

(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
2016年2月4日(04.02.2016)

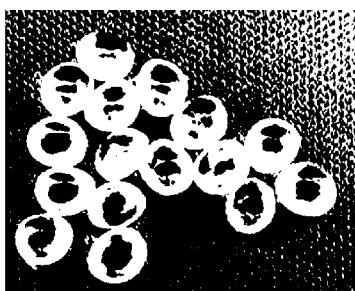


(10) 国際公開番号
WO 2016/017478 A1

- (51) 国際特許分類:
B65D 30/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070720
- (22) 国際出願日: 2015年7月21日(21.07.2015)
- (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 2014-153877 2014年7月29日(29.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松井 一高(MATSUI Ikko); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 神谷 恵理子(KAMITANI Eriko); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目9番14号北ビル3号館5階 早坂・神谷国際特許事務所 Osaka (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PACKAGE FOR GROUPS OF PELLETS OF ETHYLENE-VINYL ESTER COPOLYMER SAPONIFICATION PRODUCT OR RESIN COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はその樹脂組成物のペレット群の包装体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a package for EVOH resin pellets which is capable of providing, even in a case where powder is generated therein during transportation or the like after shipment, groups of EVOH resin pellets from which most of the powder has been removed; and groups of EVOH resin pellets having a small amount of the powder adhered thereto and mixed therein, in a case where a user is using the groups of EVOH resin pellets as a molding material. A package, in which groups of pellets each having a substantially circular or oval cross-section are contained in a packaging container having an inner surface in which the surface resistivity is higher than or equal to $1.0 \times 10^{14} \Omega$, is capable of providing groups of pellets in which an amount of powder adhered thereto and mixed therein is less than or equal to 0.8 wt% relative to the weight of the groups of pellets.

(57) 要約: 出荷後、輸送中などに微粉が生じて、ユーザーがEVOH樹脂ペレット群を成形材料として用いる際には、微粉の大部分が除去されたEVOH樹脂ペレット群を提供できるEVOH樹脂ペレットの包装体、微粉の付着混入が少ないEVOH樹脂ペレット群を提供することにある。内側表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上である包装容器内に、断面が略円形ないし楕円形であるペレット群を収納した包装体では、微粉の付着混入量が、前記ペレット群の重量に対して0.8重量%以下のペレット群を提供できる。



WO 2016/017478 A1

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はその樹脂組成物のペレット群の包装体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（以下、「EVOH樹脂」と称する）又はその樹脂組成物のペレット群の包装体に関する。

背景技術

[0002] EVOH樹脂は、高分子側鎖に存在する水酸基同士の水素結合のため、結晶性が高く、さらに非晶部分においても分子間力が高い。このような構造に基づき、EVOH樹脂を用いたフィルムは優れたガスバリア性を示す。

[0003] EVOH樹脂は、その優れたガスバリア性のために、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、或いはボトル等の容器等に成形して用いられる。かかる成形材料として用いられるEVOH樹脂は、一般に、ペレットとして流通している。

[0004] EVOH樹脂ペレットは、例えば、特開平3-61507号公報（特許文献1）で開示されているストランドカット方式により得られる円柱状のEVOH樹脂ペレットや、特開2001-96530号公報（特許文献2）で示されているようなホットカット方式（水中カット方式、空中カット方式）により製造される球状EVOH樹脂ペレットに大別される。

[0005] 円柱状、球状いずれの形状のEVOH樹脂ペレットであっても、含水又は溶融状態のEVOH樹脂のストランドを所定長さ毎に切断、得られた切断物（ペレット）の集合体を洗浄し、乾燥することにより製造される。

ペレットの乾燥は、ペレット同士の融着防止、乾燥の効率化等の観点から、流動式熱風乾燥機等を用いて行われる。ペレットを流動化させると、ペレット同士がこすれあい、ペレタイズ工程におけるカッティング時に生じたペレットのバリや角部が離脱して、粉状物や小片（微粉）が発生する。

[0006] このように、EVOH樹脂ペレットは、ペレットの製造過程において生じた微粉や付着したゴミがペレット群に混じって流通し、そのまま成形材料として供された場合、成形品の品質低下の原因となる。例えば、特開2005-36115号公報（特許文献3）において、従来技術の問題として説明されているように、押出機へのフィードが不安定になったり、熔融押出により多層フィルムを製造する際、EVOH樹脂層とこれに隣接する層との界面が乱れて、ゲル等の発生原因となりやすい。

このため、例えば、前記特許文献3では、篩にかけて微粉を除去したり、サイクロン等により風力分級したり、溶剤で洗浄・乾燥してから微粉を除去したり、水を吹き付けた後に、高温乾燥して微粉を融着させる方法により、微粉を除去したEVOH樹脂ペレット群を提供することが開示されている。

[0007] ペレット群に混入している微粉やゴミを除去するための篩式分離装置、サイクロン、静電気除去装置等を利用した微粉除去装置については、種々提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平3-61507号公報

特許文献2：特開2001-96530号公報

特許文献3：特開2005-36115号公報

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、ペレットの製造現場において、微粉除去装置を備えた微粉除去工程を設けることは、コスト面及び生産効率の観点から、製造現場にとっては負担である。

微粉を除去したEVOH樹脂ペレット群は、包装容器に収納された包装体として出荷され、ユーザーの元へ輸送される。

ペレットの製造において、微粉除去装置等により微粉が除去されたEVO

H樹脂ペレット群であっても、包装までの過程、輸送中に、包装体内でEVOH樹脂ペレット群が摩擦や衝突で削られ微粉が発生する。

特にEVOH樹脂は、硬くて脆い性質を有するので、輸送中に、包装容器内でペレット同士が摩擦でこすれ合う等により微粉が発生しやすい。また、合成樹脂は本来的に静電気を帯びやすいことから、生じた微粉はペレットに付着しやすい。

[0010] このように、ペレットの製造工程に微粉除去装置を設置しても、ユーザーが包装体から取り出したペレット群には、微粉が付着していることがある。

[0011] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、出荷後、輸送中などに微粉が生じても、ユーザーがEVOH樹脂ペレット群を成形材料として用いる際には、微粉の大部分が除去されたEVOH樹脂ペレット群を提供できるEVOH樹脂ペレット群の包装体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の包装体は、包装容器内にエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物の樹脂組成物のペレット群が収納された包装体であって、前記包装容器の内側表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上であり、前記ペレット群は、断面が略円形ないし楕円形であるペレットの集合体である。

前記包装容器の内側表面の表面抵抗率は $1.0 \times 10^{18} \Omega$ 以下であることが好ましい。

[0013] 前記包装容器は、多層フィルムで形成された包装用袋であることが好ましく、さらにアルミニウム層を有する多層フィルムであることが好ましい。前記多層フィルムの厚み総量に対するアルミニウム層の厚み占有率は、3.0～10%であることが好ましい。

[0014] 本発明の包装体には、通常、エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物の樹脂組成物の0.001～2.0重量%の微粉が含まれている。前記微粉は、30メッシュ（

目開き500 μ m) 篩を通過できるものであることが好ましい。

[0015] 本発明のEVOH樹脂のペレット群は、上記本発明の包装体内に収納されていたペレット群であって、前記包装体から取り出したペレット群における微粉の付着混入量が、前記ペレット群の重量に対して0.8重量%以下である。

[0016] 前記断面は、ペレットの特に限定しない断面であり、任意の切断断面が略円形ないし楕円形であること、いわゆる角がないことを意味する。

内壁面の表面抵抗率は、シート面の所定サイズの正方形の領域を電流が片方の端から対向する端へ流れる際の抵抗に該当し、この表面抵抗率が大きいということは、電流が流れにくいことを意味する。

発明の効果

[0017] 本発明のEVOH樹脂又はその樹脂組成物のペレット群の包装体は、包装体内部の微粉が、EVOH樹脂ペレットよりも包装容器の内壁面に付着しやすいので、ユーザーによるペレット群の取り出しに際して、微粉を包装容器内に残留させることができる。

したがって、本発明のペレット群の包装体によれば、輸送中のように、包装後に発生したEVOH樹脂またはその組成物の微粉についても除去されたペレット群を提供することができる。

[0018] このような本発明の効果は、EVOH樹脂ペレット群として、断面が略円形ないし楕円形であるペレット群を用いた場合に特に発揮される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]ホットカット方式により製造された球状EVOH樹脂ペレット群の外観の写真である。

[図2]ストランドカット方式により製造された円柱状EVOH樹脂ペレット群の外観の写真である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の包装体は、包装容器内にエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物の樹脂組成物のペ

レット群が収納された包装体であって、前記包装容器の内側表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上であり、前記ペレット群は、断面が略円形ないし楕円形であるペレットの集合体である。

[0021] <エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（EVOH樹脂）又はEVOH樹脂組成物ペレット>

〔EVOH樹脂〕

はじめに、本発明の包装体の内容物であるペレット群の材料として用いられるエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物（EVOH樹脂）について説明する。

EVOH樹脂とは、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合させた後にケン化させることにより得られるエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物で、非水溶性の熱可塑性樹脂である。

[0022] 上記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等が挙げられ、炭素数3～20、好ましくは炭素数4～10、特に好ましくは炭素数4～7の脂肪族ビニルエステルが挙げられる。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

これらのうち、市場入手性や製造時の不純物処理効率がよい点から、代表的には酢酸ビニルが好ましく用いられる。

[0023] EVOH樹脂は、通常はナフサなど石油由来の原料が用いられているが、シェールガスなど天然ガス由来の原料や、さとうきび、テンサイ、トウモロコシ、ジャガイモ等などに含まれる糖、デンプンなどの成分、または、稲、麦、キビ、草植物等などに含まれるセルロースなどの成分から精製した植物由来の原料を用いてもよい。

[0024] EVOH樹脂におけるエチレン構造単位の含有量は、ISO14663に

基づいて測定した値で、通常20～60モル%、好ましくは25～50モル%、特に好ましくは25～35モル%である。かかる含有量が低すぎる場合は、高温時のガスバリア性、熔融成形性が低下する傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が低下する傾向がある。

[0025] EVOH樹脂におけるビニルエステル成分のケン化度は、JIS K6726（ただし、EVOH樹脂は水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶液にて）に基づいて測定した値で、通常90～100モル%、好ましくは95～100モル%、特に好ましくは99～100モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合にはガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

[0026] また、該EVOH樹脂のメルトフローレート（MFR）（210℃、荷重2,160g）は、通常0.5～100g/10分であり、好ましくは1～50g/10分、特に好ましくは3～35g/10分である。かかるMFRが大きすぎる場合には、製膜性が不安定となる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて熔融押出しが困難となる傾向がある。

[0027] EVOH樹脂は、例えば10モル%以下であれば、以下に示すモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい。

前記モノマーは、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類；3-ブテン-1-オール、3-ブテン-1,2-ジオール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類；3,4-ジアセトキシ-1-ブテン等の3,4-ジアシロキシ-1-ブテンなどのヒドロキシ基含有 α -オレフィン類のエステル化物；2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、2-アセトキシ-1-アリルオキシ-3-ヒドロキシプロパン、3-アセトキシ-1-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類のその他の誘導体；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あ

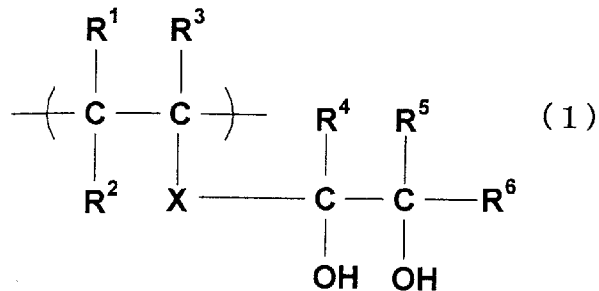
るいは炭素数 1～18 のモノまたはジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数 1～18 の N-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその 4 級塩等のアクリルアミド類；メタアクリルアミド、炭素数 1～18 の N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその 4 級塩等のメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等の N-ビニルアミド類；アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類；炭素数 1～18 のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物類；トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類；アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類；トリメチル-（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のコモノマー挙げられる。

[0028] さらに、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の後変性された EVOH 樹脂を用いることもできる。

[0029] 特に、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合した EVOH 樹脂は、二次成形性が良好になる点で好ましく、中でも側鎖に 1 級水酸基を有する EVOH 樹脂、特には、1, 2-ジオール構造単位を側鎖に有する EVOH 樹脂が好ましい。

かかる 1, 2-ジオール構造単位を側鎖に有する EVOH 樹脂は、側鎖に 1, 2-ジオール構造単位を含むものである。かかる 1, 2-ジオール構造単位とは、具体的には下記構造単位 (1) で示される構造単位である。

[0030] [化1]



[一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、 X は単結合または結合鎖を示し、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

[0031] 上記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位における有機基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の飽和炭化水素基、フェニル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ は通常炭素数1~30、特に炭素数1~15、さらには炭素数1~4の飽和炭化水素基または水素原子が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $R^4 \sim R^6$ は通常炭素数1~30、特に炭素数1~15、さらには炭素数1~4のアルキル基または水素原子が好ましく、水素原子が最も好ましい。特に、 $R^1 \sim R^6$ がすべて水素であるものが最も好ましい。

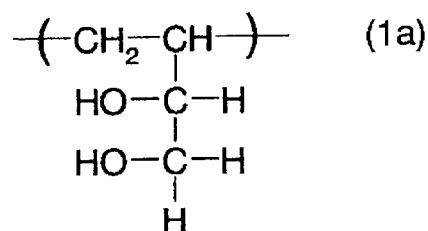
[0032] また、一般式(1)で表わされる構造単位中の X は、代表的には単結合である。

なお、本発明の効果を阻害しない範囲であれば結合鎖であってもよい。かかる結合鎖としては、例えば、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素鎖（これらの炭化水素はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていても良い）の他、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合部位を含む構造； $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4$

) CO-等のカルボニル基を含む構造；-S-、-CS-、-SO-、-SO₂-等の硫黄原子を含む構造；-NR-、-CONR-、-NRCO-、-CSNR-、-NRCS-、-NRNR-等の窒素原子を含む構造；-HPO₄-等のリン原子などのヘテロ原子を含む構造；-Si(OR)₂-、-OSi(OR)₂-、-OSi(OR)₂O-等の珪素原子を含む構造；-Ti(OR)₂-、-OTi(OR)₂-、-OTi(OR)₂O-等のチタン原子や-Al(OR)-、-OAl(OR)-、-OAl(OR)O-等のアルミニウム原子等の金属原子を含む構造等が挙げられる。なお、Rは各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基が好ましく、またmは自然数であり、通常1～30、好ましくは1～15、さらに好ましくは1～10である。その中でも製造時あるいは使用時の安定性の点で-CH₂OCH₂-、および炭素数1～10の炭化水素鎖が好ましく、さらには炭素数1～6の炭化水素鎖、特に炭素数1であることが好ましい。

[0033] 上記一般式(1)で表される1, 2-ジオール構造単位における最も好ましい構造は、R¹～R⁶がすべて水素原子であり、Xが単結合のものである。すなわち、下記構造式(1a)で示される構造単位が最も好ましい。

[0034] [化1a]



[0035] 特に、上記一般式(1)で表わされる1, 2-ジオール構造単位を含有する場合、その含有量は通常0.1～20モル%、さらには0.1～15モル%、特に0.1～10モル%のものが好ましい。

[0036] また、本発明で使用されるEVOH樹脂は、異なる他のEVOH樹脂との混合物であってもよく、かかる他のEVOH樹脂としては、エチレン構造単位の含有量が異なるもの、一般式(1)で表わされる1, 2-ジオール構造単位の含有量が異なるもの、ケン化度が異なるもの、メルトフローレート(

MFR) が異なるもの、他の共重合成分が異なるものなどを挙げることができる。

[0037] 以上のような構成を有するEVOH樹脂の製造方法は、通常、従来より公知の方法により合成される。

すなわち、ビニルエステル系モノマーの重合は、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合、バルク重合のいずれであってもよく、一般的にはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。また、連続式、回分式のいずれであってもよい。

共重合体中にエチレンを導入する方法としては通常のエチレン加圧重合を行えばよい。エチレン単位の含有量はエチレンの圧力によって制御することが可能であり、通常は25～80kg/cm²の範囲から、目的とするエチレン含有量に応じて選択される。

[0038] 得られたエチレンービニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。かかるケン化は、上記で得られた共重合体がアルコール又は含水アルコールに溶解された状態で、アルカリ触媒又は酸触媒を用いて行うことができる。

以上のようにして合成されるEVOH樹脂は、エチレン単位とビニルアルコール構造単位を主とし、ケン化されずに残存した若干量のビニルエステル構造単位を含むものである。

[0039] 以上のようなEVOH樹脂を合成するための共重合の条件としては、通常、以下のような条件が好ましく用いられる。

かかる共重合に用いられる溶媒としては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコールやアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられ、工業的には、メタノールが好適に使用される。

溶媒の使用量は、目的とする共重合体の重合度に合わせて、溶媒の連鎖移動定数を考慮して適宜選択すればよく、例えば、溶媒がメタノールの時は、 S (溶媒) / M (モノマー) = 0.01～10 (重量比)、好ましくは0.

0.5～7（重量比）程度の範囲から選択される。

[0040] 共重合に当たって使用する重合触媒としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等の公知のラジカル重合触媒やパーオキシエステル類、パーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキシド類などの低温活性ラジカル重合触媒等が挙げられる。重合触媒の使用量は、触媒の種類により異なり一概には決められないが、重合速度に応じて任意に選択される。

上記触媒とともにヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸を共存させることが好ましい。ペレットの着色を抑制することができる。

[0041] かかるヒドロキシラクトン系化合物またはヒドロキシカルボン酸の使用量は、回分式及び連続式いずれの場合でも、ビニルエステル系モノマー100重量部に対して0.0001～0.1重量部、さらには0.0005～0.05重量部、特には0.001～0.03重量部が好ましい。かかる使用量が少なすぎると共存の効果が十分に得られないことがあり、逆に多すぎるとビニルエステル系モノマーの重合を阻害する結果となって好ましくない。かかる化合物を重合系に仕込むにあたっては、特に限定はされないが、通常は低級脂肪族アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、*tert*-ブタノール等）やビニルエステル系モノマーを含む脂肪族エステル（酢酸メチル、酢酸エチル等）や水等の溶媒又はこれらの混合溶媒で希釈されて重合反応系に仕込まれる。

[0042] 共重合反応は、使用する溶媒や圧力により一概にはいえないが、通常は溶媒の沸点以下で行われ、通常は40～80℃が好ましく、好ましくは55～80℃で行う。かかる温度が低すぎると重合に長時間を要し、重合時間を短縮しようとするると触媒量が多量に必要となる傾向があり、逆に高すぎると重合制御が困難となる傾向がある。

[0043] 重合時間は、回分式の場合、4～10時間（更には6～9時間）が好ましい。該重合時間が短すぎると重合温度を高くしたり、触媒量を多く設定しなければならないといった傾向があり、逆に重合時間が長すぎると生産性の面

から好ましくない傾向である。連続式の場合、重合缶内での平均滞留時間は2～8時間（更には2～6時間）が好ましく、該滞留時間が短すぎると重合温度を高くしたり、触媒量を多く設定しなければならないといった傾向があり、逆に重合時間が長すぎると生産性の面から好ましくない傾向である。

[0044] 重合率（ビニルエステル系モノマー）は生産性の面から重合制御が可能な範囲でできるだけ高く設定され、好ましくは20～90%である。該重合率が低すぎると、生産性や未重合の酢酸ビニルモノマーが多量に存在する等の問題が生じる傾向があり、逆に高すぎると、重合制御が困難となる傾向がある。

[0045] 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、未反応ビニルエステルを追い出す。

エチレンを蒸発除去したエチレンービニルエステル系共重合体から未反応のビニルエステルを除去する方法としては、例えば、ラシヒリング（Raschig ring）を充填した塔の上部から前記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ながら、塔頂部よりメタノール等の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前記共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

[0046] 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、前記共重合体中のビニルエステル成分をケン化する。

かかるケン化にあたっては、上記で得られた共重合体をアルコール又は含水アルコールに溶解した状態で、アルカリ触媒又は酸触媒を用いて行われる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、tert-ブタノール等の炭素数1～4の低級アルコールが挙げられるが、中でもメタノールが特に好ましく用いられる。アルコール中の共重合体の濃度は系の粘度により適宜選択されるが、通常は10～60重量%の範囲から選ばれる。ケン化に使用される触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、

水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、リチウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコールの如きアルカリ触媒；硫酸、塩酸、硝酸、メタスルホン酸、ゼオライト、カチオン交換樹脂等の酸触媒が挙げられる。

[0047] かかるケン化触媒の使用量については、ケン化方法、目標とするケン化度等により適宜選択される。アルカリ触媒を使用する場合、通常、ビニルエステル系モノマー等のモノマーの合計量に対して0.001~0.1当量、好ましくは0.005~0.05当量が適当である。かかるケン化方法に関しては目標とするケン化度等に応じて、バッチ鹼化、ベルト上の連続ケン化、塔式の連続ケン化の何れも可能で、ケン化時にアルカリ触媒量を低減できることやケン化反応が高効率で進み易い等の理由により、好ましくは、一定加圧下での塔式ケン化が用いられる。

また、ケン化時の圧力は、目的とするEVOH樹脂のエチレン単位含有率により一概に言えないが、2~7kg/cm²の範囲から選択され、ケン化温度は80~150℃、好ましくは100~130℃であり、ケン化時間は0.5~3時間から選択される。なお、反応後のEVOH樹脂は必要に応じて中和することが好ましい。

[0048] [EVOH樹脂組成物]

本発明が対象とするペレットは、EVOH樹脂単独で構成されるEVOH樹脂ペレットの他、以下のような他の熱可塑性樹脂、添加剤を配合したEVOH樹脂組成物のペレットであってもよい。

(1) 他の熱可塑性樹脂

他の熱可塑性樹脂は、EVOH樹脂に対して、通常30重量%以下であれば含有してもよい。

[0049] 上記他の熱可塑性樹脂としては、具体的には例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン- α -オレフィン（炭素数4~20の α -オレフィン）共重

合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、ポリ環状オレフィン、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0050] 熱可塑性樹脂は、通常はナフサなど石油由来の原料が用いられているが、シェールガスなど天然ガス由来の原料や、さとうきび、テンサイ、トウモロコシ、ジャガイモ等などに含まれる糖、デンプンなどの成分、または、稲、麦、キビ、草植物等などに含まれるセルロースなどの成分から精製した植物由来の原料を用いてもよい。

[0051] 他の熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂が好ましく用いられる。ポリアミド系樹脂は、EVOH樹脂（組成物）ペレットを、食品の包装材料として用いる多層構造体のガスバリア層材料として用いる場合、該包装材料の熱水処理後に、包装材料端部にてEVOH樹脂層が溶出することを防止することができるという効果がある。

[0052] 該ポリアミド系樹脂としては、公知のものを用いることができる。

具体的には例えば、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリ- ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）等のホモポリマーが挙げられる。また共重合ポリアミド系樹脂としては、例えば、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド

(ナイロン86)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体(ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン6/66)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン12/66)、エチレンジアミンアジパミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン26/66)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン66/610)、エチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン6/66/610)等の脂肪族ポリアミドや、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体、ポリ-P-フェニレンテレフタルアミドや、ポリ-P-フェニレン・3,4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド等の芳香族ポリアミド、非晶性ポリアミド、これらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられる。あるいはこれらの末端変性ポリアミド系樹脂であってもよく、好ましくは末端変性ポリアミド系樹脂である。

[0053] 末端変性ポリアミド系樹脂とは、具体的には例えば、炭素数1~22の炭化水素基で変性された末端変性ポリアミド系樹脂であり、市販のものを用いてもよい。かかる末端変性ポリアミド系樹脂としては、例えば特公平8-19302号公報に記載の方法にて製造することができる。

[0054] 末端変性ポリアミド系樹脂に用いる末端調整剤としては、ポリアミド系樹脂中のカルボキシル基量を減少させるために、カルボキシル基と反応することが可能なアミンが用いられる。かかるアミンとは、 HNR^1R^2 で表わされるモノ置換アミン(R^2 が水素原子)またはジ置換アミンである。 HNR^1R^2 のR

¹および／またはR²が有機基の場合、カルボキシル基を有さない炭化水素基であればよく、本発明の趣旨を阻害しない範囲において水酸基、アミノ基、カルボニル基等、他の官能基を有していても構わないが、好ましくは脂肪族炭化水素基である。

末端変性ポリアミド系樹脂の変性されていない末端のカルボキシル基の含有量は、少ないことが好ましい。ポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解し、0.1 N水酸化ナトリウム水溶液にて滴定して算出した値（ポリマー1 gに対するモル当量）で通常0～50 μeq／ポリマー1 gであり、好ましくは0～30 μeq／ポリマー1 gであり、特に好ましくは0～25 μeq／ポリマー1 gである。かかる値が大きすぎた場合、製膜時にゲルなどを発生し外観不良となりやすく、レトルト性が低下する傾向にある。かかる値が小さすぎる場合、物性の面からは不都合はないが、生産性が低下する傾向があるので、ある程度は残存していても構わない。この場合、通常5～50 μeq／ポリマー1 g、さらには10～30 μeq／ポリマー1 g、特に15～25 μeq／ポリマー1 gであることが望ましい。

[0055] また、未変性ポリアミド系樹脂の末端NH₂基についても末端カルボキシル基の場合と同様に、炭素数1～22の炭化水素基で変性されていることが好ましい。

[0056] (2) 無機フィラー

ペレット原料として用いるEVOH樹脂組成物には、さらに無機フィラーを含有してもよい。無機フィラーを含有することにより、得られる成形品のガスバリア性を向上させることができる。

[0057] 上記無機フィラーとしては、よりガスバリア性を発揮させる点から、板状無機フィラーであることが好ましく、例えば、含水ケイ酸アルミニウムを主成分とし、粒子が板状となっているカオリン、層状ケイ酸鉱物である雲母やスメクタイト、水酸化マグネシウムとケイ酸塩からなるタルクなどが挙げられる。これらのうち、カオリンが好ましく用いられる。カオリンの種類としては、特に限定せず、焼成されていても、いなくてもよいが、好ましくは焼

成カオリンである。

[0058] このような板状無機フィラーの添加量は、EVOH樹脂に対して、通常1～20重量%であり、好ましくは3～20重量%であり、より好ましくは5～15重量%である。

[0059] (3) 酸素吸収剤

ペレット原料として用いるEVOH樹脂組成物には、さらに酸素吸収剤を含有してもよい。これにより得られる成形品のガスバリア性、特に食品の包装材料として用いられる多層構造体の熱水処理（レトルト処理）後のガスバリア性を向上することができる。酸素吸収剤とは、包装される内容物よりも素早く酸素を捕捉する化合物または化合物系である。具体的には、金属及び金属化合物等の無機系の酸素吸収剤、水酸基含有化合物、キノン系化合物、二重結合含有化合物等、被酸化性樹脂等の有機系酸素吸収剤が挙げられ、有機系の酸素吸収剤、無機触媒と有機化合物を組み合わせる複合型酸素吸収剤等が挙げられる。

[0060] 複合型酸素吸収剤とは、遷移金属触媒と有機化合物の組合せをいい、遷移金属触媒によって酸素を励起し、有機化合物と酸素が反応することにより酸素を吸収するものである。包装の内容物である食品等よりも早く、複合型酸素吸収剤中の有機化合物が酸素と反応することにより、酸素を捕捉、吸収する化合物系である。遷移金属系触媒を構成する遷移金属としては、例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ルテニウム、パラジウムから選ばれる少なくとも一種であり、中でも樹脂との相溶性、触媒としての機能性、安全性の点でコバルトが好ましい。有機化合物としては、有機系酸素吸収剤であるポリオクテニレン等のシクロアルケン類の開環重合体や、ブタジエン等の共役ジエン重合体およびその環化物等が好ましく、その他の有機化合物としては、MXDナイロン等の窒素含有樹脂、ポリプロピレン等の三級水素含有樹脂、ポリアルキレンエーテルユニットを有するブロック共重合体等のポリアルキレンエーテル結合含有樹脂、アントラキノン重合体が好ましい。

[0061] このような酸素吸収剤の添加量は、EVOH樹脂に対して、通常1～30重量%であり、好ましくは3～25重量%であり、より好ましくは5～20重量%である。

[0062] (4) その他の添加物

本発明のEVOH樹脂には、上記成分のほか、必要に応じて、本発明の効果を損なわない限り（例えば、樹脂組成物全体の5重量%未満にて）、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコール等の可塑剤；飽和脂肪族アミド（例えばステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えばオレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えばエチレンビスステアリン酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン）等の滑剤；熱安定剤；アンチブロッキング剤；酸化防止剤；着色剤；帯電防止剤；紫外線吸収剤；抗菌剤；不溶性無機塩（例えば、ハイドロタルサイト等）；充填材（例えば無機フィラー等）；結晶核剤（例えばタルク、カオリン等）；界面活性剤、ワックス；分散剤（例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸モノグリセリド等）；共役ポリエン化合物、アルデヒド化合物（例えばクロトンアルデヒドなどの不飽和アルデヒド類等）などの公知の添加剤を適宜配合することができる。

[0063] 上記熱安定剤としては、溶融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させる目的で、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類またはこれらのアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）、亜鉛などの塩；または、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸類、またはこれらのアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）、亜鉛などの塩等の添加剤を配合してもよい。これらのうち、特に、酢酸、ホウ酸およびその塩を含むホウ素化合物、酢酸塩、リン酸塩を配合することが好ましい。

[0064] 酢酸を配合する場合、その配合量は、EVOH樹脂100重量部に対して

通常0.001～1重量部、好ましくは0.005～0.2重量部、特に好ましくは0.010～0.1重量部である。酢酸の配合量が少なすぎると、酢酸の含有効果が十分に得られない傾向があり、逆に多すぎると均一なフィルムを得ることが難しくなる傾向がある。

また、ホウ素化合物を配合する場合、その配合量は、EVOH樹脂100重に対してホウ素換算(灰化後、ICP発光分析法にて分析)で通常0.001～1重量部であり、好ましくは0.002～0.2重量部であり、特に好ましくは0.005～0.1重量部である。ホウ素化合物の配合量が少なすぎると、ホウ素化合物の配合効果が十分に得られない傾向があり、逆に多すぎると均一なフィルムを得るのが困難となる傾向がある。

[0065] また、酢酸塩、リン酸塩(リン酸水素塩を含む)の配合量としては、EVOH樹脂100重量部に対して金属換算(灰化後、ICP発光分析法にて分析)で通常0.0005～0.1重量部、好ましくは0.001～0.05重量部、特に好ましくは0.002～0.03重量部である。かかる配合量が少なすぎるとその含有効果が十分に得られない傾向があり、逆に多すぎると均一なフィルムを得るのが困難となる傾向がある。尚、EVOH樹脂(A)に2種以上の塩を配合する場合は、その総量が上記の配合量の範囲にあることが好ましい。

[0066] 前記共役ポリエン化合物とは、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に繋がってなる構造であって、炭素-炭素二重結合の数が2個以上である、いわゆる共役二重結合を有する化合物である。共役ポリエン化合物の具体例としては、例えば、イソプレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素-炭素二重結合を2個有する共役ジエン化合物；1,3,5-ヘキサトリエン、2,4,6-オクタトリエン-1-カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素-炭素二重結合を3個有する共役トリエン化合物；シクロオクタテトラエン、2,4,6,8-デカテトラエン-1-カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素-炭素二重結合を4個

以上有する共役ポリエン化合物などが挙げられる。これらの共役ポリエン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して用いてもよい。

共役ポリエン化合物の配合量は、EVOH樹脂100重量部に対して通常0.000001~1重量部であり、好ましくは0.00001~1重量部、特に好ましくは0.0001~0.01重量部であることがより好ましい。

なお、かかる共役ポリエン化合物は、EVOH樹脂に、あらかじめ含有されていることが好ましい。

[0067] [EVOH樹脂組成物の調製]

EVOH樹脂組成物の調製は、通常溶融混練又は機械的混合法（ペレットドライブレンド）にて混合することにより行い、好ましくは溶融混練法にて行う。

[0068] 溶融混練に用いる機械は特に限定せず、公知の溶融混練機を用いることができる。例えば、ニーダールーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル、押出機等が挙げられる。なかでも、押出機の場合、単軸または二軸の押出機等が挙げられ、必要に応じて、ベント吸引装置、ギヤポンプ装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。上記溶融混練における温度は、通常150~300℃、好ましくは170~250℃である。

[0069] [EVOH樹脂又はその樹脂組成物のペレット群]

(1) EVOH樹脂又はその樹脂組成物のペレット形状

EVOH樹脂又はその樹脂組成物のペレット群を構成する各ペレットは、断面が略円形ないし楕円形であるペレットである。前記断面は、ペレットの特に限定しない断面であり、任意の切断断面が略円形ないし楕円形であること、いわゆる角がないことを意味する。このようなペレット群は、後述するように、通常、ホットカット方式で製造される。

[0070] 図1に、ホットカット方式で製造されたペレット群の写真を示す。比較のために、図2にストランドカット方式により得られたペレット群の写真を示

す。図2のペレット群では、各ペレットが円柱状で、ペレットの傾きの角度により、角が認められるのに対して、図1では、いずれの方向からみても略円形ないし楕円形であって、角がなく、球状、ラグビーボール状ないし円盤状であることがわかる。

[0071] 本発明で用いるペレットは、断面形状において、長径 (m) と短径 (n) の比 (m/n) が、通常1~2、好ましくは1~1.8、特に好ましくは1~1.5である。かかる長径と短径の比 (長径/短径) が大きすぎる場合、ペレット群を溶融押出成形材料として用いる場合、フィード性が低下する傾向がある。

なお、かかる長径 (m) と短径 (n) の比 (m/n) = 1である場合は、断面が円形の球状であるということを意味している。

[0072] ペレットにおける長径 (m) としては、通常3~6 mm、好ましくは3.5~5.5 mm、特に好ましくは4.3~5.2 mmである。また、EVOH樹脂の球状ペレットにおける短径 (n) としては、通常2.5~6 mm、好ましくは3~5.5 mm、特に好ましくは3.5~5.2 mmである。かかる長径や短径が小さすぎる場合や大きすぎる場合、ペレット群を溶融押出成形材料として用いる場合、フィード性が低下する傾向がある。

[0073] (2) ペレットの製造方法

ペレットの具体的製造方法について、以下に詳述する。

ペレット製造のために、溶融押出機に投入するEVOH樹脂原料としては、(i) 上記EVOH樹脂の合成方法において、ケン化により得られたEVOH樹脂の溶液又はスラリーをそのまま、あるいは当該溶液またはスラリーの含水率を適宜調整した後のEVOH樹脂含水組成物を用いてもよいし、(ii) スtrandカット方式で得られたEVOH樹脂のペレット (乾燥EVOH樹脂ペレット) を溶融し、かかる溶融状態のEVOH樹脂 (乾燥EVOH樹脂) を用いてもよい。

[0074] (2-1) EVOH樹脂含水組成物を原料として用いる場合

押出機に投入するペレット原料としてEVOH樹脂含水組成物を用いる場

合、EVOH樹脂100重量部に対し、アルコールを0～10重量部、水を10～500重量部含有するEVOH樹脂含水組成物であることが好ましい。

[0075] アルコール含有量が多いEVOH樹脂含水組成物を用いた場合、後工程でアルコールが揮散することを防止できず、作業環境あるいは周辺環境の保全が困難となる。また、アルコール除去のために、ペレット洗浄水の温度を上げた場合、ペレットが相互に膠着しやすくなり、逆に低温での洗浄は洗浄時間が長くなって生産効率の低下の原因となる。

一方、水の含有量が多いEVOH樹脂含水組成物を用いた場合、熔融状態で切断する際に、切断後のペレットが相互に融着したり、ペレット形状が不均質になる傾向があり、逆に水の含有量が少ない場合には、EVOH樹脂含水組成物の流動性が不足し、ペレットの生産性が低下する傾向にある。

[0076] ペレット製造用EVOH樹脂含水組成物の含水率を調整する方法としては特に限定しないが、含水率を上げるためには、樹脂に水をスプレーする方法、樹脂を水中に浸漬させる方法、樹脂を水蒸気と接触させる方法などを採用できる。含水率を下げるためには、適宜乾燥すればよく、たとえば流動式熱風乾燥機あるいは静置式熱風乾燥機を用いて乾燥することができる。乾燥斑を低減するという観点から流動式熱風乾燥機を使用することが好ましい。さらに、熱劣化を抑制する観点から、乾燥温度を120℃以下とすることが好ましい。

[0077] ケン化後のEVOH樹脂溶液は、通常アルコールを多量に含む溶液として得られるが、ケン化後のEVOH樹脂溶液を水蒸気と接触させることにより、アルコールの含有量の少ないEVOH含水組成物を容器から導出し、ペレット製造用原料として用いることができる。

[0078] EVOH樹脂含水組成物をペレット原料として押出機に投入する場合、押出機内でのEVOH樹脂含水組成物の温度は、70～170℃が好ましく、より好ましくは80℃以上、さらに好ましくは90℃以上で170℃以下である。EVOH樹脂含水組成物の温度が70℃未満の場合は、EVOH樹脂

が完全に溶融しない恐れがあり、170℃を超える場合は、EVOHが熱劣化を受けやすくなる恐れがある。なお、含水組成物の温度は、押出機シリンダーに設置した温度センサーにより押出機先端部吐出口付近で検出した温度をいう。

[0079] 使用する押出機は特に限定しないが、ペレットの取扱い容易性の観点から、ノズルの口径（直径）は、通常1～10mmであり、好ましくは2～5mmである。

カッター刃の枚数は、通常2～8枚であり、好ましくは3～6枚である。

カッター刃は、通常、押出機のダイスの吐出口に接するように取り付けられることが好ましく、よって、ダイス－カッター間距離は0mmであるが、0.01～0.2mm程度の距離があってもよい。

カッター刃の回転数は、通常500～2000rpmであり、好ましくは1000～1500rpmである。

なお、ペレットのサイズ、形状は、上記のノズルの口径、カッター刃の枚数、カッター刃の回転数等を適宜調節することにより、調整することができる。

[0080] ダイスから押し出されるEVOH樹脂含水組成物、すなわち溶融状態にあるEVOH樹脂は、冷却固化する前にカットされる（ホットカット方式）。ホットカット方式は、大気中でカット（空中カット方式）、冷却水で満たされたカッター設置容器内に押出され、冷却水中でカット（水中カット方式）のいずれでもよい。水中カット方式は、例えば、アンダーウォーターペレタインジング装置を用いて行うことができる。

[0081] 冷却水は、水に限定されない。水／アルコール混合液；ベンゼン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジプロピルエーテル等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機エステル類なども用いることができる。これらのうち、取扱い性が容易という点から、水、又は水／アルコール混合溶液が用いられる。水／アルコール混合溶液において、水／アルコール（重量比）は通常90／10～99

／1である。なお、上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールを用いることができ、工業上、メタノールが好ましく用いられる。

[0082] 水中カット方式における冷却水の温度は、溶融状態で押し出されたEVOH樹脂が瞬時に固化（凝固）しない程度の温度であり、カット前に冷却水と接触する場合には、冷却水の温度は $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、より好ましくは $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。

[0083] (2-2) 乾燥EVOH樹脂ペレットを原料として用いる場合

EVOH樹脂ペレットの原料として、乾燥EVOH樹脂ペレットを用いる場合、乾燥EVOH樹脂ペレットを押し出混練機に投入し、溶融押し出す。

原料として用いる乾燥EVOH樹脂ペレットのサイズ、形状は特に限定しない。

押し出混練機内におけるEVOH樹脂の温度は、EVOH樹脂含水組成物の場合よりも高温に設定する必要がある。具体的には、通常 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $200\sim 285^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $240\sim 270^{\circ}\text{C}$ である。設定温度が低すぎる場合は、EVOH樹脂ペレットが完全に溶融しない傾向にある。逆に、EVOH樹脂温度が高すぎる場合、EVOH樹脂が熱劣化を受けやすくなる傾向がある。樹脂温度は、押し出機シリンダーに設置した温度センサーにより押し出機先端部吐出口付近で検出した温度をいう。

[0084] 使用する押し出機は特に限定しないが、ペレットの取扱いの容易性の観点から、ノズルの口径(直径)は、通常 $1.0\sim 5.0\text{mm}$ であり、好ましくは $2.0\sim 3.5\text{mm}$ である。

カッター刃の枚数は、通常 $2\sim 8$ 枚であり、好ましくは $3\sim 6$ 枚である。

カッター刃は、通常、押し出機のダイスの吐出口に接するように取り付けられることが好ましく、よって、ダイス-カッター間距離は 0mm であるが、 $0.01\sim 0.2\text{mm}$ 程度の距離があってもよい。

カッター刃の回転数は、通常 $1000\sim 2000\text{rpm}$ であり、好ましく

は1250～1750rpmである。

なお、ペレットの形状は、上記のノズルの口径、カッター刃の枚数、カッター刃の回転数等を適宜調節することにより、調整することができる。

[0085] EVOH樹脂含水組成物を原料として用いる場合と同様に、熔融状態でのカットは、空中カット方式、水中カット方式のいずれを採用してもよい。水中カット方式における冷却水としては、EVOH樹脂含水組成物を原料として用いる場合に列挙したような冷却水を用いることができる。ただし、乾燥EVOH樹脂ペレットを原料とする場合、EVOH樹脂含水組成物を原料として用いる場合よりも凝固しやすいことから、水中カット方式における冷却水の温度は、EVOH樹脂含水組成物を原料とする場合よりも高く、通常0～90℃であり、好ましくは20～70℃である。

[0086] 以上のようにして得られたペレットは、水洗することが好ましい。特に、EVOH樹脂含水組成物を原料として得られるペレットでは、通常、ケン化時に使用する触媒の残渣であるアルカリ金属塩を含んでいることが多いので、かかるペレットの場合、最終的に得られる成形品についての着色などの品質低下を防止するために、通常、水洗される。

[0087] 水洗は、10～60℃の水槽中で実施される。例えば、EVOH樹脂ペレット100重量部に対して200～1000重量部（好ましくは300～600重量部）の水で、20～50℃（好ましくは25～35℃）で、0.5～5時間、1～5回（好ましくは1回）実施することが好ましい。このような水洗により、EVOH樹脂中の炭素数が5以下のアルコール、酢酸、酢酸ナトリウム含有量が調整され、また、オリゴマーや不純物も除去することができる。

[0088] 水洗により、EVOH樹脂ペレット100重量部に対して、通常、炭素数が5以下のアルコールを0.0001～1重量部、酢酸を0.01～1重量部、酢酸ナトリウムを0.01～1重量部に調整することができる。

[0089] 水洗後、必要に応じて、EVOH樹脂ペレットを、添加物の水溶液と接触させる。

添加物としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類またはこれらのアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）、亜鉛塩などの塩；または、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸類、またはこれらのアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウム等）、亜鉛塩などの塩等の熱安定剤が挙げられる。

これらのうち、特に、酢酸、ホウ酸およびその塩を含むホウ素化合物、酢酸塩、リン酸塩を配合することが好ましい。

かかる添加物の水溶液と接触させることにより、前記EVOH樹脂ペレット中に添加物を含有させ、溶融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させることができる。

添加物の水溶液と接触させる方法としては、3%以下（好ましくは0.3～1.5%）の添加物の水溶液を、EVOH樹脂ペレット100重量部に対して200～1000重量部（好ましくは300～600重量部）使用して、10～80℃（好ましくは20～60℃、特に好ましくは30～40℃）で、0.5～5時間、1～3回（好ましくは1回）実施される。

[0090] 添加物の水溶液と接触させる操作により、EVOH樹脂ペレット100重量部に対して、通常、酢酸を0.001～1重量部、ホウ素化合物を、ホウ素換算（灰化後、ICP発光分析法にて分析）で0.001～1重量部、酢酸塩やリン酸塩（リン酸水素塩を含む）を、金属換算（灰化後、ICP発光分析法にて分析）で0.0005～0.1重量部に調整することが好ましい。

[0091] 以上のようにして、各成分の濃度を調整した含水EVOH樹脂ペレットを乾燥する。乾燥後のEVOH樹脂ペレットの含水率は、通常1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下とされる。

かかる乾燥方法として、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、例えば、遠心脱水機を用いる方法、空送中に水を切る方法、静置乾燥法、流動乾燥法等が挙げられ、幾つかの乾燥方法を組み合わせた多段階の乾燥工程を

採用することも可能である。

[0092] 以上、EVOH樹脂ペレットの製造方法について説明したが、EVOH樹脂組成物のペレットの製造方法も同様である。

(2-1) EVOH樹脂含水組成物を原料として用いる場合には、EVOH樹脂含水組成物を調製する際に、必要な添加剤を配合させた含水組成物を調製し、これを原料として用いればよい。

また、他の熱可塑性樹脂等を含有するEVOH樹脂組成物の場合、当該樹脂組成物を原料とする乾燥EVOH樹脂ペレットなど、熔融状態の樹脂組成物を原料として用いて、(2-2)に準じて製造することができる。

[0093] 以上のようにして製造されるペレットは、押出されたストランドが冷却固化するまでの間にカッターで切断されるため、切断により生じた端縁部分が冷却固化する間に垂れ、また表面張力により球状になろうと作用することから、角のない、全体が曲面で構成されたペレットが得られる。具体的には、熔融押し時の形状(通常、四角柱、円柱)にもよるが、真球状の他、断面が略円ないし略楕円の球状、円盤状、ラクビーボール状といった形状を有している。

[0094] <包装容器>

本発明で用いる包装容器は、EVOH樹脂またはその樹脂組成物のペレット群を収納する容器で、生産現場から出荷後、輸送される状態を保持するためのペレット群の収納容器をいう。

包装容器のサイズは、通常、ペレット群20~1000kgを収納できるサイズの容器である。本発明にいう容器は、ペレット群を密封収納できるものであればよく、蓋付き容器、包装用袋などが挙げられる。

[0095] 本発明で用いる包装容器は、ペレット群が接する側の面、すなわち容器内壁面の表面抵抗率が、 $1.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上、好ましくは $3.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上であり、特に好ましくは $6.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上である。内壁面に対する樹脂微粉の付着しやすさと、内壁面の表面抵抗率には相関性があり、表面抵抗率が大きいほど、微粉が付着しやすい傾向にある。なお、かかる表面抵抗率の

上限値は、通常、 $1.0 \times 10^{18} \Omega$ 程度とすることが好ましい。容器内壁面の表面抵抗率が高くなりすぎると、ペレット群自体が容器内壁面に付着してしまう傾向にあるため、ペレットを取り出しにくくなる。

内壁面の表面抵抗率は、シート面の所定サイズの正方形の領域を電流が片方の端から対向する端へ流れる際の抵抗に該当し、この表面抵抗率が大きいということは、電流が流れにくいことを意味する。換言すると、シート面に電荷がより多く帯電している状態であり、樹脂粉を吸着しやすいと考えられる。

[0096] 本発明における表面抵抗率とは、温度 23°C 、相対湿度 $50\% \text{RH}$ の恒温恒湿室で、 24 時間調湿したシート状サンプルを、 JIS K6911 に準じて測定したものである。シートの表面抵抗率は、周囲の環境、特に相対湿度に応じて変動するため、上記条件で調湿した後に測定した値をいう。

[0097] このように表面抵抗率が大きい内壁面を有する包装容器を用いた場合、包装容器内に存在する微粉は、優先的に容器内壁面に付着しやすいと考えられる。

ここで対象となる微粉は、輸送中に、容器内でペレット群のこすれ合い等により生じた微粉だけでなく、 EVOH 樹脂ペレットに付着していた微粉も含まれる。これらの微粉のうち、当初ペレットに付着した微粉は、包装容器内で、容器内壁面と接触することにより、ペレット表面から除去されることになる。

このようなことから、包装容器は、結果として、 EVOH 樹脂ペレット群の包装体の微粉を除去する作用を有する。

[0098] 包装容器の内壁面の表面抵抗率は、内壁面の構成材料だけでなく、容器壁面の構成材料全体に依存する。壁面が多層の場合、その層構造（各層の厚み、層構成など）などに依存する。

[0099] 包装容器としては、内壁面の表面抵抗率が上記要件を充足するものであればよく、複数の樹脂フィルムの積層体、樹脂のライナー層を有する金属製又は紙製容器などの多層構造体を用いることができる。例えば、プラスチック

ボックス、ライナー入り紙袋などの包装袋、また、ライナー入りファイバードラム、ライナー入りプラスチックドラムなどのドラム缶、ライナー入りボックスなどのボックス、フレキシブルコンテナが挙げられる。

[0100] 多層構造体の構成要素となる合成樹脂としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルム；ナイロンフィルム；ポリエステルフィルム；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂が用いられる。

多層構造体の構成要素となる金属としては、例えば、アルミニウム、鉄、スチールなどが挙げられる。

また、クラフト紙等の紙、織布、不織布等の布帛などを用いることもできる。

[0101] 多層構造体としては、導電体となる金属層と非導電性材料である樹脂層とを組合せた多層フィルムが好ましく用いられる。好ましくは中間層に金属箔又は金属蒸着層、好ましくはアルミニウム箔、アルミニウム蒸着層等のアルミニウム層を有する多層フィルムが用いられる。

金属箔又は金属蒸着層を中間層に介層させることにより、外界からの吸湿を防止する点で好ましい。

[0102] 多層フィルムの層構成（外層面//・・・//内層面）としては、例えば、クラフト紙//ポリエチレン、ポリエチレン//アルミニウム//ポリエチレン、ポリエステル//アルミニウム//ナイロン//ポリエチレン、ナイロン//アルミニウム//ポリエチレン、ナイロン//ポリエチレン//アルミニウム//ポリエチレン//ポリエチレン、クラフト紙//ポリエチレン//アルミニウム//ポリエチレン、アルミ蒸着ポリエステル//ナイロン//ポリエチレン、透明蒸着ポリエステル//ナイロン//ポリエチレンなどが挙げられる。

[0103] プラスチックフィルムが外層を構成している場合、外層に、1重または2重にクラフト紙を配設してもよい。

多層フィルムの外層に、滑り止めを目的としたコート層を設けることも可能である。

[0104] 多層フィルムの厚みは、通常50～500 μm であり、好ましくは70～300 μm である。

これらの多層フィルムにおいて、アルミニウム層（アルミニウム箔）の厚みは、5～50 μm 、特に7～20 μm であることが好ましい。

また、ポリエチレン層の厚みは通常30～300 μm であり、好ましくは50～200 μm である。ナイロン層の厚みは通常10～100 μm であり、好ましくは15～25 μm である。

[0105] このような多層フィルムの周縁をシール等して袋状にしてなる包装用袋が、包装容器として好ましく用いられる。かかる理由から、多層フィルムの内側層には、合成樹脂の中でも融点が高いポリエチレンが好ましく用いられる傾向にある

[0106] また、多層フィルムにおいて、合成樹脂層は一般に電荷をためやすい。一方、表面抵抗率が大きくなりすぎると、微粉だけでなく、ペレットも付着しやすくなる。アルミニウム箔等の金属層を介層することで、表面抵抗率が高くなりすぎること抑制できる。多層フィルムを構成するフィルムの種類などに依存するが、表面抵抗率の観点から、多層フィルムの厚み合計に対するアルミニウム層の厚み占有率を3～10%とすることが好ましい。

[0107] [包装体]

本発明の包装体は、以上のような包装容器（包装用袋）に、断面が略円形ないし楕円形であるEVOH樹脂（又は組成物）ペレット群を充填収納したものである。

包装体に収納されるペレット群量は、包装容器のサイズ、種類にもよるが、通常、ペレット群20～1,000kg程度単位で包装される。例えば、包装用袋の場合、20～30kgであり、ドラム缶の場合、80～120kgであり、ボックスの場合、500～750kgであり、フレキシブルコンテナの場合、500～1000kgである。

[0108] 包装用袋を用いる場合、開口部をヒートシール等することにより密封することができる。

ドラム缶などのように、金属を主体とした包装容器の場合、蓋材のような別部材により、収納状態を密封できる状態であればよい。

[0109] 包装されたEVOH樹脂（又は組成物）ペレット群の包装体は、輸送等の過程において、こすれ合いなどによりEVOH樹脂（又は組成物）ペレットが削れて生じた微粉が、包装容器内に含まれることになる。

[0110] 本発明にいう微粉とは、EVOH樹脂（又は組成物）ペレットの製造工程や輸送工程の摩擦や衝突で発生しやすい大きさの微粉であり、EVOH樹脂（又は組成物）ペレットを包装容器に充填する前に、製造工程で発生する微粉、及びEVOH樹脂（又は組成物）ペレットを包装容器に充填する後に、輸送工程で発生する微粉を含むものである。また、上記微粉は、EVOH樹脂（又は組成物）ペレットを包装容器に充填する前の製造工程において混入した微粉も含む。

[0111] したがって、微粉の組成は、原則として、ペレットの組成と同じである。本発明で対象とする微粉は、形状、サイズにおいて、ペレットと明らかに区別される。

本発明における微粉の形状は特に限定されない。包装体の状態、輸送状況など、微粉の発生原因等に依存する。例えば、EVOH樹脂（又は組成物）ペレットが割れる若しくは部分的に欠けて発生したような塊状の微粉、機械的に潰されたような平板状の微粉、糸状を有する前記塊状の微粉又は平板状の微粉、糸状の微粉、糸状の凝集体である綿状の微粉が挙げられる。

また、本発明における微粉のサイズは、通常、30メッシュ（目開き500 μ m）篩を通過できる程度である。このようなサイズの微粉は、ペレットとともに成形材料として成形機に供された場合、EVOH層界面での乱れに起因するゲルの発生などの原因となりやすい。

[0112] 本発明の包装体の状態で含まれる微粉の量は、包装充填時（製造工場出荷時）のEVOH樹脂（又は組成物）ペレット群の個々のEVOH樹脂（又は組成物）ペレットに付着していた微粉の量、EVOH樹脂（又は組成物）ペレットの充填状態、包装体の輸送状態等に依存するが、通常、充填されるE

V O H樹脂（又は組成物）ペレット群量の0.0001重量%以上で2.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下、殊に好ましくは0.2重量%以下である。

[0113] このように生産工場から出荷された包装体の状態時と比べて微粉量が増大していても、内側表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上である包装容器を用いることで、微粉はE V O H樹脂（又は組成物）ペレット群よりも包装容器内面に付着しやすくなる。すなわち、かかる表面抵抗率を有する包装容器を用いた包装体内では、微粉はペレット表面よりも容器の内壁面に付着しやすい。このため、包装体内に上記範囲内の微粉が含まれている場合であっても、包装容器から取り出されたE V O H樹脂（又は組成物）ペレット群の微粉の付着量が少なく済む。

具体的には、内側表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上である包装容器を用いることで、ペレット表面に付着した微粉の50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは80重量%以上を除去することが可能となることから、ペレット群に付着している微粉量を、ペレット群の0.8重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下にまで低減することができる。

[0114] 本発明のE V O H樹脂（又は組成物）ペレット群の包装体は、以上のような構成において、ユーザーに提供されることになる。

E V O H樹脂（又は組成物）ペレット群を包装体から取り出す方法は特に限定しない。包装容器を開封して、直接、成形機のフィーダー等に投入してもよい。このようにしても、包装体からペレット群が優先的に放出され、微粉はE V O H樹脂（又は組成物）ペレット群よりも包装容器内の壁面に付着して残る。従って、微粉の付着混入が少ないペレット群を成形材料として供することができる。

[0115] かかる効果は、切断断面が略円形ないし楕円形であるペレット、換言すると、角がなく、球状、ラグビーボール状ないし円盤状のペレットにおいて顕著である。理由は明らかではないが、角がなく、球状、ラグビーボール状な

いし円盤状のペレットは、表面の平滑性が高いため、ペレット表面に安定的に微粉が付着しにくい。微粉は、ペレット表面よりも包装容器の内面に付着しやすくなると考えられる。一方、円柱状EVOH樹脂ペレットは、カッティングの断面は表面平滑性が低く、カッティングされていない面の表面平滑性は高い。円柱状EVOH樹脂ペレットは、表面平滑性が高い部分（側面）に微粉が付着しにくく、表面平滑性が低い部分（カッティングの断面）に微粉が付着しやすくなると考えられる。ペレット表面に安定的に微粉が付着しやすいということは、包装容器の内面への微粉付着が少なくなる。このように、角がなく、球状、ラグビーボール状ないし円盤状のペレットでは、包装体内で生じた微粉がペレット表面に付着しにくく、一旦付着しても、容器内壁面の方に移行しやすいため、包装体から取り出した状態では、微粉の付着が少ないペレット群を得ることができる。

[0116] ユーザーは、包装体から取り出したペレット群を成形機に供する。必要に応じて、他の熱可塑性樹脂、各種添加剤と混練して用いてもよい。

[0117] <EVOH樹脂又はその樹脂組成物のペレット群の用途>

本発明の包装体に充填されているEVOH樹脂またはその樹脂組成物のペレット群は、包装用袋から取り出された状態、すなわち成形材料として供する状態において、付着混入している微粉が0.8重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下である。

[0118] このようなペレット群は、EVOH樹脂が有する優れたガスバリア性を利用して、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、或いはボトル等の容器等に溶融成形されて利用される。

[0119] 溶融成形方法としては、押出成形法（T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）、射出成形法が主として採用される。溶融成形温度は、150～300℃の範囲から選ぶことが多い。

[0120] EVOH樹脂又はその樹脂組成物ペレット群は、積層体用途にも多用され

、特にEVOH樹脂からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を積層してなる積層体として用いられる。

[0121] 該積層体を製造するに当たっては、EVOH樹脂の層の片面又は両面に他の基材を積層するのであるが、積層方法としては、例えば該EVOH樹脂のフィルム、シートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該EVOH樹脂を溶融押出する方法、該EVOH樹脂と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には、本発明で得られたEVOH樹脂のフィルム、シートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

[0122] 共押出の場合の相手側樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4~20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。EVOH樹脂も共押出可能である。上記のなかでも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性（特に強度）の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、PETが好ましく用いられる。

[0123] 該積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該積層体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸

を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート等が得られる。

- [0124] かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。上記の如く得られたフィルム、シート或いは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用である。

実施例

- [0125] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

尚、例中「部」とあるのは、重量基準を意味する。

- [0126] 〔測定・評価方法〕

(1) 表面抵抗率 (Ω)

温度 23℃、相対湿度 50%RH の恒温恒湿室で、24 時間静置することにより調湿した後、包装用袋の内面となる側の面を、表面抵抗率計：R8340A (アドバンテスト社) を用いて、JIS K6911 に準じて測定した。

- [0127] (2) 微粉の除去率 (%)

下記式により、包装体内の全微粉量 (A) に対する、フィルム内面に付着した微粉量 (P) の割合を算出することで、微粉の除去率 (%) とした。

フィルム内面に付着した微粉量 (P) については、EVOH 樹脂ペレットを充填する前の袋重量とペレット群を取り出した後のフィルム重量から求めた。

フィルム内面に付着した微粉量 (P) = ペレット群取り出し後の袋重量 - ペレット充填前の袋重量

$$\text{除去率} = P / A \times 100$$

[0128] (3) ペレットの揮発分 (%)

ペレットの揮発分については、乾燥前のEVOH樹脂ペレットの重量と温度150℃、5時間乾燥後のEVOH樹脂ペレットの重量から求めた。

ペレットの揮発分 (%) = (乾燥前のEVOH樹脂ペレット重量 - 乾燥後のEVOH樹脂ペレット重量) / 乾燥前のEVOH樹脂ペレット重量 × 100

[0129] [ペレット群]

(1) 円柱状のEVOH樹脂ペレット

EVOH樹脂 [エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.9g/10分(210℃、荷重2160g)] の水/メタノール混合溶液 (水/メタノール=40/60混合重量比、EVOH樹脂濃度45%) を、5℃に維持された凝固浴 (水/メタノール=95/5混合重量比) 槽に、ストランド状に押し出して凝固させた後、カッターを用いてカッティングすること (ストランドカッティング方式) により、図2に示すような円柱状のEVOH樹脂ペレットを作製した。

得られたEVOH樹脂ペレットを温度120℃の静置乾燥器中にて、16時間乾燥し、その後、微粉を除去した。得られた乾燥ペレットは、揮発分が0.25%でほとんど水分を含有していなかった。

乾燥ペレットは、底面および上面の直径2.5mm、長さ2.6mmの円柱状のEVOH樹脂ペレットであった。微粉の付着はほとんど認められなかった。

[0130] (2) 略球状のEVOH樹脂ペレット

上記で得られた円柱状のEVOH樹脂ペレット (エチレン含有量: 38モル%、ケン化度: 99.6モル%、MFR: 3.9g/10分(210℃、荷重2,160g)) を用いて、二軸押出機を用いて以下の条件で熔融混練し、該熔融状態のEVOH樹脂液を吐出口から冷却水中に押し出し、熔融状態でカッターを用いてカッティングすること (アンダーウォーターカット方式) により、図1に示すような略球状のEVOH樹脂ペレットを作製した。

[0131] (溶融混練条件)

- ・ スクリュー内径 : 70 mm
- ・ L/D : 39
- ・ スクリュー回転数 : 300 rpm
- ・ ダイス部温度 : 260°C
- ・ シリンダ温度 (最も高い部分) : 260°C
- ・ ノズル口径 : 3.2 mm φ
- ・ 吐出量 : 350 kg/h
- ・ カッター刃の回転数 : 1500 rpm
- ・ 冷却水温度 : 60°C

[0132] 得られたEVOH樹脂ペレットの微粉を除去した。ペレットは、揮発分が0.28%でほとんど水分を含有していなかった。

得られたペレットは、長径 : 4.6 mm、短径 : 3.5 mmの略球状のEVOH樹脂ペレットであった。また、微粉の付着はほとんど認められなかった。

[0133] (3) EVOH樹脂の微粉

上記で得られた円柱状のEVOH樹脂ペレットを凍結粉碎し、30メッシュ篩 (目開き : 500 μm) を通過した粉体を、EVOH樹脂の微粉 (揮発分 : 0.25%) として用いた。

[0134] <包装用袋の表面抵抗率と微粉除去率との関係>

包装体No. 1-7

表1に示す層構成及び表面抵抗率を有する包装用袋を21×12cmのフィルム状に切り出して半分に折り曲げ、その2辺を内面となる低密度ポリエチレン層同士をヒートシールした。

上記で作製した略球状ペレット又は円柱状ペレット50gとEVOH樹脂の微粉0.15g (ペレットに対して0.3重量%) を、表1に示す包装用袋に収納し、開口部を同様にヒートシールして密封し、パウチを作製した。

パウチ作製後、内容物が均一になるように振り混ぜた。

その後、包装体のヒートシール部の一辺を切り取り、EVOH樹脂ペレット群を取り出した。さらに、残された2辺のヒートシール部を切り取り、袋を展開してフィルム状にし、フィルム内面に付着したEVOH樹脂の微粉量を測定し、上記方法に基づいて除去率を求めた。

結果を表1に示す。

[0135] [表1]

包装体 No	1	2	3	4	5	6	7
包装体の構成 (厚み: μm)	PET(12) /Al(9) Ny(15) PE(70)	CP(50) /PE(10) Al(7) PE(70)	CP(50) /PE(15) Al(9) PE(70)	PET(12) /Al(9) Ny(25) PE(70)	PET(12) /Al(9) Ny(15) PE(70)	CP(70) /PE(15) Al(9) PE(70)	PET(12) /Al(9) Ny(25) PE(70)
Al層占有率 (%)	8.5	5.1	6.3	7.8	8.5	5.5	7.8
表面抵抗率Ω	8.1×10^{14}	1.1×10^{15}	2.7×10^{15}	9.2×10^{13}	8.1×10^{14}	2.7×10^{15}	9.2×10^{13}
ペレットの形状	略球状	略球状	略球状	略球状	円柱状	円柱状	円柱状
微粉の除去率 (%)	62	80	81	20	2	24	13

PET: ポリエチレンテレフタレート

Al: アルミニウム

Ny: ナイロン

PE: ポリエチレン

CP: クラフト紙

[0136] 表1のNo. 1-4からわかるように、略球状EVOH樹脂ペレット群の包装体については、包装用袋の内面の表面抵抗率が増加するほど、微粉の除去率が高くなっていった。

一方、円柱状ペレット群の包装体の場合には、No. 5-7から、包装用袋の内面の表面抵抗との相関性が低かった。取り出した円柱状ペレット群の表面に微粉が付着している状態が認められた。円柱状ペレット群の場合、微粉が付着しやすい表面積が大きくなり、また表面に安定的に付着できるためか、微粉が脱落しにくいためと考えられる。

[0137] <収納されたEVOH樹脂ペレット量と微粉除去率との関係>

包装体No. 10 :

充填するEVOH樹脂の微粉量を表2に示すように変更した以外は、No. 1と同様にして、包装体を作製した後、同様にしてペレット群を取り出し、袋内に残存した微粉量を測定し、上記方法に基づいて除去率を求めた。

結果を、No. 1とともに表2に示す。

[0138] 包装体No. 11 :

充填するEVOH樹脂の微粉量を表2に示すように変更した以外は、No. 5と同様にして、包装体を作製した後、同様にしてペレット群を取り出し、袋内に残存した微粉量を測定し、上記方法に基づいて除去率を求めた。

結果を、No. 5とともに表2に示す。

[0139] [表2]

包装体 No		1	10	5	11
包装体	包装袋の構成 (厚み: μm)	PET(12) / Al(9) / Ny(15) / PE(70)	PET(12) / Al(9) / Ny(15) / PE(70)	PET(12) / Al(9) / Ny(15) / PE(70)	PET(12) / Al(9) / Ny(15) / PE(70)
	表面抵抗率 Ω	8.1×10^{14}	8.1×10^{14}	8.1×10^{14}	8.1×10^{14}
	ペレットの形状	略球状	略球状	円柱状	円柱状
	微粉量 (重量%)	0.3	0.1	0.3	0.1
微粉の除去率 (%)		62	68	2	2

[0140] No. 5, 11 から、円柱状ペレット群の包装体の場合、除去率はペレット群の充填量に影響を受けなかった。

一方、No. 1, 10 から、表面抵抗率が同じ包装用袋であっても、内部に収納される EVOH 樹脂の微粉量が少ない方が、除去率が高くなった。

包装用袋の内面は、微粉の付着により表面の帯電状態が中和され、下がるものと推定される。このため、除去すべき微粉量が少ない方が、より容器内壁面に吸着されやすいためと考えられる。しかしながら、かかる現象は、円柱状ペレット群には認められず、球状ペレット群に認められた。理由は明らかではないが、包装用袋の表面抵抗率と微粉の付着量との相関性が高い球状ペレット群について、上記のような包装用袋の吸着による帯電効果が現れやすかった。

また、略球状 EVOH 樹脂ペレットは、ホットカット方式（水中カット方式、空中カット方式）で製造されるので、表面平滑性が高く、ペレット表面に安定的に微粉が付着しにくいと考えられる。そして、一旦、ペレット表面に微粉が付着しても、ペレットが容器内壁面と接触した際に、微粉がより付着しやすい容器内壁面側に移行しやすいと考えられる。

[0141] したがって、円柱状ペレット群と比べて微粉が付着しにくい傾向にある略球状ペレット群の包装体では、輸送中にこすれ合い等により微粉が生じてても微粉がペレット表面に付着しにくい。しかも、表面抵抗率が高い包装用袋を用いることで、一旦微粉がペレット表面に付着しても、微粉が容器内壁面に移行しやすい傾向にあることから、包装体から取り出されるペレット群に微粉が付着したままでいることを阻止できる。よって、断面が略円形ないし楕円形であるペレット群の包装体では、末端ユーザーに微粉の付着混入が極めて少ない状態のペレット群を提供することができる。ひいては、EVOH 樹脂又はその樹脂組成物本来の優れた特性を有する成形品を得やすい成形材料を提供できる。

産業上の利用可能性

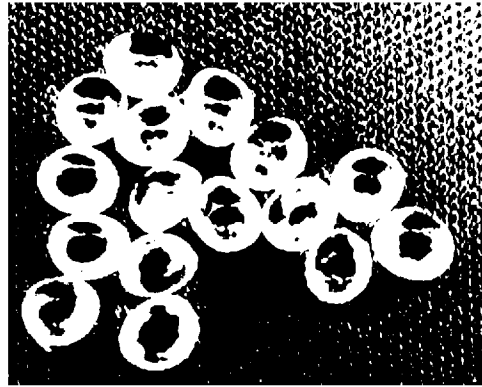
[0142] 本発明の包装体は、包装容器として特定の表面抵抗率を有する包装容器を

用いるだけで、出荷後、輸送中等に発生した微粉が除去されたペレット群をユーザーに提供できるので、生産者にとってはコストパフォーマンスのよい微粉除去を達成することができ、ユーザーにとっては、微粉の混入が少ない高品質の成形材料を得ることができるので、有用である。

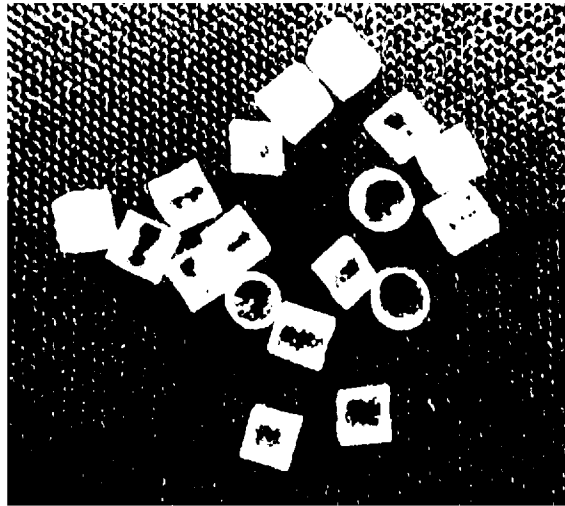
請求の範囲

- [請求項1] 包装容器内にエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物の樹脂組成物のペレット群が収納された包装体であって、
- 前記包装容器の内側表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上であり、
- 前記ペレット群は、断面が略円形ないし楕円形であるペレットの集合体である包装体。
- [請求項2] 前記包装容器の内側表面の表面抵抗率は $1.0 \times 10^{18} \Omega$ 以下である請求項1に記載の包装体。
- [請求項3] 前記包装容器は、多層フィルムで形成された包装用袋である請求項1または2に記載の包装体。
- [請求項4] 前記多層フィルムは、アルミニウム層を有する請求項3に記載の包装体。
- [請求項5] 前記多層フィルムの厚み総量に対するアルミニウム層の厚み占有率は、3.0～10%である請求項4に記載の包装体。
- [請求項6] エチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物の樹脂組成物の0.0001～2.0重量%の微粉が含まれている請求項1～5のいずれか1項に記載の包装体。
- [請求項7] 前記微粉は、30メッシュ（目開き500 μ m）篩を通過できるものである請求項6に記載の包装体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載された包装体内に収納されていたペレット群であって、前記包装体から取り出したペレット群における微粉の付着混入量が、前記ペレット群の重量に対して0.8重量%以下であるエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物又はエチレンービニルエステル系共重合体ケン化物の樹脂組成物のペレット群。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070720

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B65D30/02(2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B65D30/02</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2000-63528 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 February 2000 (29.02.2000), claims; paragraphs [0003], [0018] (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 4197901 B2 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 17 December 2008 (17.12.2008), claims (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 11-115102 A (Fujimori Pla Chemical Kabushiki Kaisha), 27 April 1999 (27.04.1999), paragraphs [0018] to [0023] (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2000-63528 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 February 2000 (29.02.2000), claims; paragraphs [0003], [0018] (Family: none)	1-8	Y	JP 4197901 B2 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 17 December 2008 (17.12.2008), claims (Family: none)	1-8	Y	JP 11-115102 A (Fujimori Pla Chemical Kabushiki Kaisha), 27 April 1999 (27.04.1999), paragraphs [0018] to [0023] (Family: none)	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	JP 2000-63528 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 29 February 2000 (29.02.2000), claims; paragraphs [0003], [0018] (Family: none)	1-8												
Y	JP 4197901 B2 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 17 December 2008 (17.12.2008), claims (Family: none)	1-8												
Y	JP 11-115102 A (Fujimori Pla Chemical Kabushiki Kaisha), 27 April 1999 (27.04.1999), paragraphs [0018] to [0023] (Family: none)	1-8												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 05 October 2015 (05.10.15)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 20 October 2015 (20.10.15)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070720

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-237473 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), paragraphs [0047], [0054] (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-67246 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 05 March 2002 (05.03.2002), paragraphs [0001], [0032], [0033] (Family: none)	1-8
A	WO 2011/152521 A1 (Kureha Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), paragraph [0039] & US 2013/0075299 A1 paragraph [0016]	1-8
A	JP 2004-160964 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B65D30/02(2006.01)i		
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.Cl. B65D30/02		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
Y	JP 2000-63528 A (日本合成化学工業株式会社) 2000.02.29, [特許請求の範囲]、[0003]、[0018] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 4197901 B2 (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2008.12.17, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-115102 A (フジモリプラケミカル株式会社) 1999.04.27, [0018] - [0023] (ファミリーなし)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 05.10.2015	国際調査報告の発送日 20.10.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 長谷川 一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3361	3N 9135

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2004-237473 A (ダイセル化学工業株式会社) 2004.08.26, [0047]、[0054] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-67246 A (凸版印刷株式会社) 2002.03.05, [0001]、[0032]、[0033] (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2011/152521 A1 (株式会社クレハ) 2011.12.08, [0039] & US 2013/0075299 A1, [0016]	1-8
A	JP 2004-160964 A (東洋紡績株式会社) 2004.06.10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8