); 〒7028601 岡山県岡山市
南区海岸通1 丁目2 番1 号 株式会社クラ
レ内 Okayama (JP). 片平 英里子(KATAHIRA,
Eriko); 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1
丁目2 番1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人せとうち国際特許事
務所(SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT
FIRM); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4 丁目
9 番1 号 グロース第2ビル Okayama (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER RESIN COM-
POSITION PELLETS

(54) 発明の名称: エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法



a Cylinder configuration

X Screw configuration

(57) Abstract: This method for manufacturing EVOH resin composition pellets comprises: a first drying step (I) for introducing EVOH hydrous pellets having a water content W_0 of 25-50 mass% into a dryer to reduce the water content W_1 of the pellets to 5-25 mass%; a melting-kneading step (II) for introducing the pellets obtained in the first drying step (I) into an extruder, adding a water dispersion liquid or an aqueous solution containing an additive, and melting and kneading the mixture; a cutting step (III) for cutting the molten resin composition discharged from the extruder to obtain EVOH resin composition hydrous pellets having a water content W_2 of 5-20 mass%; and a second drying step (IV) for drying the hydrous pellets obtained in the cutting step (III) to obtain EVOH resin composition pellets having a water content W_3 of 0.5 mass% or less. The reduction (W_0-W_1) of the water content in the first drying step (I) is 10-45 mass%. Accordingly, it is possible to efficiently obtain EVOH resin composition pellets by increasing the production speed when adding an additive to hydrous EVOH in an extruder.

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 含水率 W_0 が25～50質量%のEVOH含水ペレットを乾燥機に導入し、該ペレットの含水率 W_1 を5～25質量%に低下させる第1乾燥工程(I); 第1乾燥工程(I)で得られたペレットを押出機に導入し、添加剤を含む水溶液又は水分散液を添加して溶融混練する溶融混練工程(II); 前記押出機から吐出された溶融樹脂組成物を切断することにより、含水率 W_2 が5～20質量%のEVOH樹脂組成物含水ペレットを得る切断工程(III); 及び切断工程(III)で得られた含水ペレットを乾燥して、含水率 W_3 が0.5質量%以下のEVOH樹脂組成物ペレットを得る第2乾燥工程(IV)を有し、第1乾燥工程(I)における含水率の減少($W_0 - W_1$)が10～45質量%である、EVOH樹脂組成物ペレットの製造方法とする。これにより、押出機において含水EVOHに添加剤を加える際の生産速度を向上させて、効率性良くEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHということがある）は、ガスバリア性、燃料バリア性、耐油性、保香性、非常電性などに優れた高分子材料であり、フィルム、シート、容器などに成形されて広く用いられている。EVOHを各種の成形品に成形する方法は様々であるが、押出成形又は射出成形のように、押出機を用いて溶融成形することが多い。しかしながら、通常EVOHの成形加工時には、溶融温度を200℃以上としなければならないので、添加剤を含まないEVOHは溶融成形時に劣化しやすく、製品にフィッシュアイやブツが生じて品質を低下させる原因となることがあった。

[0003] この問題を解決するために、EVOHに酸性物質及び／又は金属塩などの微量成分を添加する方法が知られており、ロングラン性を改善し、ゲル・ブツに代表される外観不良を抑制するために、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加剤を配合する方法が知られている。

[0004] このような添加剤をEVOHに含有させる方法としては、添加剤が溶解した水溶液にEVOH含水ペレットを浸漬して、当該ペレット中に添加剤を含浸させる方法が知られている（例えば、特許文献1）。しかしながらこの方法では、添加剤をEVOHペレットに均一に含浸させるために長時間を要してしまう。また、EVOHペレットを浸漬処理するための処理浴や処理塔が必要になるし、使用後の処理液を廃棄するための排水処理設備や回収設備も

必要になる。

[0005] このような問題を解決するために、EVOH含水ペレットを押出機に投入して溶融混練し、溶融状態の含水EVOHに対して、添加剤を含む水溶液を添加して混練することによって、EVOHに対して添加剤を配合する方法が提案されている。

[0006] 例えば、特許文献2の実施例1には、含水率が39質量%のEVOH含水ペレットを押出機に投入し、脱水スリットで脱水してから添加剤を含む水溶液を加えて溶融混練し、引き続きペレット化することによって、添加剤を含み含水率が20質量%のEVOH樹脂組成物含水ペレットを得たことが記載されている。そして、得られたEVOH樹脂組成物含水ペレットを熱風乾燥機で乾燥することによって含水率が0.2質量%のEVOH樹脂組成物ペレットを得たことが記載されている。

[0007] また、特許文献3の実施例4には、含水率が32質量%のEVOH含水ペレットを熱風乾燥機に導入して、当該ペレットの含水率を9.9質量%まで低下させてから押出機に投入し、添加剤を含む水溶液を加えて溶融混練した後に、ベント口から真空ポンプにより脱気してから押出機から吐出し、引き続きペレット化することによって、添加剤を含み含水率が0.2質量%のEVOH樹脂組成物ペレットを得たことが記載されている。こうして得られたペレットは含水率が十分に低いので、そのまま溶融成形に供することができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭64－66262号公報

特許文献2：特開2002－284811号公報

特許文献3：WO2004／009313A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記従来の方法において押出機に供給する含水EVOH量を増やす等により生産速度を向上させようとする、脱水スリットやベント口からEVOHが漏れ出してしまうため、生産速度を向上させることが困難であった。より具体的には、特許文献2の条件で押出機への含水EVOH供給量を増やして生産速度を向上させると、脱水スリットから含水EVOHが漏れ出てしまい、特許文献3の条件で押出機への含水EVOH供給量を増やして生産速度を向上させると、ベントアップしてベント口からEVOHが漏れ出してしまうため、効率よく生産速度を向上させることが困難であった。

[0010] 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、押出機において含水EVOHに添加剤を加える際の生産速度を向上させて、効率性良くEVOH樹脂組成物ペレットを得る方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題は、含水率 W_0 が25～50質量%のエチレンービニルアルコール共重合体含水ペレットを乾燥機に導入し、該ペレットの含水率 W_1 を5～25質量%に低下させる第1乾燥工程（I）、

第1乾燥工程（I）で得られたペレットを押出機に導入し、添加剤を含む水溶液又は水分散液を添加して溶融混練する溶融混練工程（II）、

前記押出機から吐出された溶融樹脂組成物を切断することにより、含水率 W_2 が5～20質量%のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物含水ペレットを得る切断工程（III）、及び

切断工程（III）で得られた含水ペレットを乾燥して、含水率 W_3 が0.5質量%以下のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットを得る第2乾燥工程（IV）を有し、

第1乾燥工程（I）における含水率の減少（ $W_0 - W_1$ ）が10～45質量%であり、

前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が20～60モル%であり、ケン化度が95モル%以上である、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法を提供することによって解

決される。

[0012] このとき、熔融混練工程（II）において、押出機内でのエチレンービニルアルコール共重合体の平均滞留時間が300秒以下であることが好ましい。また、熔融混練工程（II）において、添加される前記水溶液又は水分散液が、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加剤が溶解した水溶液であることも好ましい。さらに、熔融混練工程（II）において、前記押出機の少なくとも1箇所から液体水又は水蒸気を排出することも好ましく、その際、水溶液又は水分散液が添加される位置よりも下流の位置から液体水又は水蒸気を排出することがより好ましい。

[0013] また上記課題は、前記エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法において、エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対し、沸点が100℃以下のアルコールを50質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、含水エチレンービニルアルコール共重合体を前記容器から導出する工程（A）；前記含水エチレンービニルアルコール共重合体を押出機に供給し、熔融混練した後、前記共重合体を該押出機から吐出する工程（B）；及び該押出機から吐出された含水エチレンービニルアルコール共重合体を切断する工程（C）を経て得られたエチレンービニルアルコール共重合体含水ペレットを、前記第1乾燥工程（I）に供給することによっても解決される。

発明の効果

[0014] 本発明のEVOH樹脂組成物ペレットの製造方法によれば、押出機において含水EVOHに添加剤を加える際の生産速度を向上させて、効率良くEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。ここで、「効率良く」とは、生産速度を向上（押出機中の含水EVOHの滞留時間を低下）させても、押出機からEVOHが漏れ出すことを抑制しつつ、押出機から吐出されたEVOHの発泡も抑制して生産できることを意味する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例 1 ～ 7 及び比較例 1、2 における二軸押出機のシリンダー構成 a 及びスクリー構成 X を示した図である。

[図2]実施例 8 及び比較例 3 ～ 6 における二軸押出機のシリンダー構成 b 及びスクリー構成 Y を示した図である。

[図3]比較例 7、8 における二軸押出機のシリンダー構成 c 及びスクリー構成 Y を示した図である。

[図4]比較例 9、10 における二軸押出機のシリンダー構成 d 及びスクリー構成 X を示した図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、含水率 W_0 が 25 ～ 50 質量%のエチレンービニルアルコール共重合体含水ペレットを乾燥機に導入し、該ペレットの含水率 W_1 を 5 ～ 25 質量%に低下させる第 1 乾燥工程 (I)、

第 1 乾燥工程 (I) で得られたペレットを押出機に導入し、添加剤を含む水溶液又は水分散液を添加して溶融混練する溶融混練工程 (II)、

前記押出機から吐出された溶融樹脂組成物を切断することにより、含水率 W_2 が 5 ～ 20 質量%のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物含水ペレットを得る切断工程 (III)、及び

切断工程 (III) で得られた含水ペレットを乾燥して、含水率 W_3 が 0.5 質量%以下のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットを得る第 2 乾燥工程 (IV) を有し、

第 1 乾燥工程 (I) における含水率の減少 ($W_0 - W_1$) が 10 ～ 45 質量%であり、

前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が 20 ～ 60 モル%であり、ケン化度が 95 モル%以上である、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法である。

[0017] まず、本発明で用いられる EVOH の製造方法を説明する。EVOH は、通常エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られる。エチレンと

ビニルエステルとの共重合は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合のいずれであってもよい。また連続式、回分式のいずれであってもよい。溶液重合における重合条件の一例を以下に示す。

[0018] 用いられる溶媒としては、エチレンービニルエステル共重合体及びEVOHの溶解性の点、取り扱い性の点、効率的にアルコールを水に置き換えることができる点等から、沸点が100℃以下のアルコールが好ましい。沸点はより好適には80℃以下であり、さらに好適には70℃以下である。沸点が100℃以下のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどが例示されるが、特にメタノールが好ましい。

[0019] 重合に用いられる開始剤としては、例えば2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビスー(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビスー(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビスー(2-シクロプロピルプロピオニトリル)などのアゾニトリル系開始剤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などの有機過酸化物系開始剤などを用いることができる。

[0020] ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルが挙げられ、酢酸ビニルが好適である。また、エチレンとビニルエステル以外にこれらと共重合し得る単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン α -オクテン、 α -ドデセンなどの α -オレフィン；3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-

1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4, 5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5, 6-ジアシロキシ-1-ヘキセン、1, 3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン等のエステル基を有するアルケン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸、その無水物、塩、モノ又はジアルキルエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸又はその塩；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などのビニルシラン；アルキルビニルエーテル；ビニルケトン；N-ビニルピロリドン；塩化ビニル；塩化ビニリデンなどを少量共存させて重合することも可能である。前記EVOH中のエチレン、ビニルエステル及びビニルアルコール以外の他の単量体単位の含有量は20モル%以下が好ましく、10モル%以下、5モル%以下、3モル%以下、1モル%以下、0.1モル%以下が好ましい場合がある。前記EVOH中に前記他の単量体単位が含まれていなくてもよい。

[0021] 重合条件は以下の通りであることが好ましい。

- (1) 温度；好ましくは20～90℃、より好ましくは40℃～70℃。
- (2) 時間（連続式の場合は平均滞留時間）；好ましくは2～15時間、より好ましくは3～11時間。
- (3) 重合率；仕込みビニルエステルに対して、好ましくは10～90%、より好ましくは30～80%。
- (4) 重合後の溶液中の樹脂分；好ましくは5～85質量%、より好ましくは20～70質量%。

[0022] 所定の時間重合し、所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応ビニルエステルを

追い出す。未反応ビニルエステルを追い出す方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部からエチレンを除去した重合溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部より有機溶剤、好適には沸点 100℃以下のアルコール、最適にはメタノールの蒸気を吹き込み、塔頂部より該有機溶剤と未反応ビニルエステルの混合蒸気を留出させ、塔底部より未反応ビニルエステルを除去した共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

[0023] 未反応ビニルエステルを除去した前記共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、該共重合体中のビニルエステル成分をケン化する。ケン化方法は連続式、回分式いずれも可能である。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラートなどが用いられる。また、ケン化に用いる溶媒としては、メタノールが好ましい。例えば、ケン化条件は次の通りである。

- (1) 溶液中のエチレンービニルエステル共重合体の濃度；10～50質量%
- (2) 反応温度；30～150℃
- (3) 触媒使用量；0.005～0.6当量（ビニルエステル成分当り）
- (4) 時間（連続式の場合、平均滞留時間）；10分～6時間

[0024] 一般に、連続式でケン化する場合には、ケン化により生成する酢酸メチルをより効率的に除去できるので、回分式の場合に比べて少ない触媒量で高いケン化度の樹脂が得られる。また、連続式の場合にはケン化により生成するEVOHの析出を防ぐため、より高い温度でケン化する必要がある。したがって、連続式では下記の範囲の反応温度及び触媒量とすることが好ましい。反応温度；70～150℃。

触媒使用量；0.005～0.1当量（ビニルエステル成分当り）。

[0025] 本発明で用いられるEVOHのケン化度は95モル%以上である。ケン化度が95モル%未満であると、生産速度を向上させた際に押出機にかかるトルクが上昇する可能性があるため好ましくない。ケン化度は、好ましくは98モル%以上、より好ましくは99モル%以上、さらに好ましくは99.5

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。なお、第1乾燥工程（I）、溶融混練工程（II）、切断工程（III）及び第2乾燥工程（IV）のいずれの工程においてもケン化度が実質的に変化することはないので、第1乾燥工程（I）に導入されるEVOH含水ペレットにおいても、第2乾燥工程（IV）後のEVOH樹脂組成物ペレットにおいても、EVOHのケン化度は同じであるとみなしてよい。したがって、第1乾燥工程（I）に導入されるEVOH含水ペレットにおいても、第2乾燥工程（IV）後のEVOH樹脂組成物ペレットにおいても、EVOHのケン化度が上記数値範囲を満足する。

[0026] また、本発明で用いられるEVOHのエチレン単位含有量は20～60モル%である。エチレン単位含有量が20モル%未満である場合には、水に対する親和性が高すぎて、溶融混練工程（II）において、脱水スリットからEVOHが漏れ出しやすくなる。なお、本明細書における脱水スリットからは、水蒸気を排出しても液体水を排出してもよい。EVOHの漏れ出しを効果的に防ぐためには、エチレン単位含有量は、より好適には24モル%以上であり、さらに好適には28モル%以上である。一方、エチレン単位含有量が60モル%以下であることによって、EVOHのガスバリア性が良好になる。エチレン単位含有量は50モル%以下であることが好ましく、45モル%以下であることがさらに好ましい。なお、第1乾燥工程（I）、溶融混練工程（II）、切断工程（III）及び第2乾燥工程（IV）のいずれの工程においてもエチレン単位含有量が実質的に変化することはないので、第1乾燥工程（I）に導入されるEVOH含水ペレットにおいても、第2乾燥工程（IV）後のEVOH樹脂組成物ペレットにおいても、EVOHのエチレン単位含有量は同じであるとみなしてよい。したがって、第1乾燥工程（I）に導入されるEVOH含水ペレットにおいても、第2乾燥工程（IV）後のEVOH樹脂組成物ペレットにおいても、EVOHのエチレン単位含有量が上記数値範囲を満足する。

[0027] ケン化工程により、EVOHを含む溶液が得られる。以下、EVOHを含

む溶液のことを単にEVOH溶液と称するが、ここでは、全体が完全に均一ではなく相分離したペースト状のようなものもEVOH溶液に含まれる。ケン化反応後のEVOH溶液の後処理方法として、塔式容器中で、溶媒と水の混合蒸気を容器の下部から供給し、EVOH溶液を、前記混合蒸気の供給位置より上方の位置から供給することにより、供給されたEVOH溶液中に存在する溶媒の一部を水と置換し、高濃度のEVOH溶液とすることができる。前記塔式容器に供給するEVOH溶液中のEVOHの濃度は15～50質量%が好適であり、25～40質量%がより好適である。また前記EVOH溶液の供給量と、前記混合蒸気の供給量の比（溶液供給量／蒸気供給量）が質量比で100／400～100／8であることも好適である。さらに前記混合蒸気中の水の含有量が20～70質量%であることが好適である。前記混合蒸気に使用する溶媒は沸点130℃以下のアルコールが好ましく、このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類を例示することができる。沸点100℃以下のアルコールがより好ましく、なかでも、入手が容易で廉価であり、沸点が低く、取り扱い易い点でメタノールが好ましい。

[0028] こうして得られた高濃度のEVOH溶液は、通常EVOH100質量部に対して沸点が100℃以下のアルコールを50質量部以上含有する。当該アルコールの含有量は好適には1000質量部以下であり、より好適には500質量部以下である。アルコールの含有量をこの範囲とすることで、EVOH溶液の流動性が確保されるとともに、効率のよい樹脂製造が可能である。ここで用いられるアルコールは好適にはメタノールである。また、当該EVOH溶液はアルコールとともに水を含んでいてもよく、好適には10～500質量部の水を含む。

[0029] 本発明で用いられるEVOH含水ペレットを得る好適な方法としては、例えば上記のようにして得られた高濃度のEVOH水溶液に対して、下記の工程（A）、工程（B）及び工程（C）をこの順に施す方法が挙げられる。すなわち、EVOH100質量部に対し、沸点が100℃以下のアルコールを

50質量部以上含有する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、含水EVOHを前記容器から導出する工程（A）；前記含水EVOHを押出機に供給し、熔融混練した後、前記共重合体を該押出機から吐出する工程（B）；及び該押出機から吐出された含水EVOHを切断する工程（C）によって、本発明で用いられるEVOH含水ペレットが得られる。このような方法によれば、前記EVOH溶液中のアルコールを水に効率よく置換できるうえに、EVOHの含水率及び温度の調整も容易になる。

[0030] 工程（A）において、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であってもよい。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。

[0031] 塔型容器中で、水蒸気を容器の下部から供給し、EVOH溶液を、前記水蒸気の供給位置より上方の位置から供給することにより、供給EVOH溶液中に存在する溶媒（アルコール）を水蒸気とともに導出し、含水率が10～90質量％である含水EVOHを前記容器から導出することが好適である。水蒸気の導入量は、少なすぎると溶媒（アルコール）の除去効率が悪く、逆に多すぎるとコスト面で不利となるので、EVOH溶液の導入量に対して質量比で表示して0.3～30倍であることが好ましく、より好適には0.5～10倍、さらに好適には0.7～5倍である。EVOH溶液と接触させる水蒸気は、水蒸気100質量部に対して10質量部以下の溶媒（アルコール）を含んでいても構わないが、効率よく溶媒（アルコール）を除去するためには、水蒸気中に溶媒（アルコール）を含まないことが好ましい。

[0032] 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。E

V O H溶液は容器内で水蒸気と直接接触し、溶媒（アルコール）の含有量が徐々に減少するが、その間E V O H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。E V O H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90℃以上の温度の加圧水蒸気の存在下においては、E V O H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。

[0033] 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、含水E V O H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、E V O Hが劣化する場合がある。より好適には140℃以下である。

[0034] 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なるおそれがある。容器内の圧力は好ましくは0.1MPa以上、より好ましくは0.15MPa以上、さらに好ましくは0.2MPa以上である。一方、容器内の圧力があまり高いと容器から導出される含水E V O Hの含水率が高くなりすぎることにより、後述する押出機に導入される含水E V O Hの熔融粘度が低くなりすぎることになるおそれがある。したがって、容器内の圧力は好ましくは0.6MPa以下、より好ましくは0.5MPa以下、さらに好ましくは0.4MPa以下である。

[0035] 上記のようにE V O H溶液を水蒸気と接触させた後、流動性を有する含水E V O Hを容器から導出する。工程（B）では、前記容器から導出された含水E V O Hを押出機に供給し、熔融混練した後、前記共重合体を該押出機から吐出する。

[0036] 工程（B）において、押出機に導入される含水E V O Hの含水率は10～90質量%である。含水率が10質量%未満の場合、含水E V O Hの熔融粘度が高くなりすぎて、押出機の先端から含水E V O Hを吐出できなくなった

り、流動性を確保するために熔融温度が高くなり、EVOHが劣化してその色相が悪化する。当該含水率は20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、45質量%以上が特に好ましい。一方、当該含水率が90質量%を超えると、含水EVOHの熔融粘度が低くなりすぎて、含水EVOHの含水率を低減させる際に、排出される水とともにEVOHが漏れ出しやすい。当該含水率は80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましく、55質量%以下が特に好ましい。押出機に導入される含水EVOHの含水率は後述する実施例に記載された方法により測定される。

[0037] 作業環境及び周辺環境の保全の観点や得られるEVOH含水ペレット同士が膠着しにくくなる観点から、工程（B）において押出機に導入される含水EVOH中の沸点が100℃以下のアルコールの含有量は10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。

[0038] 工程（B）において、押出機に導入される含水EVOHは、例えばケン化工程で用いた触媒の残渣等にあたるアルカリ金属塩を金属換算で0.1～5質量%程度含んでいてもよく、その他に副生塩類、その他不純物などを含有していてもよい。前記押出機に供給される含水EVOH中のEVOH、水及び沸点が100℃以下のアルコール以外の成分の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0039] 工程（B）で使用される押出機は単軸押出機であっても多軸押出機であっても構わないが、二軸押出機が好ましい。また、押出機のL/Dは8～30が好ましく、9～25がより好ましく、10～20がさらに好ましい。押出機のシリンダーには、含水EVOHの導入口が設置されており、そこから含水EVOHが導入された後、シリンダー内に配置されたスクリューが回転することによって熔融混練され、シリンダー先端の吐出口から吐出される。このとき、シリンダーに脱水スリットを設けて水分を除去することが好ましい。

。

[0040] 前記押出機から吐出された含水EVOHの含水率は25～50質量%であることが好ましい。前記含水率が25質量%以上であると、含水EVOHの溶融粘度が低くなり、含水EVOHを容易に吐出できる傾向となる。前記含水率は30質量%以上がより好ましい。一方、前記含水率が50質量%以下であると、含水EVOHの溶融粘度が高くなり、EVOHが漏れ出ることを抑制できる傾向となる。前記含水率は40質量%以下がより好ましい。

[0041] 工程(B)に引き続き、工程(C)では、前記押出機から吐出された含水EVOHを切断してEVOH含水ペレットを得る。その方法は特に限定されず、前記押出機から吐出された含水EVOH(溶融状態)を直接切断する方法や、前記押出機から吐出された含水EVOH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が挙げられ、中でも含水EVOHを直接切断する方法が好ましい。前記押出機から吐出された含水EVOHを直接切断する方法としては、ホットカット方式又は水中カット方式等が採用される。ストランド状に押出して凝固させてから切断する場合は円柱状のペレットが得られ、溶融状態で直接切断した場合は球状(又は略球状)のペレットが得られる。製造されるEVOH含水ペレットのサイズは、例えば球状(又は略球状)の場合は径が1mm以上10mm以下、円柱状の場合は径が1mm以上10mm以下、長さ1mm以上10mm以下とすることができる。このように含水EVOHを溶融状態で切断する方法は、下記に説明するように、EVOH溶液を凝固液中に押出して、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。以上のようにして得られたEVOH含水ペレットが、第1乾燥工程(I)に供される。

[0042] また、本発明で用いられるEVOH含水ペレットを得る他の方法としては、前記高濃度のEVOH水溶液をノズルから凝固液中にストランド状に押出し、水浴中で凝固させてから切断する方法も挙げられる。前記凝固液として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。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。得られるペレットのサイズは、例えば円柱状の場合は径が1 mm以上10 mm以下、長さ1 mm以上10 mm以下、球状の場合は径が1 mm以上10 mm以下とすることができる。こうして得られたEVOH含水ペレットを、第1乾燥工程(Ⅰ)に供することもできる。

[0043] 以上のようにして得られたEVOH含水ペレットは、アルカリ触媒、酢酸ナトリウムや酢酸カリウムなどの副生塩類、その他不純物を含有するため、これらを必要に応じて中和、洗浄することにより除去してもよい。その際、EVOH含水ペレットに酢酸ナトリウム等の触媒残渣を一部残存させてもよい。

[0044] 第1乾燥工程(Ⅰ)では、以上のようにして得られた含水率 W_0 が25～50質量%のEVOH含水ペレットを乾燥機に導入し、該ペレットの含水率 W_1 を5～25質量%に低下させる。乾燥機に導入されるEVOH含水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。

[0045] 乾燥機に導入される際の含水率 W_0 は25～50質量%である。含水率 W_0 が25質量%以上であることで得られるEVOH樹脂組成物ペレットの色相が良好となり、好適には30質量%以上である。含水率 W_0 が25質量%未満の場合には、そのまま熔融混練工程(Ⅱ)に供しても平均滞留時間を短くすることができるので、第1乾燥工程(Ⅰ)を採用する意義が小さい。一方、含水率 W_0 が50質量%を超える場合には、乾燥機中で膠着するおそれがあるとともに、乾燥の効率が低下するおそれもある。含水率 W_0 は、好適には45質量%以下である。

[0046] 第1乾燥工程(Ⅰ)で使用される乾燥機は、ペレットの形態を維持したままで乾燥できるものであればよく、特に限定されない。熱風乾燥機などを使用することができる。乾燥方法は流動式乾燥機を用いた流動乾燥法であっても静置式乾燥機を用いた静置乾燥法であってもよいが、ペレット同士の膠着

を防ぐためには流動乾燥法が好ましい。また、これらを組み合わせて使用してもよく、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。

[0047] 乾燥温度は特に限定されないが、 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で、 $0.1 \sim 15$ 時間乾燥することが好ましい。乾燥機に導入されるEVOH含水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 50°C 以上であり、さらに好適には 60°C 以上である。また、乾燥温度はより好適には 120°C 以下であり、さらに好適には 100°C 以下であり、最適には 90°C 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 0.2 時間以上であり、さらに好適には 0.5 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。空气中で乾燥してもよいし窒素等の不活性ガス中で乾燥してもよい。不活性ガス中で乾燥する場合には、乾燥温度を高め設定しても熱劣化が生じにくい。

[0048] 第1乾燥工程(I)で乾燥して得られたEVOH含水ペレットの含水率 W_1 は $5 \sim 25$ 質量%であり、かつ、当該工程における含水率の減少($W_0 - W_1$)は $10 \sim 45$ 質量%である。含水率 W_1 が 5 質量%未満の場合には、熔融混練工程(II)における押出機内の樹脂温度が高くなりすぎ、押出機から吐出された含水EVOHが発泡しやすくなる。含水率 W_1 は、好適には 7 質量%以上であり、より好適には 10 質量%以上である。一方、含水率 W_1 が 25 質量%を超える場合には、熔融混練工程(II)における押出機内の含水率が高すぎて、脱水スリットからEVOHが漏れ出したり、吐出されたEVOH組成物が発泡したりする。含水率 W_1 は、好適には 22 質量%以下であり、より好適には 18 質量%以下である。また、含水率の減少($W_0 - W_1$)が 10 質量%未満である場合には、第1乾燥工程(I)を設ける意義が小さい。含水率の減少($W_0 - W_1$)は、好適には 15 質量%以上であり、より好適には 20 質量%以上である。一方、含水率の減少($W_0 - W_1$)が 45 質量%を超える場合には、ペレットの形状を維持しながら短時間で乾燥することが困難であ

る。含水率の減少 ($W_0 - W_1$) は、好適には 35 質量%以下であり、より好適には 30 質量%以下である。

[0049] 溶融混練工程 (II) では、第 1 乾燥工程 (I) で得られたペレットを押出機に導入し、添加剤を含む水溶液又は水分散液を添加して溶融混練する。これによって、押出機中で溶融した含水 EVOH 中に添加剤を均一に分散させることができる。当該添加剤は、水中に溶解した水溶液であってもよいし、水中に分散した分散液であってもよい。なかでも、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤が溶解した水溶液であることが好ましい。

[0050] 前記水溶液に含まれるカルボン酸は特に限定されない。酢酸、乳酸、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸などが例示されるが、炭素数が 4 以下のカルボン酸が好ましい。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 樹脂組成物ペレット中のカルボン酸の含有量は、少なすぎると溶融成形時に着色が発生することがあり、また、多すぎると層間接着性が不十分になることがあるので、10~5000 ppm が好ましい。カルボン酸の含有量はより好適には 30 ppm 以上であり、さらに好適には 50 ppm 以上である。また、カルボン酸の含有量はより好適には 1000 ppm 以下であり、さらに好適には 500 ppm 以下である。

[0051] 前記水溶液に含まれるホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と記す。）が好ましい。本発明の乾燥後の EVOH 樹脂組成物ペレット中のホウ素化合物の含有量は、少なすぎると熱安定性の改善効果が少なく、また、多すぎるとゲル化して成形性不

良となることがあるので、ホウ素換算で10～2000ppmが好ましく、50～1000ppmがより好ましい。

[0052] 前記水溶液に含まれ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、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。本発明の乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量はリン酸根換算で1～1000ppmであることが好ましい。このような範囲で添加することにより、成形物の着色及びゲル・ブツの発生を抑制することが可能である。リン酸化合物の含有量が1ppm未満の場合は、熔融成形時に着色しやすくなるおそれがある。また、1000ppmを超える場合は成形物のゲル・ブツが発生しやすくなるおそれがある。

[0053] 前記水溶液に含まれるアルカリ金属塩としては、脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、リン酸塩などが挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩などが挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウムが好適である。本発明の乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属元素換算で5～5000ppmが好ましい。より好ましくは20～1000ppm、さらにより好ましくは30～750ppmである。

[0054] 前記水溶液に含まれるアルカリ土類金属塩としては、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩などが挙げられ、特にマグネシウム塩とカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種は特に限定されるものではないが、酢酸塩やリン酸塩が好適である。本発明の乾燥後

のEVOH樹脂組成物ペレット中のアルカリ土類金属塩の含有量は金属換算で10～1000ppmが好適であり、より好適には20～500ppmである。アルカリ土類金属塩の含有量が10ppm未満の場合はロングラン性の改善効果が不十分となるおそれがある。また、1000ppmを超えると樹脂熔融時に着色しやすくなるおそれがある。

[0055] 一方、含水EVOHに添加される前記分散液としては、コロイダルシリカ、コロイダルチタニア、コロイダルジルコニアなどの無機粒子のコロイドや、それよりも粒子径の大きい無機粒子の分散液などを添加することができる。

[0056] 熔融混練工程（II）で使用される押出機は単軸押出機であっても多軸押出機であっても構わないが、二軸押出機が好ましい。また、押出機のL/Dは10～55が好ましく、20～47がより好ましい。押出機のシリンダーには、EVOH含水ペレットの導入口が設置されており、そこからEVOH含水ペレットが導入された後、シリンダー内に配置されたスクリーが回転することによって熔融混練され、シリンダー先端の吐出口から吐出される。シリンダー内部のスクリー構成は特に限定されないが、フルフライトスクリーに加えて、一部に逆フライトスクリーを配置して、熔融樹脂を十分に混練することが好ましい。

[0057] 押出機内の樹脂温度は、120～210℃であることが好ましい。樹脂温度が低すぎる場合、スクリーのトルクが大きくなりすぎる場合があり、より好適には140℃以上であり、さらに好適には150℃以上である。一方、樹脂温度が高すぎる場合には、得られるEVOH樹脂組成物ペレットが発泡しやすくなるし、長時間にわたって熔融混練した場合に着色したりゲルが発生したりするおそれがある。したがって、樹脂温度はより好適には200℃以下であり、さらに好適には190℃以下である。

[0058] 熔融混練工程（II）で使用される押出機には、ペレット導入口の下流の位置に添加剤導入部が設けられている。当該添加剤導入部からは、添加剤を含む水溶液又は水分散液が熔融状態の含水EVOHに対して注入され、熔融混

練される。当該水溶液又は水分散液の添加量は、EVOHの乾燥重量100質量部に対して1～30質量部であることが好ましい。添加量が1質量部未満の場合には、均一な配合が困難になる場合があり、より好適には2質量部以上であり、さらに好適には5質量部以上である。一方、添加量が30質量部を超えると、含水EVOHの含水率が高くなりすぎて脱水スリットからEVOHが漏れ出しやすくなるし、乾燥に必要なエネルギーも増加する。したがって、添加量は20質量部以下であることがより好ましく、15質量部以下であることがさらに好ましい。

[0059] 溶融混練工程（II）において、前記押出機の少なくとも1箇所から液体水又は水蒸気を排出することが好ましい。これによって、押出機中において含水EVOHの含水率を低下させることができる。液体水又は水蒸気を排出する方法は特に限定されないが、脱水スリットや真空ベントを用いることができる。本発明の溶融混練工程では押出機から吐出される含水EVOH樹脂組成物の含水率がそれほど低くないので、真空ベントを使用しなくてよい場合が多く、脱水スリットが好適に使用される。脱水スリットからは、水蒸気を排出しても液体水を排出してもよいが、蒸発潜熱を奪って除熱することができる観点からは水蒸気を排出することが好ましい。また、本発明の溶融混練工程（II）において、水溶液又は水分散液が添加される位置よりも下流の位置から液体水又は水蒸気を排出することが好ましい。これによって、吐出される含水EVOH樹脂組成物の含水率を効果的に低下させることができ、発泡を抑制することができる。

[0060] 溶融混練工程（II）において、押出機内でのEVOHの平均滞留時間が300秒以下であることが好ましい。押出機内でのEVOHの平均滞留時間が短いほど、押出機の生産性を高くすることができるとともに熱劣化を防止することもできる。平均滞留時間は、より好適には200秒以下であり、さらに好適には100秒以下であり、特に好適には40秒以下である。平均滞留時間は、通常5秒以上である。

[0061] 切断工程（III）では、前記押出機から吐出された溶融樹脂組成物を切断す

ることにより、含水率 W_2 が5～20質量%のEVOH樹脂組成物含水ペレットを得る。切断方法は特に限定されず、前記押出機から吐出された熔融状態の含水EVOH樹脂組成物を直接切断する方法や、前記押出機から吐出された含水EVOH樹脂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が挙げられ、中でも含水EVOH樹脂組成物を直接切断する方法が好ましい。前記押出機から吐出された含水EVOH樹脂組成物を直接切断する方法としては、ホットカット方式又は水中カット方式等が採用される。ストランド状に押出して凝固させてから切断する場合は円柱状のペレットが得られ、熔融状態で直接切断した場合は球状（又は略球状）のペレットが得られる。製造されるEVOH樹脂組成物含水ペレットのサイズは、例えば球状（又は略球状）の場合は径が1mm以上10mm以下、円柱状の場合は径が1mm以上10mm以下、長さ1mm以上10mm以下とすることができる。

[0062] 切断工程（III）で得られたEVOH樹脂組成物含水ペレットの含水率 W_2 は5～20質量%である。含水率 W_2 を5質量%以上とすることによって、熔融混練工程（II）における熔融樹脂の温度を低くすることができるので、熔融混練中にEVOHが熱劣化するのを抑制することができる。また、含水率 W_2 が5質量%以上であれば、含水率を下げるために押出機に真空ベントを設けなくてもよく、設備を簡素化できる。一方、含水率 W_2 を20質量%以下とすることによって、高速で押出機を運転した場合であっても脱水スリットからEVOHが漏れ出すのを抑制することができ、生産性を向上させることができる。また、得られるペレットの発泡を抑制することができるし、引き続き第2乾燥工程（IV）におけるエネルギーの消費を抑制することもできる。

[0063] こうして切断工程（III）で得られたEVOH樹脂組成物含水ペレットが、第2乾燥工程（IV）に供される。第2乾燥工程（IV）で使用される乾燥機は、ペレットの形態を維持したままで乾燥できるものであればよく、特に限定されない。熱風乾燥機などを使用することができる。乾燥方法は流動式乾燥機を用いた流動乾燥法であっても静置式乾燥機を用いた静置乾燥法であって

もよく、これらを組み合わせて使用してもよい。初めに流動式乾燥機を用いて比較的低温で乾燥し、引き続いて静置式乾燥機を用いて高温で乾燥する方法が好適に採用される。

[0064] 乾燥温度及び乾燥時間は特に限定されないが、乾燥温度は $50\sim150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、乾燥時間は1時間～7日間であることが好ましい。流動乾燥法と静置乾燥法の両方を採用する場合であれば、その両方の乾燥温度が上記温度範囲に含まれ、その両方の乾燥時間の合計が上記乾燥時間に含まれる。乾燥温度はより好適には 60°C 以上であり、さらに好適には 70°C 以上であり、特に好適には 80°C 以上である。また、乾燥温度はより好適には 140°C 以下であり、さらに好適には 130°C 以下であり、特に好適には 120°C 以下である。乾燥時間は、より好適には2時間以上であり、さらに好適には5時間以上である。またより好適には5日間以下であり、さらに好適には3日間以下である。流動乾燥法と静置乾燥法の両方を採用する場合、後者の乾燥温度を前者の乾燥温度よりも 5°C 以上高くすることが好ましく、 10°C 以上高くすることがさらに好ましい。乾燥に際しては、空气中で乾燥してもよいし窒素等の不活性ガス中で乾燥してもよい。不活性ガス中で乾燥する場合には、乾燥温度を高め設定しても熱劣化が生じにくい。

[0065] 第2乾燥工程(IV)で乾燥して得られたEVOH樹脂組成物ペレットの含水率 W_3 は 0.5 質量%以下である。含水率 W_3 が 0.5 質量%以下であることによって、さらに乾燥させることなくそのまま熔融成形に供しても、発泡などの問題が生じない。含水率 W_3 は好適には 0.4 質量%以下であり、より好適には 0.3 質量%以下である。一方、含水率 W_3 は通常 0.01 質量%以上であり、必要以上に含水率 W_3 を低下させてもエネルギー消費が増えるだけである。

[0066] 以上のようにして、添加剤を含有したEVOH樹脂組成物乾燥ペレットが得られる。本発明の製造方法によれば、押出機において含水EVOHに添加剤を加える際の生産速度を向上させて、効率良くEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。こうして得られるEVOH樹脂組成物ペレットは、

溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維など、各種の成形体に成形される他、様々な用途に用いられる。

実施例

[0067] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。後述の実施例及び比較例において、分析及び評価は以下に示す方法にて行った。

[0068] (1) ペレットの含水率の測定

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

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

[0069] (2) カルボン酸の定量

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

[0070] (3) 金属塩、ホウ素化合物及びリン酸化合物の定量

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

元素及びリン元素の含有量を測定した。得られた値から、EVOH樹脂組成物ペレット中の、金属元素換算の金属塩含有量（金属イオン含有量）、ホウ素元素換算のホウ素化合物の含有量及びリン酸根換算のリン酸化合物の含有量を求めた。

[0071] (4) EVOH漏れ出しの評価

実施例及び比較例に記載の方法により、EVOH樹脂組成物ペレットを連続的に製造し、二軸押出機に備えられている水又は蒸気の排出口である脱水スリットに、EVOHが漏れ出した白い痕がついているか、又は水蒸気の排出口であるベント口に樹脂が付着しているかを目視で確認し、下記評価基準に従って評価した。評価がCの場合は効率良く生産できないと判断した。

A：10日以上連続運転しても、排出口にEVOHが漏れ出した痕が見られなかった。

B：7日以上10日未満の連続運転で、排出口にEVOHが漏れ出した痕が見られた。

C：7日未満の連続運転で、排出口にEVOHが漏れ出した痕が見られた。またはベント口に樹脂が付着していた。

[0072] (5) 発泡

押出機吐出後の樹脂組成物を切断して乾燥させたEVOH樹脂組成物ペレットを100g採取し、当該ペレットにおける、くぼみ、気泡咬み込み、発泡などの形状不良が見られるペレットの割合（質量%）を求め、以下の基準で評価した。評価がCの場合は効率よく生産できないと判断した。

（評価）

A：1質量%未満

B：1質量%以上5質量%未満

C：5質量%以上

[0073] [実施例1]

エチレン単位含有量32モル%、ケン化度99.8モル%のEVOH100質量部に対し、メタノール100質量部、水50質量部及び酢酸ナトリウ

ムをナトリウム換算で2質量部を含むEVOH溶液を、塔径0.6m、段数10段の棚段塔の最上段に521kg/hで連続的に供給し、該棚段塔の最下段に水蒸気を600kg/hで吹き込んでEVOH溶液と水蒸気を該棚段塔内で向流接触させた。塔内の温度は130℃、塔内の圧力は3kg/cm²であった。該棚段塔の塔頂部からメタノール蒸気と水蒸気を留去し、これらは凝縮器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質量部に対し、メタノールを0.05質量部、水を105質量部及び酢酸ナトリウムをナトリウム換算で2質量部含むものであった。

[0074] 次に、このEVOH含水組成物を、液の排出口を有する口径50mm、L/D=13.2のニーダへ430kg/hで供給した。この時のスクリュアの回転数は1000rpmとした。吐出口から得られたEVOH含水組成物は、EVOH100質量部に対し、メタノールを0.03質量部、水を68質量部（含水率40質量%）及び酢酸ナトリウムをナトリウム換算で1.2質量部含むものであり、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、8枚の刃を有するホットカッターで切断し、EVOH含水ペレットを得た。カッター刃の回転数は2500rpmであった。

[0075] 得られたペレットを、直径1.2m、高さ4mの塔型処理器の塔頂部へ348kg/hで供給した。該処理器の下部に0.5g/Lの酢酸水溶液（50℃）を500L/hで仕込み、ペレットと酢酸水溶液を該処理器内で向流接触させた。該処理器の上部から酢酸水溶液を排出し、かつ該処理器底部から洗浄されたペレットを連続的に取り出した。洗浄後のEVOH含水ペレットの含水率は40質量%であり、ナトリウム換算で0.002質量%の酢酸ナトリウムが残存していた。

[0076] こうして得られた、含水率W₀が40質量%のEVOH含水ペレット（エチ

レン単位含有量 32 mol %、ケン化度 99.8 mol %) を流動式乾燥機に投入し、80℃で60分乾燥させた。乾燥後に得られた含水率 W_1 が13質量%のEVOH含水ペレットを、二軸押出機に供給した。当該二軸押出機のシリンダー構成及びスクリー構成を図1に示す。温度センサー3で計測される樹脂温度を160℃とし、添加剤導入部2より、酢酸／ホウ酸／酢酸ナトリウム／酢酸マグネシウム／リン酸二水素カリウム水溶液を添加した。当該水溶液の単位時間当たりの投入量は20.8 L / h rであった。当該水溶液は、酢酸を3.5 g / L、ホウ酸を15 g / L、酢酸ナトリウム・3水和物を7.7 g / L、酢酸マグネシウム・4水和物を3.1 g / L、リン酸二水素カリウムを1.7 g / L含有する水溶液であった。

[0077] 二軸押出機の仕様は以下のとおりである。図1に示される二軸押出機シリンダー（シリンダー構成a、スクリー構成X）には、ペレット供給部1、添加剤導入部2、脱水スリット4が配されている。また、スクリーは、フルフライトスクリー6、逆フライトスクリー7が図1に示されるように組み合わされたものである。さらに、シリンダー端部には温度センサー3が配されている。

形式： 二軸押出機
L / D： 45.5
口径： 30 mm ϕ
スクリー： 同方向完全噛合型
回転数： 300 rpm
ダイス口径： 3.0 mm ϕ

[0078] 前記二軸押出機から吐出された溶融状態の含水EVOH樹脂組成物をホットカッターで切断して、EVOH樹脂組成物含水ペレットを得た。得られた直後のEVOH樹脂組成物含水ペレットの含水率 W_2 は10質量%、該二軸押出機からのEVOHの吐出量は208 kg / 時間（含有される水の量を含まない）であり、滞留時間は25秒であった。上記条件でEVOH樹脂組成物ペレットを連続的に製造し、上記（4）～（5）に記載の方法に従って、E

VOHの漏れ出し及び発泡を評価した。結果を表1に示す。また、得られたEVOH樹脂組成物含水ペレットを、流動層乾燥機を用いて90℃で15時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて105℃で15時間乾燥することにより、含水率 W_3 が0.2質量%のEVOH樹脂組成物ペレットを得た。得られたEVOH樹脂組成物ペレットについて、上記(2)～(3)に記載の方法に従って、カルボン酸の定量、金属塩、ホウ素化合物及びリン化合物の定量を行ったところ、酢酸含有量は260ppm、ホウ酸含有量はホウ素換算値で260ppm、リン酸含有量はリン酸根換算で90ppm、ナトリウムイオン含有量は125ppm、カリウムイオン含有量は35ppm、マグネシウムイオン含有量は35ppmであった。

[0079] [実施例2、3、5～7、比較例1、2]

EVOH含水ペレットのエチレン単位含有量及び含水率 W_0 、第1乾燥工程における乾燥温度及び乾燥時間、並びに溶融混練工程における樹脂温度、水溶液添加量、EVOH吐出量及び滞留時間を表1に示されるとおりに変更した以外は、実施例1と同様の方法でEVOH樹脂組成物ペレットを作製し、実施例1と同様に分析及び評価した。なお、本願の実施例及び比較例では、EVOH含水ペレットの二軸押出機への供給速度を調整することで吐出量と滞留時間を調整し、生産速度に応じて押出機の回転数を調整した。結果を表1に示す。いずれの乾燥EVOH樹脂組成物ペレットでも実施例1と同程度の微量成分が含まれており、酢酸含有量は240～300ppm、ホウ酸含有量はホウ素換算値で240～270ppm、リン酸含有量はリン酸根換算値で85～95ppm、ナトリウムイオン含有量は120～140ppm、カリウムイオン含有量は30～40ppm、マグネシウムイオン含有量は30～40ppmの範囲内であった。なお、以下の実施例及び比較例において実施例1と同程度の微量成分が含まれていた場合にも、上記数値の範囲内であったということである。

[0080] [実施例4]

第1乾燥工程における乾燥温度、並びに溶融混練工程における樹脂温度及

び水溶液添加量を表 1 に示されるとおりに変更し、添加剤を含む水溶液を、酢酸を 1.8 g/L、ホウ酸を 8 g/L、酢酸ナトリウム・3水和物を 3.8 g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を 1.5 g/L、リン酸二水素カリウムを 0.9 g/L 含有する水溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で EVOH 樹脂組成物ペレットを作製し、実施例 1 と同様に分析及び評価した。結果を表 1 に示す。得られた乾燥 EVOH 樹脂組成物ペレットには実施例 1 と同程度の微量成分が含まれていた。

[0081] [実施例 8]

第 1 乾燥工程における乾燥温度、並びに溶融混練工程におけるシリンダー構成、樹脂温度及び水溶液添加量を表 1 に示されるとおりに変更し、添加剤を含む水溶液を、酢酸を 7.0 g/L、ホウ酸を 30 g/L、酢酸ナトリウム・3水和物を 15.4 g/L、酢酸マグネシウム・4水和物を 6.2 g/L、リン酸二水素カリウムを 3.4 g/L 含有する水溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で EVOH 樹脂組成物ペレットを作製し、実施例 1 と同様に分析及び評価した。ここで、図 2 に示すとおり、本明細書においてシリンダー構成を b とした場合のスクリー構成は Y である。結果を表 1 に示す。得られた乾燥 EVOH 樹脂組成物ペレットには実施例 1 と同程度の微量成分が含まれていた。

[0082] [比較例 3～6]

EVOH 含水ペレットのエチレン単位含有量、ケン化度及び含水率 W_0 、並びに溶融混練工程におけるシリンダー構成、樹脂温度、水溶液添加量、EVOH 吐出量及び滞留時間を表 1 に示されるとおりに変更し、第 1 乾燥工程における乾燥を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で乾燥 EVOH 樹脂組成物ペレットを作製し、実施例 1 と同様に分析及び評価した。比較例 5 で押出機中に添加した水溶液中の添加剤の濃度は実施例 8 と同じである。結果を表 1 に示す。いずれの乾燥 EVOH 樹脂組成物ペレットでも実施例 1 と同程度の微量成分が含まれていた。

[0083] [比較例 7]

EVOH含水ペレットのエチレン単位含有量及びケン化度、並びに溶融混練工程におけるシリンダー構成、樹脂温度、水溶液添加量、EVOH吐出量及び滞留時間を表1に示されるとおりに変更した以外は、実施例1と同様の方法で乾燥EVOH樹脂組成物ペレットを作製し、実施例1と同様に分析及び評価した。ここで、図3に示すとおり、本明細書においてシリンダー構成をcとした場合のスクリー構成はYである。押出機中に添加した水溶液中の添加剤の濃度は実施例8と同じである。結果を表1に示す。得られた乾燥EVOH樹脂組成物ペレットには実施例1と同程度の微量成分が含まれていた。

[0084] [比較例8]

溶融混練工程における水溶液添加量、EVOH吐出量及び滞留時間を表1に示されるとおりに変更した以外は、実施例7と同様の方法で乾燥EVOH樹脂組成物ペレットを作製しようとしたが、押出機にかかるトルクが上昇して溶融混練が不可能になったので、それ以降の工程を取りやめた。

[0085] [比較例9、10]

EVOH含水ペレットのケン化度及び含水率 W_0 、並びに溶融混練工程におけるシリンダー構成、樹脂温度、水溶液添加量、EVOH吐出量及び滞留時間を表1に示されるとおりに変更し、第1乾燥工程では、静置型熱風乾燥機を用いて65℃で60分乾燥してから静置型熱風乾燥機を用いて80℃で25分間乾燥して、ペレットの含水率 W_1 を9.9質量%とし、切断工程の後に第2乾燥工程を設けなかった以外は、実施例1と同様の方法で乾燥EVOH樹脂組成物ペレットを作製し、実施例1と同様に分析及び評価した。ここで、図4に示すとおり、本明細書においてシリンダー構成をdとした場合のスクリー構成はXである。また、押出機中に添加した水溶液中の添加剤の濃度は実施例4と同じである。結果を表1に示す。いずれの乾燥EVOH樹脂組成物ペレットでも実施例1と同程度の微量成分が含まれていた。

[0086] [比較例11]

EVOH含水ペレットのケン化度及び含水率 W_0 及び第1乾燥工程における

乾燥時間を表 1 に示されるとおり変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で乾燥 EVOH 樹脂組成物ペレットを作製しようとしたが、第 1 乾燥工程にて EVOH 含水ペレット同士が膠着したため、それ以降の工程をとりやめた。

[0087]

符号の説明

- [0088]
- 1 ペレット供給部
 - 2 添加剤導入部
 - 3 温度センサー
 - 4 脱水スリット
 - 5 ベント
 - 6 フルフライトスクリュー
 - 7 逆フライトスクリュー

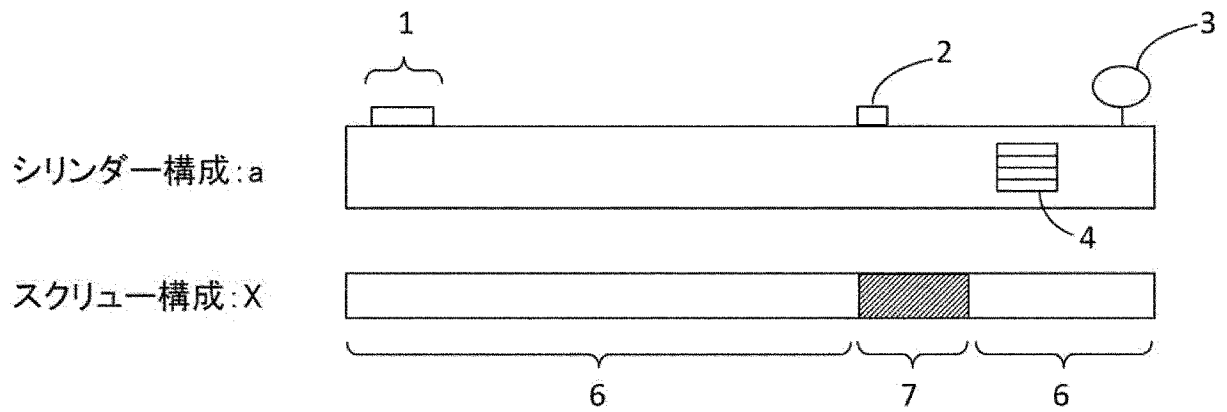
請求の範囲

- [請求項1] 含水率 W_0 が25～50質量%のエチレンービニルアルコール共重合体含水ペレットを乾燥機に導入し、該ペレットの含水率 W_1 を5～25質量%に低下させる第1乾燥工程（I）、
- 第1乾燥工程（I）で得られたペレットを押出機に導入し、添加剤を含む水溶液又は水分散液を添加して溶融混練する溶融混練工程（II）、
- 前記押出機から吐出された溶融樹脂組成物を切断することにより、含水率 W_2 が5～20質量%のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物含水ペレットを得る切断工程（III）、及び
- 切断工程（III）で得られた含水ペレットを乾燥して、含水率 W_3 が0.5質量%以下のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットを得る第2乾燥工程（IV）を有し、
- 第1乾燥工程（I）における含水率の減少（ $W_0 - W_1$ ）が10～45質量%であり、
- 前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が20～60モル%であり、ケン化度が95モル%以上である、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法。
- [請求項2] 溶融混練工程（II）において、押出機内でのエチレンービニルアルコール共重合体の平均滞留時間が300秒以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 溶融混練工程（II）において、添加される前記水溶液又は水分散液が、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加剤が溶解した水溶液である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 溶融混練工程（II）において、前記押出機の少なくとも1箇所から液体水又は水蒸気を排出する、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

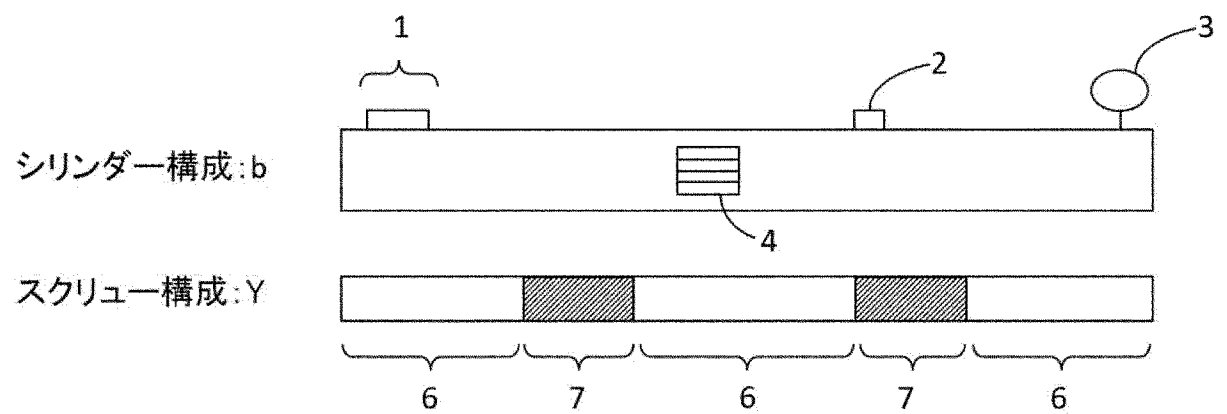
[請求項5] 溶融混練工程（II）において、水溶液又は水分散液が添加される位置よりも下流の位置から液体水又は水蒸気を排出する、請求項4に記載の製造方法。

[請求項6] エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対し、沸点が100℃以下のアルコールを50質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、含水エチレンービニルアルコール共重合体を前記容器から導出する工程（A）；前記含水エチレンービニルアルコール共重合体を押出機に供給し、溶融混練した後、前記共重合体を該押出機から吐出する工程（B）；及び該押出機から吐出された含水エチレンービニルアルコール共重合体を切断する工程（C）
を経て得られたエチレンービニルアルコール共重合体含水ペレットを、前記第1乾燥工程（I）に供給する、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

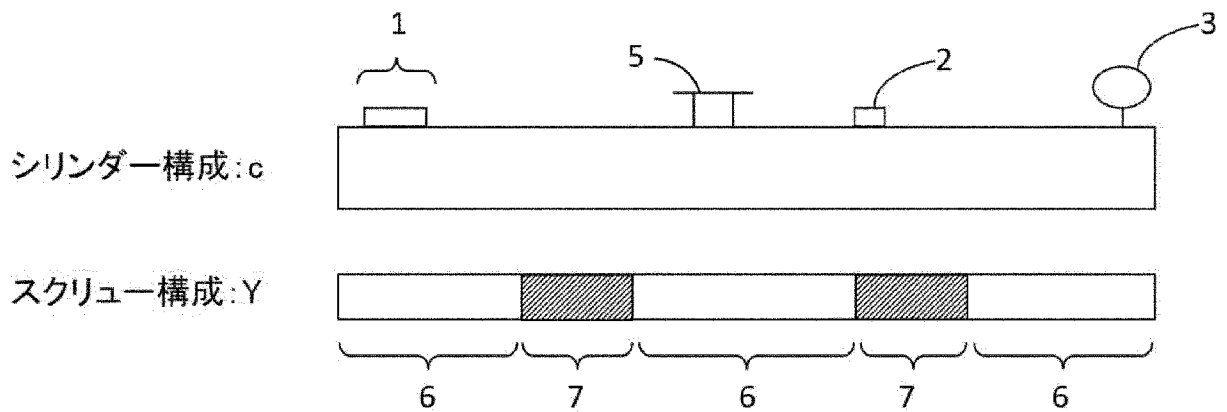
[図1]



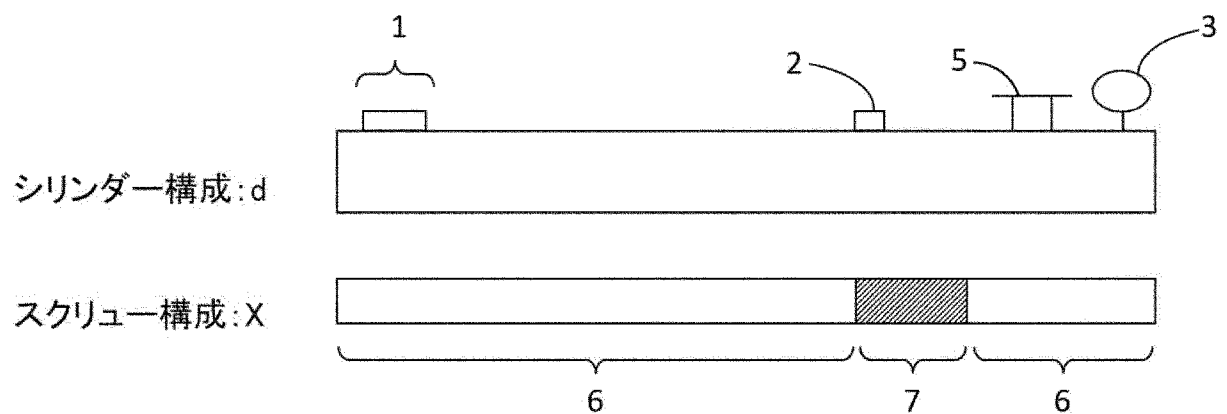
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B 9/06(2006.01)i; **B29B 7/72**(2006.01)i; **B29B 13/06**(2006.01)i; **B29C 48/395**(2019.01)i; **B29C 48/76**(2019.01)i;
C08J 3/20(2006.01)i; **C08L 23/26**(2006.01)i; **C08L 29/04**(2006.01)i
 FI: B29B9/06; B29B7/72; B29B13/06; B29C48/395; B29C48/76; C08J3/20 Z CEX; C08L23/26; C08L29/04 S

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)

B29B9/06; B29B7/72; B29B13/06; B29C48/395; B29C48/76; C08J3/20; C08L23/26; C08L29/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2011/118648 A1 (KURARAY CO., LTD.) 29 September 2011 (2011-09-29) entire text	1-6
A	JP 2021-21037 A (KURARAY CO., LTD.) 18 February 2021 (2021-02-18) entire text	1-6
A	JP 2002-284886 A (KURARAY CO., LTD.) 03 October 2002 (2002-10-03) entire text	1-6
A	WO 2016/104649 A1 (KURARAY CO., LTD.) 30 June 2016 (2016-06-30) entire text	1-6
A	WO 2016/104648 A1 (KURARAY CO., LTD.) 30 June 2016 (2016-06-30) entire text	1-6
P, A	JP 2023-92920 A (KURARAY CO., LTD.) 04 July 2023 (2023-07-04) entire text	1-6

☐ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent 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

22 February 2024

Date of mailing of the international search report

05 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/045002

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2011/118648	A1	29 September 2011	US 2013/0018133 A1 entire text EP 2551300 A1 CN 102803378 A KR 10-2013-0040189 A	
JP	2021-21037	A	18 February 2021	(Family: none)	
JP	2002-284886	A	03 October 2002	(Family: none)	
WO	2016/104649	A1	30 June 2016	US 2017/0369671 A1 entire text EP 3239234 A1 CN 107109015 A	
WO	2016/104648	A1	30 June 2016	US 2017/0361581 A1 entire text EP 3239233 A1 CN 107001756 A	
JP	2023-92920	A	04 July 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B29B 9/06(2006.01)i; B29B 7/72(2006.01)i; B29B 13/06(2006.01)i; B29C 48/395(2019.01)i;
B29C 48/76(2019.01)i; C08J 3/20(2006.01)i; C08L 23/26(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i
FI: B29B9/06; B29B7/72; B29B13/06; B29C48/395; B29C48/76; C08J3/20 Z CEX; C08L23/26; C08L29/04 S

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））

B29B9/06; B29B7/72; B29B13/06; B29C48/395; B29C48/76; C08J3/20; C08L23/26; C08L29/04

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	1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 請求項の番号
A	WO 2011/118648 A1（株式会社クラレ）29.09.2011（2011-09-29） 全文	1-6
A	JP 2021-21037 A（株式会社クラレ）18.02.2021（2021-02-18） 全文	1-6
A	JP 2002-284886 A（株式会社クラレ）03.10.2002（2002-10-03） 全文	1-6
A	WO 2016/104649 A1（株式会社クラレ）30.06.2016（2016-06-30） 全文	1-6
A	WO 2016/104648 A1（株式会社クラレ）30.06.2016（2016-06-30） 全文	1-6
P, A	JP 2023-92920 A（株式会社クラレ）04.07.2023（2023-07-04） 全文	1-6

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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

22.02.2024

国際調査報告の発送日

05.03.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

北澤 健一 4R 4674

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/045002

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2011/118648	A1	29.09.2011	US 2013/0018133 A1 全文 EP 2551300 A1 CN 102803378 A KR 10-2013-0040189 A	
JP	2021-21037	A	18.02.2021	(ファミリーなし)	
JP	2002-284886	A	03.10.2002	(ファミリーなし)	
WO	2016/104649	A1	30.06.2016	US 2017/0369671 A1 全文 EP 3239234 A1 CN 107109015 A	
WO	2016/104648	A1	30.06.2016	US 2017/0361581 A1 全文 EP 3239233 A1 CN 107001756 A	
JP	2023-92920	A	04.07.2023	(ファミリーなし)	