

(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11月7日(07.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/228377 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 210/02 (2006.01) C08F 216/06 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01) C08F 218/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016633
- (22) 国際出願日: 2024年4月30日(30.04.2024)
- (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 2023-075468 2023年5月1日(01.05.2023) 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16
21番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者:大野 宏樹(ONO, Hiroki); 〒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). 西田 直人(NISHIDA, Naoto); 〒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). 伊藤 雄大(ITO, Yudai); 〒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, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 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の製造方法

(57) Abstract: The method for producing an ethylene-vinyl alcohol copolymer has a step (I) in which an ethylene-vinyl acetate copolymer in a solution of an ethylene-vinyl acetate copolymer is saponified using an alkali catalyst to obtain a solution of a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer having a degree of saponification of from 10 mol% to less than 60 mol% and a step (II) in which the solution of the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer is supplied to top of a tower reactor (A), solvent vapor is supplied to the lower part and discharged from the top, and an alkali catalyst is supplied below the location at which the solution of the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer is supplied to further saponify the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer, and a solution of an ethylene-vinyl alcohol copolymer having a degree of saponification of from 99 mol% to 100 mol% obtained is removed from the tower bottom. According to this production method, even when an ethylene-vinyl alcohol copolymer is produced continuously for a long period of time, the ethylene-vinyl acetate copolymer can be saponified efficiently, so that the ethylene-vinyl alcohol copolymer can be produced at good productivity.

(57) 要約: エチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液中のエチレン-酢酸ビニル共重合体をアルカリ触媒を用いてけん化して、けん化度10mol%以上60mol%未満であるエチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物の溶液を得る工程(I)及び前記エチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物の溶液を塔式反応器(A)の塔上部に供給し、溶媒蒸気を塔下部に供給して、塔上部から排出するとともに、アルカリ触媒を、塔式反応器(A)の、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物の溶液を供給する位置より下部に供給して、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物をさらにけん化した後、得られたけん化度99mol%以上100mol%以下であるエチレン-ビニルアルコール共重合体の溶液を塔底部から取り出す工程(II)を有する、エチレン-ビニルアルコール共重合体の製造方法である。当該製造方法によれば、長期間連続的にエチレン-ビニルアルコール共重合体を製造した場合であっても、エチレン-酢酸ビニル共重合体を効率よくけん化することができるため、エチレン-ビニルアルコール共重合体を生産性よく製造できる。

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))

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」と略記することがある）は、酸素遮蔽性、耐油性、非常電性、機械強度等に優れた有用な高分子材料であり、フィルム、シート、容器など各種包装材料等として広く用いられている。

[0003] EVOHは、エチレンー酢酸ビニル共重合体（以下、EVAcと略記することがある）をアルカリ触媒などでけん化して製造することが従来からなされており、EVOHの生産性や品質を向上させるため、当該けん化工程を改良する方法が提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、(1) 塔型反応器を用いて、アルコール溶媒中でエチレン含量15～60モル%のEVAcをアルカリ触媒にてけん化度が70～98モル%になるまでけん化を行い、EVAc部分けん化物溶液を得る工程、(2) 塔型反応器を用いて、上記EVAc部分けん化物溶液に水又は水／アルコールを加えて混合溶液を形成させ、アルカリ触媒の存在下に再けん化を行い、酢酸ビニル成分のけん化度が99.4モル%以上の高けん化度EVAcけん化物溶液を得る工程、(3) 上記高けん化度EVAcけん化物溶液を、凝固浴中に押し出し析出させ、酸処理する工程を有する、EVAcけん化物の製造方法が記載されている。このような方法によれば、均一で、尚且つ熔融成形性の優れたEVAcけん化物のペレットが得られるとされている。

[0005] 特許文献2には、EVAc溶液に対して、アルカリ触媒を加えて混合した後、得られたけん化度が5mol%以下であるEVAc溶液を塔式反応器の塔上部に供給し、塔下部から溶媒蒸気を供給して、塔上部から溶媒蒸気を排

出するとともに、前記EVAc溶液を供給する位置より下部からアルカリ触媒を供給してEVAcをけん化するEVAcけん化物の製造方法が記載されている。当該製造方法では、不純物であるビニルエステル類やその副生物であるアセトアルデヒドを予め除去した後にEVAcをけん化反応に供することで、EVAcけん化物の着色を抑制することができる」と記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9-67411号

特許文献2：特開2009-242645号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載された方法では、再けん化時に、塔型反応器から溶媒とともにEVAcけん化物も排出されて生産効率が低下する原因となっていた。また、特許文献2に記載された方法では、長期間連続的にEVOHを製造した際に、けん化用の塔型反応器中でEVAc部分けん化物が固まることがあり、生産効率が低下する原因となっていた。

[0008] 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、EVAcを効率よくけん化することができる、生産性の高いEVOHの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題は、EVAcの溶液中のEVAcをアルカリ触媒を用いてけん化して、けん化度10mol%以上60mol%未満であるEVAc部分けん化物の溶液を得る工程(1)及び前記EVAc部分けん化物の溶液を塔式反応器(A)の塔上部に供給し、溶媒蒸気を塔下部に供給して、塔上部から排出するとともに、アルカリ触媒を、塔式反応器(A)の、前記EVAc部分けん化物の溶液を供給する位置より下部に供給して、前記EVAc部分けん化物をさらにけん化した後、得られたけん化度99mol%以上100mol%

1%以下であるEVOHの溶液を塔底部から取り出す工程(II)を有する、EVOHの製造方法を提供することによって解決される。

[0010] このとき、工程(1)で得られるEVAc部分けん化物のけん化度が10mol%以上50mol%未満であることが好ましい。工程(1)で用いられるEVAcのエチレン単位含有量が10mol%以上60mol%未満であることも好ましい。工程(1)で用いられるEVAcの溶液の溶媒及び工程(II)で用いられる溶媒蒸気がアルコールであることが好ましく、メタノールであることがより好ましい。工程(1)で用いられるEVAcの溶液の濃度が60質量%以下であることも好ましい。工程(II)における、塔式反応器(A)に供給される溶媒蒸気の量が、塔式反応器(A)に供給されるEVAc部分けん化物100質量部に対して、50質量部以上500質量部未満であることも好ましい。工程(1)において、EVAcの溶液とアルカリ触媒とを非塔式の混合器にて混合することで、けん化度10mol%以上60mol%未満であるEVAc部分けん化物の溶液を得ることも好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、長期間連続的にEVOHを製造した場合であっても、EVAcを効率よくけん化することができるため、EVOHを生産性よく製造できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1~13、比較例1~4で用いた塔式反応器の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、EVAcの溶液中のEVAcをアルカリ触媒を用いてけん化して、けん化度10mol%以上60mol%未満であるEVAc部分けん化物の溶液を得る工程(1)及び前記EVAc部分けん化物の溶液を塔式反応器(A)の塔上部に供給し、溶媒蒸気を塔下部に供給して、塔上部から排出するとともに、アルカリ触媒を、塔式反応器(A)の、前記EVAc部分けん化物の溶液を供給する位置より下部に供給して、前記EVAc部分けん化物をさらにけん化した後、得られたけん化度99mol%以上100mol%

%以下であるEVOHの溶液を塔底部から取り出す工程（II）を有する、EVOHの製造方法である。このような製造方法によれば、長期間連続的にEVOHを製造した場合であっても、EVAcを効率よくけん化することができるため、EVOHを生産性よく製造できる。

[0014] 工程（I）において、EVAcの溶液（EVAcが溶解した溶液）中のEVAcをアルカリ触媒を用いてけん化させることにより、EVAc部分けん化物の溶液を得る。

[0015] 工程（I）で用いられるEVAcは、一般的な方法に従い、エチレンと酢酸ビニルとを共重合させることにより製造すればよい。重合法、溶媒などに制限はないが、メタノールを溶媒とする溶液重合が好適である。重合触媒としては、ラジカル開始剤、例えば、各種のアゾニトリル系開始剤、有機過酸化物系開始剤を使用できる。また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記EVAcには、エチレン、酢酸ビニルと共重合し得る、エチレン及び酢酸ビニル以外の他の単量体（例えば、プロピレンなどの α -オレフィン、アクリル酸などの不飽和酸、各種ニトリル、各種アミド）を含有していてもよい。前記EVAc中の前記他の単量体由来の単位の含有量は、通常、10mol%以下である。

[0016] 工程（I）で用いられるEVAcのエチレン単位含有量が5mol%以上70mol%未満であることが好ましい。当該エチレン単位含有量が5mol%未満の場合、工程（II）において、塔式反応器（A）中のEVAc部分けん化物が析出して棚板の孔を塞ぐことなどにより圧力が上昇することにより、連続運転可能な期間が短くなるおそれがある。前記エチレン単位含有量は10mol%以上がより好ましく、15mol%以上がさらに好ましく、20mol%以上が特に好ましい。一方、前記エチレン単位含有量が70mol%以上の場合、得られるEVOHのガスバリア性が低下するおそれがある。前記エチレン単位含有量は65mol%以下がより好ましく、60mol%以下がさらに好ましく、55mol%以下が特に好ましい。

[0017] 前記EVAcの溶液の溶媒はEVAcを溶解可能なものであれば特に限定

されないが、アルコールが好ましい。溶媒としてアルコールを用いた場合、EVAcのけん化反応はEVAcの酢酸エステル基とアルコール系化合物とのエステル交換反応によって進行するのでアルカリ触媒の使用を少量に抑えることができ、効率よくけん化反応を進めることができる。当該アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどが挙げられ、メタノールが好ましい。

[0018] 前記EVAcの溶液における、EVAcの濃度は特に限定されないが、70質量%以下が好ましい。前記濃度が70質量%を超える場合、EVAcの溶液とアルカリ触媒とを均一に混合するのが難しくなるおそれや、工程(II)において、塔式反応器(A)中のEVAc部分けん化物が析出して棚板の孔を塞ぐことなどにより圧力が上昇することにより、連続運転可能な期間が短くなるおそれがある。EVAcの濃度は、60質量%以下がより好ましい。一方、生産性の点から、EVAcの濃度は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましく、40質量%以上が特に好ましい。

[0019] 前記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、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドなどの化合物が挙げられ、中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドが好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。前記アルカリ触媒はそのまま用いてもよいし、溶液として用いてもよい。溶液として用いる場合の溶媒は、前記EVAcの溶液と同様のものを用いることができる。

[0020] 前記EVAcの溶液と前記アルカリ触媒とを混合することにより、混合液中の前記EVAcをけん化させる。このときの混合方法は特に限定されないが、スタティックミキサー、メカニカルスターラー、ダイナミックミキサー等の非塔式反応器、塔式反応器等の混合機を用いる方法が挙げられる。混合効率に優れる点から、前記混合機として、非塔式反応器が好ましく、中でも

、スタティックミキサーがより好ましい。

[0021] 前記EVAcと前記アルカリ触媒を含有する前記混合液中の前記アルカリ触媒の濃度は、 $0.005 \sim 1 \text{ mol/L}$ が好ましい。前記濃度が 0.005 mol/L 未満の場合、EVAcが十分にけん化されないおそれがある。前記濃度は 0.01 mol/L 以上がより好ましく、 0.05 mol/L 以上がさらに好ましく、 0.1 mol/L 以上が特に好ましい。一方、前記濃度が 1 mol/L を越える場合、得られるEVAc部分けん化物のけん化度が高くなりすぎるおそれがある。前記濃度は、 0.5 mol/L 以下がより好ましく、 0.3 mol/L 以下がさらに好ましい。

[0022] EVAcの溶液と前記アルカリ触媒の混合時間は特に限定されないが、 $1 \sim 100$ 分が好ましい。前記混合時間が1分未満の場合、EVAcが十分にけん化されないおそれがある。前記混合時間は3分以上がより好ましく、5分以上がさらに好ましい。一方、前記混合時間が100分を超える場合、生産効率が低下するおそれや、EVAc部分けん化物のけん化度が高くなりすぎるおそれがある。前記混合時間は50分以下がより好ましく、30分以下がさらに好ましい。

[0023] EVAcの溶液と前記アルカリ触媒を混合している間の混合液の温度は $10 \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましい。前記温度は、 20°C 以上がより好ましく、 30°C 以上がさらに好ましく、 40°C 以上がよりさらに好ましく、 50°C 以上が特に好ましい。一方、前記温度は、 70°C 以下がより好ましい。

[0024] EVAcの溶液と前記アルカリ触媒を混合することにより得られるEVAc部分けん化物のけん化度は $10 \text{ mol}\%$ 以上 $60 \text{ mol}\%$ 未満であることが必要である。このように、EVAcを所定のけん化度にけん化しておくことで、このとき副生するアルデヒド等の不純物が縮合する前に工程(II)の塔上部より溶媒とともに排出されるため、着色の少ないEVOHが得られる。EVAc部分けん化物のけん化度が $10 \text{ mol}\%$ 未満の場合においては、工程(II)において、EVAc部分けん化物のけん化度が上昇するにつれて溶液粘度の上昇が見られ、高粘度化により流動性が悪くなる。一方、前記E

V A c 部分けん化物のけん化度が 10 mol % 以上の場合においては、溶液粘度が E V A c の溶液と同程度になり、工程 (II) において、さらにけん化度が上昇するにつれて驚くべきことに低粘度化するため、長期間連続的に E V O H を製造した際でも、塔式反応器 (A) 中の E V A c 部分けん化物が固まり難くなる。そのため、棚板の孔が塞がれることなどによる圧力の上昇が抑制されるため、効率よく E V O H を製造できる。前記けん化度は、11 mol % 以上がより好ましく、12 mol % 以上がさらに好ましく、13 mol % 以上が特に好ましい。一方、前記けん化度が 60 mol % 未満であることにより、工程 (II) において、溶媒蒸気とともに前記 E V A c 部分けん化物が塔式反応器 (A) から排出されることが抑制される。前記けん化度は、55 mol % 以下がより好ましく、50 mol % 以下がさらに好ましい。

[0025] 工程 (II) において、前記 E V A c 部分けん化物の溶液を塔式反応器 (A) の塔上部に供給し、溶媒蒸気を塔下部に供給して、塔上部から排出するとともに、アルカリ触媒を、塔式反応器 (A) の、前記 E V A c 部分けん化物の溶液を供給する位置より下部に供給して、前記 E V A c 部分けん化物をさらにけん化した後、得られたけん化度 99 mol % 以上 100 mol % 以下である E V O H の溶液を塔底部から取り出す。このように工程 (II) において、前記 E V A c 部分けん化物を再けん化することにより、高けん化度の E V O H が得られる。

[0026] 図 1 は、後述する実施例で使用された塔式反応器 (A) の模式図である。図 1 を参照して工程 (II) を説明する。工程 (I) で得られた前記 E V A c 部分けん化物の溶液を塔式反応器 (A) の塔上部に供給する。図 1 では、塔上部の E V A c 部分けん化物溶液供給口 2 から塔式反応器 (A) に前記 E V A c 部分けん化物の溶液を供給している。そして、塔上部の前記 E V A c 部分けん化物の溶液を供給する位置より下部にアルカリ触媒を供給する。図 1 では、E V A c 部分けん化物溶液供給口 2 より下部に設置されたアルカリ触媒供給口 3 から塔式反応器 (A) 内にアルカリ触媒を供給している。また、溶媒蒸気を塔下部に供給して、塔上部から排出する。溶媒蒸気を供給する位

置は、後述するEVOHの溶液を取り出す位置より上部が好ましい。溶媒蒸気を排出する位置は、EVAc部分けん化物の溶液に残存するアルデヒド等の不純物をさらに効率的に除去できる観点から、EVAc部分けん化物の溶液を供給する位置よりも上部が好ましい。同様の観点から、溶媒蒸気を排出する位置が塔頂部であることも好ましい。図1では、塔下部の溶媒蒸気吹込み口4から溶媒蒸気を吹き込み、塔頂部の溶媒蒸気排出口1から溶媒蒸気が排出される。

[0027] 塔上部に供給された前記EVAc部分けん化物の溶液は塔式反応器(A)の上部から底部に搬送される。塔上部に供給された前記EVAc部分けん化物の溶液は、前記溶媒蒸気と接触して、副生するアルデヒドや酢酸エステル等が塔上部(溶媒蒸気排出口1)から前記溶媒蒸気とともに排出される。そして、前記アルカリ触媒が供給される位置(アルカリ触媒供給口3)まで搬送された前記EVAc部分けん化物の溶液は前記アルカリ触媒と接触して、前記EVAc部分けん化物の再けん化が行われた後、塔底部(EVOH溶液出口5)からEVOHの溶液が取り出される。塔上部の前記EVAc部分けん化物の溶液を供給する位置より下部にアルカリ触媒を供給することにより、塔上部で予め前記EVAc部分けん化物の溶液に残存するアルデヒド等の不純物を前記溶媒蒸気により除去した後、再けん化することができる。これにより、再けん化時における、前記EVAc部分けん化物の着色が抑制される。

[0028] 工程(II)において、アルカリ触媒は工程(I)と同様のものが使用される。また、前記溶媒蒸気は、工程(I)で用いられるEVAcの溶液の溶媒と同様のものが使用される。なお、工程(II)で使用される溶媒について、工程(II)では、EVAcの部分けん化物のけん化度を99mol%以上となるまでけん化反応を行う必要があるが、溶媒に水を多く含む反応系においては酢酸エステルの加水分解反応が支配的となり、けん化反応を効率的に進めることが難しくなる場合があり、けん化度を高めるためにアルカリ触媒の使用量が増える場合がある。したがって、工程(II)で使用される溶媒は水

を含まないことが好ましいが、水を含む場合、その含有量は、アルカリ触媒の使用量を少なくする観点から1.5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.8質量%以下がさらに好ましい。工程(II)で使用される溶媒の含水量が前記上限以下であると、得られるEVOHに含まれる触媒残渣の量が少なくなり、その結果、熱安定性の低下等を抑制することができるため好ましい。工程(II)に供される前記EVAc部分けん化物の溶液中の前記EVAc部分けん化物の濃度は、特に限定されないが、70質量%以下が好ましい。前記濃度が70質量%を超える場合、塔式反応器(A)中のEVAc部分けん化物が析出して棚板の孔を塞ぐことなどによって圧力が上昇することにより、連続運転可能な期間が短くなるおそれがある。前記EVAc部分けん化物の濃度は、60質量%以下がより好ましい。一方、生産性の点から、前記EVAc部分けん化物の濃度は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましく、40質量%以上が特に好ましい。

[0029] 一般に、けん化反応が進行すると、EVAc部分けん化物の溶媒への溶解性が低下するため、工程(II)における塔式反応器(A)を加圧して高温で反応を行うことが好ましい。塔式反応器(A)の圧力は、0.1~1.0MPaが好ましい。前記圧力は0.8MPa以下がより好ましく、0.6MPa以下がさらに好ましく、0.55MPa以下が特に好ましい。前記圧力は0.2MPa以上であってもよい。

[0030] 塔式反応器(A)の温度は、60~180℃が好ましい。反応効率を高める点から、当該温度は、70℃以上がより好ましく、80℃以上がさらに好ましく、90℃以上が特に好ましい。一方、塔式反応器(A)の温度は、150℃以下がより好ましく、140℃以下がさらに好ましく、130℃以下が特に好ましい。

[0031] 工程(II)における、塔式反応器(A)に供給される溶媒蒸気の量が、塔式反応器(A)に供給されるEVAc部分けん化物100質量部に対して、50質量部以上500質量部未満が好ましい。前記溶媒蒸気の量が50質量

部未満の場合、EVAc部分けん化物中のアルデヒドなどの不純物が十分に除去されず、得られるEVOHが着色するおそれがある。前記溶媒蒸気の量は、60質量部以上がより好ましい。一方、前記溶媒蒸気の量が500質量部以上の場合、EVAc部分けん化物が前記溶媒蒸気とともに排出されるおそれがある。前記溶媒蒸気の量は300質量部以下がより好ましく、200質量部以下がさらに好ましく、150質量部以下がよりさらに好ましく、100質量部以下が特に好ましい。また、溶媒蒸気の温度は、例えば、塔内の圧力における溶媒の沸点程度とすればよい。

[0032] 工程(II)におけるアルカリ触媒の添加量は、EVAc部分けん化物100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましい。当該添加量は、0.05質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、0.3質量部以上が特に好ましい。一方、前記添加量は、5質量部以下がより好ましく、3質量部以下がさらに好ましい。

[0033] 上述した本発明の製造方法により、35日以上、工程(II)の塔式反応器(A)を連続運転して、EVOHを連続的に製造することが好ましい。これにより、EVOHをさらに効率的に製造することができる。EVOHを連続的に製造する日数は、40日以上がより好ましく、45日以上がさらに好ましく、50日以上がよりさらに好ましく、55日以上が特に好ましい。

[0034] 工程(II)により得られたEVOHの溶液は、公知の方法でペレット化することが好ましい。ペレット化する方法としては、EVOH溶液を冷却凝固させて切断する方法、EVOHを押し出機で溶融混練してから吐出して切断する方法などが挙げられる。EVOHの切断方法としては、EVOHをストランド状に押し出してからペレタイザーで切断する方法、ダイスから吐出したEVOHをセンターホットカット方式やアンダーウォーターカット方式などで切断する方法などが具体例として挙げられる。EVOH溶液がペレット化されると、含水EVOHペレットとなる。

[0035] EVOH溶液を冷却凝固させて含水EVOHペレットを得た場合、かかる含水EVOHペレットは、公知の方法で洗浄、脱液することが好ましい。ま

た、公知の方法でホウ素化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などを含む溶液に浸漬させて、含水EVOH中に係る化合物を含有させる化学処理を行うことが好ましい。これらの化合物を含有させると、EVOH成形体の機械的特性、熱安定性などを改善することができる。また、EVOHを熔融混練してペレタイズして含水EVOHを得た場合は、EVOHの洗浄、脱液、化学処理を押出機中で行ってもよい。

[0036] 得られた含水EVOHペレットを、公知の方法で乾燥することで、EVOHペレットを得ることができる。乾燥後のEVOHペレットの含水率は0.5質量%以下とすることが好ましい。乾燥方法は特に限定されず、空気乾燥もしくは窒素乾燥と組合せた静置乾燥法、流動乾燥法、または真空乾燥法などが挙げられるが、幾つかの乾燥方法を組み合わせた多段階の乾燥が好ましく、予備乾燥と本乾燥を備える多段乾燥であることがより好ましい。

[0037] こうして得られるEVOHのけん化度の範囲は99mol%以上100mol%以下である必要がある。本発明の製造方法によれば、このような高けん化度のEVOHを効率よく製造することができる。前記けん化度は、99.3mol%以上が好ましく、99.5mol%以上がより好ましく、99.7mol%以上がさらに好ましい。

[0038] 前記EVOHのイエローインデックス(YI)は、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、13以下がさらに好ましく、9.5以下が特に好ましい。本発明の製造方法によれば、このような着色の少ないEVOHを効率よく製造することができる。

[0039] 本発明の方法により得られたEVOHはフィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形物に成形することができる。

実施例

[0040] 以下、実施例を用いてさらに具体的に説明する。

[0041] [評価方法]

(1) 工程(1)後のEVAc部分けん化物のけん化度

実施例及び比較例で得られた工程(1)後のEVAc部分けん化物溶液を

、ロータリーエバポレーターで濃縮した後、減圧下、40℃で10時間乾燥させて乾燥EVAc部分けん化物を得た。得られた乾燥EVAc部分けん化物20mgをCDCl₃6mLに溶解した後、下記の測定条件で¹H-NMRの測定を行い、3.1~4.1ppmに観測されるビニルアルコール単位のメチン水素（けん化された部位）の積分値と4.5~5.2ppmに観測される酢酸ビニル単位のメチン水素（未けん化部位）の積分値の比からけん化度を求めた。

（測定条件）

装置名：日本電子製 超電導核磁気共鳴装置 Lambda 500

観測周波数：500MHz

測定温度：25℃

積算回数：1024回

[0042] (2) EVOHのけん化度

実施例及び比較例において、製造を開始して3日後に得られた乾燥EVOHペレットを粉砕して、得られた粉末20mgを重ジメチルスルホキシド／重トリフルオロ酢酸の混合溶液（質量比：重ジメチルスルホキシド／重トリフルオロ酢酸=95：5）6mLに溶解した後、下記の測定条件で¹H-NMRの測定を行い、3.1~4.1ppmに観測されるビニルアルコール単位のメチン水素の積分値（けん化された部位）と1.9~2.0ppmに観測される酢酸ビニル単位のメチル基水素（未けん化部位）の積分値の比からけん化度を求めた。

（測定条件）

装置名：日本電子製 超電導核磁気共鳴装置 Lambda 500

観測周波数：500MHz

測定温度：80℃

積算回数：128回

[0043] (3) 工程 (II) における塔式反応器 (A) の塔底圧力

実施例及び比較例の工程 (II) で用いられる塔式反応器 (A) [棚段塔 (

けん化塔、総段数21段)] の塔底部 (1 段目下部) に設置された圧力計により塔底部の圧力を測定した。EVOHの製造開始から3日後における塔底部の圧力を表1に示す。

[0044] (4) 連続製造日数

実施例及び比較例において、EVOHの製造を連続的に実施した際に、上記評価方法(3)のとおり測定される塔底部の圧力が0.52MPaを超えた時点で製造を停止し、製造開始から製造停止までの日数を連続製造日数とした。

[0045] (5) 工程(II)の留出液

実施例及び比較例に記載されるEVOHの製造開始から3日後において、工程(II)において塔頂部より混合蒸気として排出(留出)したものが凝縮した留出液について、白濁の有無及び樹脂の有無を目視で確認し、下記基準で評価した。評価がDであるものは生産効率が悪いと判断した。

評価：基準

A：無色透明

B：僅かに白濁

C：著しく白濁

D：樹脂有り

(6) EVOHの黄色度評価

実施例及び比較例において、製造を開始して3日後に得られた乾燥EVOHペレットのYI(黄色度、イエローインデックス)をJIS-K-7103に準じて測定した。

[0046] [実施例1]

(工程I)

エチレン単位含有量が44mol%であり、酢酸ビニル単位含有量が56mol%であるEVAcをメタノールに溶解させた濃度57質量%のEVAcメタノール溶液と、濃度120g/Lの水酸化ナトリウムを含むメタノール溶液とを体積比95：5の割合でスタティックミキサーにて60℃で10

分間混合し、EVAc部分けん化物溶液を得た。得られたEVAc部分けん化物溶液について、上記評価方法（1）に記載の方法に従いけん化度を測定した。結果を表1に示す。

[0047]（工程II）

続いて、工程（I）で得られたEVAc部分けん化物メタノール溶液を塔式反応器（A）（棚段塔（けん化塔、総段数21段）、塔内径140mm、高さ4700mm）を用いてさらにけん化した。図1は、前記塔式反応器（A）の模式図である。塔内温度118℃である当該塔式反応器（A）のEVAc部分けん化物溶液供給口2から20段目の棚板に8kg/hの速度でEVAc部分けん化物メタノール溶液を連続的に供給した。溶媒蒸気吹込み口4から1段目下部に、塔式反応器（A）に供給されるEVAc部分けん化物100質量部に対して、75質量部となる量のメタノール蒸気を連続的に供給した。アルカリ触媒供給口3から14段目の棚板に、塔式反応器（A）に供給されるEVAc部分けん化物100質量部に対して、1質量部となる量の水酸化ナトリウムを含むメタノール溶液を連続的に供給した。また、副生する酢酸メチルやアルデヒドを過剰なメタノールとともに混合蒸気として塔頂部（溶媒蒸気排出口1）から留出させ、塔底部（EVOH溶液出口5）よりEVOHメタノール溶液を得た。上記評価方法（3）～（5）に記載の方法に従い、工程（II）における、塔底圧力、連続製造日数及び留出液の評価を行った。結果を表1に示す。

[0048]（EVOHペレットの製造）

工程（II）で得られたEVOHメタノール溶液に、工程（II）で塔式反応器（A）に供給した水酸化ナトリウムと等モル量の酢酸を加え、残存していた水酸化ナトリウムを中和した。次いで、共重合体濃度が40質量%となるまで溶液を濃縮した。この溶液を口径3.5mmのノズルから5℃に保持したメタノール-水混合溶媒（メタノール/水=10/90重量比）中に押し出してストランド状に凝固させ、カッターで切断することで含水EVOHペレットを得た。さらに、このペレットを大量の0.1g/Lの酢酸水溶液に

投入して洗浄し、残存していたメタノールと酢酸ナトリウムを除いた後60℃で5時間乾燥し、さらに110℃で10時間乾燥することにより、乾燥EVOHペレットを得た。得られた乾燥EVOHペレットについて、上記評価方法(2)及び(6)に記載の方法に従い、けん化度及び黄色度を測定した。結果を表1に示す。

[0049] (実施例2、5、比較例1～4)

工程(1)における水酸化ナトリウムの濃度を調整して、得られるEVAc部分けん化物のけん化度が表1に記載の通りとなるように変更した以外は、実施例1と同様の方法で乾燥EVOHペレットを作製し評価した。結果を表1に示す。

[0050] (実施例3、6、7)

表1に記載のエチレン単位含有量を有するEVAcを用い、工程(1)における水酸化ナトリウムの濃度を調整して得られるEVAc部分けん化物のけん化度が表1に記載の通りとなるように調整した以外は、実施例1と同様の方法で乾燥EVOHペレットを作製し評価した。結果を表1に示す。

[0051] (実施例4、10、11)

工程(II)で塔式反応器(A)に供給するメタノール蒸気の供給量を表1に記載の通りとなるように変更した以外は、実施例1と同様の方法でEVOHペレットを作製し評価した。結果を表1に示す。

[0052] (実施例8)

工程(1)及び工程(II)でメタノールの代わりにエタノールを溶媒として用いた以外は、実施例1と同様の方法でEVOHペレットを作製し評価した。結果を表1に示す。

[0053] (実施例9)

工程(1)において、用いるEVAcメタノール溶液の濃度を表1に記載の通りとなるように変更するとともに、得られるEVAc部分けん化物のけん化度が表1に記載の通りとなるように水酸化ナトリウムの濃度を調整した以外は、実施例1と同様の方法でEVOHペレットを作製し評価した。結果

を表 1 に示す。

[0054] (実施例 1 2、1 3)

工程 (1) における混合方法を、表 1 に記載の通りに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で乾燥 EVOH ペレットを作製し評価した。結果を表 1 に示す。

[0055]

[表1]

	工程(I)						工程(II)			評価			
	Iflon単位 含有量	EVAC溶液		けん化度	混合方法	溶媒蒸気		塔底 圧力 MPa	連続製造 日数	留出液	EVOH		
		溶媒	濃度			溶媒	供給量 ^{※1}				けん化度	YI	
		-	質量%			-	質量部				mol%	mol%	
実施例1	44	メタノール	57	14	スタティックミキサー	メタノール	75	0.37	60	A	99.9	9	
実施例2	44	メタノール	57	45	スタティックミキサー	メタノール	75	0.36	63	A	99.9	8	
実施例3	24	メタノール	57	14	スタティックミキサー	メタノール	75	0.38	57	A	99.9	9	
実施例4	44	メタノール	57	14	スタティックミキサー	メタノール	187	0.38	57	A	99.9	9	
実施例5	44	メタノール	57	55	スタティックミキサー	メタノール	75	0.37	60	C	99.9	8	
実施例6	9	メタノール	57	14	スタティックミキサー	メタノール	75	0.45	36	A	99.9	9	
実施例7	68	メタノール	57	14	スタティックミキサー	メタノール	75	0.37	60	A	99.2	9	
実施例8	44	エタノール	57	14	スタティックミキサー	エタノール	75	0.37	60	A	99.4	9	
実施例9	44	メタノール	65	14	スタティックミキサー	メタノール	75	0.43	42	A	99.9	9	
実施例10	44	メタノール	57	14	スタティックミキサー	メタノール	38	0.41	48	A	99.9	9	
実施例11	44	メタノール	57	14	スタティックミキサー	メタノール	223	0.37	60	B	99.9	9	
実施例12	44	メタノール	57	14	メカニカルスターラー	メタノール	75	0.37	60	A	99.9	14	
実施例13	44	メタノール	57	14	塔式反応器 (攪拌なし)	メタノール	75	0.37	60	A	99.9	17	
比較例1	44	メタノール	57	1.2	スタティックミキサー	メタノール	75	0.48	27	A	99.9	10	
比較例2	44	メタノール	57	95	スタティックミキサー	メタノール	75	0.37	60	D	99.9	8	
比較例3	44	メタノール	57	8	スタティックミキサー	メタノール	75	0.47	30	A	99.9	10	
比較例4	44	メタノール	57	70	スタティックミキサー	メタノール	75	0.37	60	D	99.9	8	

※1 塔式反応器に供給される、EVAc100質量部に対する、溶媒蒸気の供給量

符号の説明

- [0056]
- 1 溶媒蒸気排出口
 - 2 E V A c 部分けん化物溶液供給口
 - 3 アルカリ触媒供給口
 - 4 溶媒蒸気吹込み口
 - 5 E V O H 溶液出口

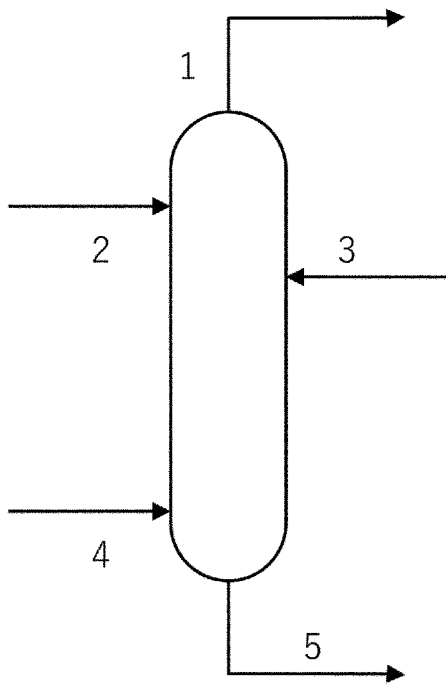
請求の範囲

- [請求項1] エチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液中のエチレン-酢酸ビニル共重合体をアルカリ触媒を用いてけん化して、けん化度10mol%以上60mol%未満であるエチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物の溶液を得る工程（I）及び
- 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物の溶液を塔式反応器（A）の塔上部に供給し、
- 溶媒蒸気を塔下部に供給して、塔上部から排出するとともに、
- アルカリ触媒を、塔式反応器（A）の、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物の溶液を供給する位置より下部に供給して、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物をさらにけん化した後、得られたけん化度99mol%以上100mol%以下であるエチレン-ビニルアルコール共重合体の溶液を塔底部から取り出す工程（II）を有する、エチレン-ビニルアルコール共重合体の製造方法。
- [請求項2] 工程（I）で得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物のけん化度が10mol%以上50mol%未満である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 工程（I）で用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体のエチレン単位含有量が10mol%以上60mol%未満である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 工程（I）で用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液の溶媒及び工程（II）で用いられる溶媒蒸気がアルコールである、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記アルコールがメタノールである、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 工程（I）で用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液の濃度が60質量%以下である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項7] 工程（II）における、塔式反応器（A）に供給される溶媒蒸気の量が、塔式反応器（A）に供給されるエチレン-酢酸ビニル共重合体部

分けん化物100質量部に対して、50質量部以上500質量部未満である、請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項8] 工程(1)において、エチレン-酢酸ビニル共重合体の溶液とアルカリ触媒とを非塔式の混合器にて混合することで、けん化度10mol%以上60mol%未満であるエチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物の溶液を得る、請求項1又は2に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 210/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 8/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 218/08</i> (2006.01)i FI: C08F210/02; C08F8/12; C08F216/06; C08F218/08		
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) C08F210/02; C08F8/12; C08F216/06; C08F218/08		
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.
X	JP 2009-242645 A (KURARAY CO., LTD.) 22 October 2009 (2009-10-22) claims, paragraphs [0008]-[0011], [0017]-[0020], [0031], examples	1-8
Y		1-8
Y	CN 110316690 A (HKC CO., LTD.) 11 October 2019 (2019-10-11) claims, paragraphs [0002]-[0005], [0052]-[0055], examples	1-8
A	JP 2010-077352 A (KURARAY CO., LTD.) 08 April 2010 (2010-04-08) claims, paragraphs [0008]-[0011], [0016], [0017], [0037], examples	1-8
A	JP 49-027591 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12 March 1974 (1974-03-12) claims, p. 1, lower right column, line 12 to p. 2, upper left column, line 13, p. 3, lower left column, line 4 to lower right column, line 18, p. 4, lower left column, lines 7-15, examples	1-8
A	WO 2023/068242 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 27 April 2023 (2023-04-27) entire text	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 20 June 2024		Date of mailing of the international search report 02 July 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/JP2024/016633

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-242645 A	22 October 2009	(Family: none)	
CN 110316690 A	11 October 2019	(Family: none)	
JP 2010-077352 A	08 April 2010	(Family: none)	
JP 49-027591 A	12 March 1974	(Family: none)	
WO 2023/068242 A1	27 April 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 210/02(2006.01)i; C08F 8/12(2006.01)i; C08F 216/06(2006.01)i; C08F 218/08(2006.01)i FI: C08F210/02; C08F8/12; C08F216/06; C08F218/08		
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）） C08F210/02; C08F8/12; C08F216/06; C08F218/08		
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
X	JP 2009-242645 A (株式会社クラレ) 22.10.2009 (2009 - 10 - 22) 特許請求の範囲, 段落[0008]-[0011], [0017]-[0020], [0031], 実施例	1-8
Y		1-8
Y	CN 110316690 A (HKC CO., LTD.) 11.10.2019 (2019 - 10 - 11) 特許請求の範囲, 段落[0002]-[0005], [0052]-[0055], 実施例	1-8
A	JP 2010-077352 A (株式会社クラレ) 08.04.2010 (2010 - 04 - 08) 特許請求の範囲, 段落[0008]-[0011], [0016]-[0017], [0037], 実施例	1-8
A	JP 49-027591 A (日本合成化学工業株式会社) 12.03.1974 (1974 - 03 - 12) 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第12行-第2頁左上欄第13行, 第3頁左下欄第4行- 右下欄第18行, 第4頁左下欄第7-15行, 実施例	1-8
A	WO 2023/068242 A1 (三菱ケミカル株式会社) 27.04.2023 (2023 - 04 - 27) 全文	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “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 20.06.2024	国際調査報告の発送日 02.07.2024	
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） 仁科 努 4J 4079 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/016633

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2009-242645 A	22.10.2009	(ファミリーなし)	
CN 110316690 A	11.10.2019	(ファミリーなし)	
JP 2010-077352 A	08.04.2010	(ファミリーなし)	
JP 49-027591 A	12.03.1974	(ファミリーなし)	
WO 2023/068242 A1	27.04.2023	(ファミリーなし)	