

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010357 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/22 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
B29C 47/60 (2006.01) *B29K 29/00* (2006.01)
B29C 47/92 (2006.01) *B29K 77/00* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069941
- (22) 国際出願日: 2016年7月5日(05.07.2016)
- (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 2015-142060 2015年7月16日(16.07.2015) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋5丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 峻 (SATO, Shun); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (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, 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: METHOD FOR PREPARING FILM MADE OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法

(57) Abstract: The present invention is capable of suppressing the formation of gel particles in the preparation of a film made of a thermoplastic resin composition containing an ethylene-vinyl alcohol copolymer and a polyamide. Using a twin-screw extruder having an inflation die or T-die connected to a discharge port, the duration of time from when the ethylene-vinyl alcohol copolymer and the polyamide are introduced into a cylinder of the twin-screw extruder to when a kneaded product is discharged from the inflation die or T-die is set to 1.5-6.5 minutes.

(57) 要約: エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを製造するに際し、ゲル粒の発生を抑制する。吐出口にインフレーションダイまたはTダイが接続された二軸混練押出機を用い、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドが二軸混練押出機のシリンダ内に導入されてから混練物がインフレーションダイまたはTダイから吐出されるまでの時間を1.5～6.5分にする。



WO 2017/010357 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法に関する。より詳しくは、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム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およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムまたはエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミドおよびエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを製造しようとする、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドは反応するため、高温で長時間混練するとゲル化してゲル粒が発生し、それがフィルム欠点になるという問題がある。

この問題を解決するために、特開 2 0 1 2 - 7 2 3 0 6 号公報は、まずポリアミドとエラストマーを溶融混練し、後からエチレンービニルアルコール共重合体を添加してさらに溶融混練する方法を開示している。この方法は、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドとが同時に溶融混練される時間を短くすることにより、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの反応によるゲル粒の発生を抑制するものである。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 2 - 7 2 3 0 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特開 2 0 1 2 - 7 2 3 0 6 号公報には、より具体的な実施形態として、2つの供給口を有する二軸混練機を用い、二軸混練機の上流側の供給口にポリアミドのペレットとゴムコンパウンドのペレットを供給し、二軸混練機の下

流側の供給口にエチレンービニルアルコール共重合体のペレットを供給し、溶融混練して、熱可塑性樹脂組成物のペレットを調製し、それをインフレーション成形装置に供給して、フィルムを作製した例が記載されている。そのインフレーション成形装置は、単軸押出機の吐出口にインフレーションダイを取り付けたものであった。

この方法によると、二軸混練により組成物を調製した後に、フィルム製膜の際に単軸押出機で再び熱履歴がかかるため、ゲル粒の発生機会が増大する。また、単軸押出機は二軸混練機に比べ、セルフクリーニング性が乏しく、滞留によるゲル粒が発生しやすい。

本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム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とポリアミドの反応によるゲル粒の発生をさらに抑制することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム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とポリアミドにかかる熱履歴を減らして反応を抑えるとともに、滞留しやすい工程を取り除くことにより、ゲル粒の発生をさらに抑制することができることを見だし、本発明を完成した。

[0006] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法であって、該方法は、吐出口にインフレーションダイまたはＴダイが接続された二軸混練押出機を用いて、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを二軸混練押出機のシリンダー内に投入し、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを溶融混練し、混練物をインフレーションダイまたはＴダイから吐出する工程を含み、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドが二軸混練押出機のシリンダー内に投入されてから混練物がインフレーションダイまたはＴダイから吐出されるまでの時間が１．５～６．５分であるこ

とを特徴とする。

[0007] 本発明は、次の態様を含む。

[1] エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法であって、該方法は、吐出口にインフレーションダイまたはＴダイが接続された二軸混練押出機を用いて、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを二軸混練押出機のシリンダー内に投入し、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを熔融混練し、混練物をインフレーションダイまたはＴダイから吐出する工程を含み、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドが二軸混練押出機のシリンダー内に投入されてから混練物がインフレーションダイまたはＴダイから吐出されるまでの時間が１．５～６．５分であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。

[2] 熱可塑性樹脂組成物が、さらに、エラストマーを、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの合計量１００質量部に対して、２０質量部以上含むことを特徴とする[1]に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。

[3] エラストマーが酸変性ポリオレフィンエラストマーであることを特徴とする[2]に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。

[4] 二軸混練押出機のスクリー有効長 L とスクリー径 D の比 L/D が１５以上７０未満であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。

[5] スクリー有効長 L が４００mm以上５０００mm未満であり、熔融混練時のスクリー回転数が５０rpm以上３００rpm未満であることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。

[6] 二軸混練押出機のスクリーが少なくとも２箇所以上の混練ゾーンを有し、混練ゾーンの押出方向長さの総和が、スクリー有効長の１５～４０％であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。

脂組成物からなるフィルムの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法によれば、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの反応によるゲル粒の発生を抑制することができ、欠点の少ないフィルムを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法であって、該方法は、吐出口にインフレーションダイまたはＴダイが接続された二軸混練押出機を用いて、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを二軸混練押出機のシリンダー内に投入し、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを溶融混練し、混練物をインフレーションダイまたはＴダイから吐出する工程を含み、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドが二軸混練押出機のシリンダー内に投入されてから混練物がインフレーションダイまたはＴダイから吐出されるまでの時間が１．５分以上６．５分以下であることを特徴とする。

[0010] 本発明において用いる二軸混練押出機は、シリンダーと、シリンダーの中に設置された２つのスクリーと、原料の投入口と、混練物の吐出口とを備え、流通式で熱可塑性樹脂組成物を溶融混練することができるものであれば、特に限定されないが、たとえば、株式会社日本製鋼所製の型式ＴＥＸシリーズ、東芝機械株式会社製の型式ＴＥＭシリーズなどを用いることができる。

[0011] 二軸混練押出機は、スクリー有効長 L とスクリー径 D の比 L/D が、好ましくは１．５以上７．０未満であり、より好ましくは２．０以上６．０未満であり、さらに好ましくは３．０以上５．０未満である。 L/D が低すぎるとスクリーデザインの自由度が低下するため、十分な混練ゾーンを取ることができず、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドを均一に分散させるのが困難になる。また、 L/D が高すぎる場合には、技術的な問題はないと

予想されるが、二軸混練機が高価になり、汎用性およびコスト面で好ましくない。

[0012] スクリュー有効長 L は、好ましくは、400mm以上5000mm未満であり、より好ましくは800mm以上4000mm未満であり、さらに好ましくは1000mm以上3500mm未満である。

溶融混練時のスクリュー回転数は、好ましくは50rpm以上300rpm未満であり、より好ましくは60rpm以上250rpm未満であり、さらに好ましくは70rpm以上200rpm未満である。

スクリュー有効長 L が短すぎたり、スクリュー回転数が高すぎると、十分な滞留時間を得ることができず、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドが均一に混ざり合わない。スクリュー有効長が長すぎたり、スクリュー回転数が低すぎると、滞留時間が長くなり、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの過剰反応によるゲル粒が発生しやすくなる。

[0013] 二軸混練押出機のスクリューが少なくとも2箇所以上の混練ゾーンを有することが好ましい。2箇所以上の混練ゾーンを有することにより、局所的な混練による過剰な発熱を抑制できるという利点がある。さらに、混練ゾーンの押出方向長さの総和は、好ましくはスクリュー有効長の15～40%であり、より好ましくはスクリュー有効長の18～35%であり、さらに好ましくはスクリュー有効長の20～30%である。混練ゾーンの押出方向長さの総和が短すぎるとエチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドが均一に混ざり合わず不良分散粒が出やすくなり、長すぎるとせん断による発熱が大きくなり、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドが過剰に反応しやすくなり、ゲル粒が発生しやすくなる。

[0014] 本発明において用いる二軸混練押出機は、その吐出口にインフレーションダイまたはTダイが接続される。

[0015] インフレーションダイは、いわゆるインフレーション成形に用いられる押出ダイであれば、特に限定されず、一般的なものを使用することができ、ダイの口径、リップギャップ等は、製造するフィルムに応じて、適宜選択する

ことができる。ここで、インフレーション成形とは、環状の押出ダイから筒状に熔融樹脂を押し出し、筒状の熔融樹脂がまだ熔融状態にある間に、筒状の熔融樹脂に軽い内圧を加えて膨張させ、次いで冷却し、案内ロールによって平らにつぶして、そのまま巻き取ることにより、樹脂フィルムを製造する成形方法である。インフレーションダイの口径、リップギャップ等は、製造するフィルムに応じて、適宜選択することができる。

[0016] Tダイは、フィルムを押し出すための平行スリット（スロット）をもったダイであれば、特に限定されず、一般的なものを使用することができ、Tダイのスリットの長さおよび幅は、製造するフィルムに応じて、適宜選択することができる。

[0017] インフレーションダイまたはTダイは、二軸混練押出機の吐出口に直接接続されることが好ましい。エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドが熱履歴を受ける時間をできるだけ短くすることが好ましいので、二軸混練押出機の吐出口からインフレーションダイまたはTダイの吐出口までの距離はできるだけ短くなるように二軸混練押出機とインフレーションダイまたはTダイとを接続することが好ましい。

[0018] 本発明の方法は、吐出口にインフレーションダイまたはTダイが接続された二軸混練押出機を用いて、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを二軸混練押出機のシリンダー内に投入し、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを熔融混練し、混練物をインフレーションダイまたはTダイから吐出する工程を含む。

この工程は、吐出口にインフレーションダイまたはTダイが接続された二軸混練押出機を用いて、流通式で行われる。

[0019] エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドが二軸混練押出機のシリンダー内に投入されてから混練物がインフレーションダイまたはTダイから吐出されるまでの時間（以下「滞留時間」ともいう。）は、1.5～6.5分であり、好ましくは2.0～6.0分であり、より好ましくは2.5～5.0分である。滞留時間が短すぎるとエチレンービニルアルコール共

重合体とポリアミドが均一に混ざり合わず不良分散粒が出やすくなり、滞留時間が長すぎるとゲル粒が発生しやすくなる。

ここでいう滞留時間は、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの両方が二軸混練押出機のシリンダー内に投入されてからの時間をいう。すなわち、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドが同時に二軸混練押出機のシリンダー内に投入される場合は、その投入のときから混練物がインフレーションダイまたはＴダイから吐出されるまでの時間であるが、二軸混練押出機が原料の投入口を２つ以上有し、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドを別々の投入口に投入される場合において、エチレンービニルアルコール共重合体が先に（上流側の投入口に）投入され、ポリアミドが後で（下流側の投入口に）投入されるときは、ポリアミドがシリンダー内に投入されてから混練物がインフレーションダイまたはＴダイから吐出されるまでの時間であり、ポリアミドが先に（上流側の投入口に）投入され、エチレンービニルアルコール共重合体が後で（下流側の投入口に）投入されるときは、エチレンービニルアルコール共重合体がシリンダー内に投入されてから混練物がインフレーションダイまたはＴダイから吐出されるまでの時間である。

[0020] 二軸混練押出機のシリンダー内の温度（以下「混練温度」ともいう。）は、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを熔融混練できる温度であれば、特に限定されないが、好ましくは１６０～２６０℃であり、より好ましくは１７０～２５０℃であり、さらに好ましくは１８０～２４０℃である。混練温度が低すぎると未熔融樹脂による不良分散が発生し、混練温度が高すぎるとエチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドが過剰に反応しやすくなり、ゲル粒が発生しやすくなる。

[0021] 本発明において使用するエチレンービニルアルコール共重合体（以下「ＥＶＯＨ」ともいう。）は、エチレン単位（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）とビニルアルコール単位（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ）とからなる共重合体であるが、エチレン単位およびビニルアルコール単位に加えて、本発明の効果を阻害しない範囲

で、他の構成単位を含有していてもよい。本発明において使用するエチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン単位の含量すなわちエチレン組成比が好ましくは32～48モル%、より好ましくは38～48モル%のものを使用する。エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン組成比が少なすぎるとエチレンービニルアルコール共重合体の柔軟性が減り、耐久性が落ちる。逆にエチレン組成比が多すぎるとガスバリア性が低下する。エチレンービニルアルコール共重合体はエチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物であるが、そのケン化度は、好ましくは90%以上、より好ましくは98%以上である。エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度が小さすぎるとガスバリア性が低下し、また熱安定性も低下する。エチレンービニルアルコール共重合体は、市販されており、たとえば、株式会社クラレから「エバール」（登録商標）の商品名で、日本合成化学工業株式会社から「ソアノール」（登録商標）の商品名で入手することができる。エチレン組成比32～48モル%でケン化度90%以上であるエチレンービニルアルコール共重合体としては、株式会社クラレ製「エバール」（登録商標）H171B（エチレン組成比38モル%、ケン化度99%以上）、E171B（エチレン組成比44モル%、ケン化度99%以上）、日本合成化学工業株式会社製「ソアノール」（登録商標）H4815B（エチレン組成比48モル%、ケン化度99%以上）、A4412B（エチレン組成比42モル%、ケン化度99%以上）、DC3212B（エチレン組成比32モル%、ケン化度99%以上）などがある。

[0022] 本発明において使用するポリアミドとしては、限定するものではないが、好ましくは、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6／66共重合体、ナイロン6／12共重合体、ナイロンMXD6およびナイロン6／66／12、ナイロン4／6、ナイロン9T、ナイロン6T、ナイロン6／10からなる群から選ばれた少なくとも一種である。なかでも、ナイロン6、ナイロン6／66共重合体およびナイロン6／12共重合体が耐久性とガスバリア性の両立という点で好ましい。

[0023] エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの配合比率は、特に限定されないが、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの合計質量に対するエチレンービニルアルコール共重合体の割合は、好ましくは95～30質量%であり、より好ましくは90～40質量%であり、さらに好ましくは80～50質量%である。エチレンービニルアルコール共重合体の割合が低すぎると十分なガスバリア性が得られず、エチレンービニルアルコール共重合体の割合が高すぎると柔軟性および耐久性が乏しくなる。

[0024] 熱可塑性樹脂組成物は、さらに、エラストマーを含むことができる。エラストマーを含めると、柔軟性および耐久性が向上するという利点がある。

エラストマーとしては、ジエン系ゴムおよびその水添物（たとえば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）など）、オレフィン系ゴム（たとえば、エチレンプロピレングム（EPDM、EPM）、ブチルゴム（IIR）など）、アクリルゴム（ACM）、含ハロゲンゴム（たとえば、Br-IIR、Cl-IIR、ハロゲン化イソオレフィンーパラアルキルスチレン共重合体など）、シリコーンゴム（たとえば、メチルビニルシリコーンゴム、ジメチルシリコーンゴムなど）、含イオウゴム（たとえば、ポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（たとえば、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム）、熱可塑性エラストマー（たとえば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、酸変性オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）などを挙げることができる。

なかでも、好ましいエラストマーは、酸変性ポリオレフィンエラストマー、酸無水物基もしくはエポキシ基を有する変性ゴム、ハロゲン化イソオレフィンーパラアルキルスチレン共重合体（たとえば臭素化イソブチレンーp-メチルスチレン共重合体）である。

酸変性ポリオレフィンエラストマーとしては、無水マレイン酸変性エチレンー α -オレフィン共重合エラストマーが挙げられ、より具体的には、無水

マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合エラストマー、無水マレイン酸変性エチレンーブテン共重合エラストマーなどが挙げられる。

[0025] 熱可塑性樹脂組成物がエラストマーを含む場合は、エラストマーの配合量は、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの合計量100質量部に対して、好ましくは20質量部以上であり、より好ましくは50～220質量部であり、さらに好ましくは80～200質量部である。エラストマーの配合量が少なすぎると柔軟性および耐久性を向上させる効果が十分でなく、エラストマーの配合量が多すぎると溶融時の流動性が低下し、フィルム製膜が困難になる。

[0026] 熱可塑性樹脂組成物がエラストマーを含む場合は、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドがマトリックス相を構成し、エラストマーが分散相を構成して、海島構造を形成してもよいが、そのような海島構造を形成していることが好ましい。

[0027] 本発明において使用する熱可塑性樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミド以外の樹脂、エラストマー、各種添加剤を、本発明の効果を阻害しない範囲で含んでもよい。添加剤としては、可塑剤、加工助剤（金属石鹼など）、架橋剤、架橋促進助剤、架橋促進剤、補強剤（フィラー）、スコーチ防止剤、老化防止剤、素練促進剤、有機改質剤、軟化剤、粘着付与剤などを挙げることができる。

[0028] 本発明の方法によって製造される熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムは、ガスバリア性および耐久性に優れるため、空気入りタイヤのインナーライナーとして好適に使用することができる。

実施例

[0029] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0030] 以下の実施例および比較例において使用した原料は次のとおりである。

[0031] エチレンービニルアルコール共重合体として、次の3種類を用いた。
ソアノール（登録商標）D2908（日本合成化学工業株式会社製）

ソアノール（登録商標）E 3 8 0 8（日本合成化学工業株式会社製）

ソアノール（登録商標）H 4 8 1 5 B（日本合成化学工業株式会社製）

[0032] ポリアミドとして、次の３種類を用いた。

ナイロン 6 / 1 2 : 宇部興産株式会社製「UBE ナイロン」7 0 2 4 B

ナイロン 6 : 宇部興産株式会社製「UBE ナイロン」1 0 1 3 B

ナイロン 6 / 6 6 : 宇部興産株式会社製「UBE ナイロン」5 0 3 3 B

[0033] 酸変性ポリオレフィンエラストマーとして、次の３種類を用いた。

タフマー（登録商標）MH 7 0 2 0（三井化学株式会社製無水マレイン酸変性エチレンーブテン共重合エラストマー）

タフマー（登録商標）MH 7 0 1 0（三井化学株式会社製無水マレイン酸変性エチレンーブテン共重合エラストマー）

タフマー（登録商標）MP 0 6 2 0（三井化学株式会社製無水マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合エラストマー）

[0034] エポキシ基を有する変性ゴムとして、ボンドファースト（登録商標）2 E（住友化学株式会社製エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体）を用いた。

[0035] ハロゲン化イソオレフィンーパラアルキルスチレン共重合体として、E x x p r o（登録商標）MD X 8 9 - 4（エクソンモービル・ケミカル社製臭素化イソブチレンーp - メチルスチレン共重合体）を用いた。

[0036] 架橋剤として、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（四国化成工業株式会社製「セイク」A）を用いた。

[0037] 加工助剤として、金属石鹼（堺化学工業株式会社製ステアリン酸マグネシウム S M - P G）を用いた。

[0038] 比較例 1

エチレンービニルアルコール共重合体（日本合成化学工業株式会社製ソアノール（登録商標）D 2 9 0 8）およびナイロン 6（宇部興産株式会社製「UBE ナイロン」1 0 1 3 B）を、表 1 の配合 1 の配合比で、二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製，型式 T E X 4 4，L / D = 4 9，スクリー有

効長 $L = 2160\text{ mm}$ 、スクリー回転数 120 rpm)のシリンダ内に投入し、温度 230°C で熔融混練し、熔融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押し出した。得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物をインフレーションダイ付の 40 mm ϕ 単軸押出機（株式会社プラ技研製、ダイ温度 230°C ）に投入し、平均厚み 0.1 mm のフィルムに成形した。ただし、エチレンービニルアルコール共重合体およびナイロン6が二軸混練押出機に投入されてから熔融混練物が二軸混練押出機から吐出されるまでの時間と、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物が単軸押出機に投入されてからインフレーションダイから吐出されるまでの時間との合計（以下「滞留時間」という。）は 7.5 分であった。作製したフィルムについてゲル粒を観察した。ゲル粒の観察方法は後述する。観察した結果を表2に示す。

[0039] 比較例2

原料を、表1の配合2の配合比で、二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製、型式TEX44、 $L/D = 49$ 、スクリー有効長 $L = 2160\text{ mm}$ 、スクリー回転数 120 rpm ）のシリンダ内に投入し、温度 230°C で熔融混練し、熔融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押し出した。得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。次いで、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を 550 mm 幅Tダイ付の 40 mm ϕ 単軸押出機（株式会社プラ技研製、ダイ温度 230°C ）に導入し、平均厚み 0.1 mm のフィルムに成形した。ただし、滞留時間は 7.0 分であった。作製したフィルムについてゲル粒を観察した。観察した結果を表2に示す。

[0040] 比較例3

二軸混練押出機のスクリー回転数を 150 rpm にすることで、滞留時間を 6.0 分に変更した以外は、比較例2と同様に実施した。

[0041] 実施例1

エチレンービニルアルコール共重合体（日本合成化学工業株式会社製ソアノール（登録商標）D2908）45質量部およびナイロン6（宇部興産株式会社製「UBEナイロン」1013B）55質量部を、100mm口径インフレーションダイ（株式会社プラコー製）を接続した二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製，型式TEX44， $L/D=49$ ，スクリュー有効長 $L=2160\text{ mm}$ ，スクリュー回転数 120 rpm ，温度 230°C ）のシリンダ内に投入し、二軸混練押出機にて混練した組成物をそのままインフレーションダイに導入して平均厚み 0.1 mm の円筒状フィルムを作製した。ただし、エチレンービニルアルコール共重合体およびナイロン6が二軸混練押出機に投入されてからインフレーションダイから吐出されるまでの時間（以下「滞留時間」という。）は5分であった。作製したフィルムについてゲル粒を観察した。観察結果を表2に示す。ゲル粒の観察方法は後述する。

[0042] 実施例2

原料を表1の配合3のものに変更した以外は実施例1と同様に実施した。

[0043] 実施例3

二軸混練押出機を株式会社日本製鋼所製，型式TEX30（ $L/D=49$ ，スクリュー有効長 $L=1470\text{ mm}$ ，スクリュー回転数 180 rpm ，温度 230°C ）に変更し、実施例2と同様に実施した。このときの滞留時間は、3.5分であった。

[0044] 実施例4

原料を、表1の配合3の配合比で、550mm幅Tダイ（株式会社プラ技研製）を接続した二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製，型式TEX44， $L/D=49$ ，スクリュー有効長 $L=2160\text{ mm}$ ，スクリュー回転数 80 rpm ，温度 230°C ）のシリンダ内に投入し、二軸混練押出機にて混練した組成物をそのままTダイに導入して平均厚み 0.1 mm のシート状フィルムを作製した。ただし、原料が二軸混練押出機に投入されてからTダイから吐出されるまでの時間（以下「滞留時間」という。）は6.5分であった。作製したフィルムについてゲル粒を観察した。観察結果を表2に示す。

[0045] 比較例 4

二軸混練押出機のスクリー回転数を 40 rpm にすることで、滞留時間を 7.0 分に変更した以外は、実施例 4 と同様に実施した。

[0046] 実施例 5

原料を表 1 に示す配合 2 のものに変更し、二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製， $L/D = 32$ ，スクリー有効長 $L = 960$ mm，スクリー回転数 140 rpm，温度 230℃）を用いて、滞留時間を 4.0 分に変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0047] 実施例 6

原料を、表 1 に示す配合 2 の配合比で、550 mm 幅 T ダイ（株式会社プラ技研製）を接続した二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製， $L/D = 60$ ，スクリー有効長 $L = 3480$ mm，スクリー回転数 190 rpm，温度 230℃）のシリンダ内に投入し、二軸混練押出機にて混練した組成物をそのまま T ダイに導入して平均厚み 0.1 mm のシート状フィルムを作製した。ただし、滞留時間は 4.5 分であった。作製したフィルムについてゲル粒を観察した。観察結果を表 2 に示す。

[0048] 実施例 7

原料を表 1 の配合 4 のものに変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。

[0049] 実施例 8

原料を表 1 の配合 5 のものに変更し、スクリー回転数を 150 rpm に変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。このとき、滞留時間は 4.0 分であった。

[0050] [ゲル粒の観察方法]

フィルムを目視にて観察し、50 cm × 50 cm の正方形のフィルム片の中に、大きさ（最も長くとれる長さ）が 0.5 mm 以上のゲル粒が、
2 個以内のものを◎、
3～5 個のものを○、
6 個以上のものを△、

10個以上のものを×、

と判定し、◎、○のものについてはフィルム成形性（加工性）は良好と扱い

、△、×のものについてはフィルム成形性（加工性）は不良とした。なお、

大きさが0.5mm未満の粒については、粒として扱わずカウントしない。

[0051] [表1]

表 1

	配合1	配合2	配合3	配合4	配合5
EV0H	45	60	70	70	60
ソアノール® D2908	質量部				
ソアノール® E3808	質量部				
ソアノール® H4815B	質量部		70	70	
ポリアミド					
UBEナイロン 7024B (ナイロン6/12)	質量部	20			
UBEナイロン 1013B (ナイロン6)	質量部	20	15	30	20
UBEナイロン 5033B (ナイロン6/66)	質量部		15		20
エラストマー					
タフマー® MH7020	質量部	50			
タフマー® MH7010	質量部		35		100
タフマー® MP0620	質量部		35		
ボンドファースト® 2E	質量部			100	
Exxpro® MDX89-4	質量部				50
架橋剤					
セイクA		1	1	2	3
加工助剤（金属石鹼）		3	3	3	3
計	100	154	174	205	256

[0052]

[表2]

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
配合1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
配合2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
配合3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
配合4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
配合5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
二軸混練押出機	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
単軸押出機	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
インフレーションダイ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Tダイ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
二軸混練押出機のL/D	49	49	49	49	49	49	49	49	32	60	49	49
スクリュウ有効長L(mm)	2160	2160	2160	2160	2160	1470	2160	2160	960	3480	2160	2160
スクリュウ回転数(rpm)	120	120	150	120	120	180	80	40	140	190	120	150
滞留時間(分)	7.5	7.0	6.0	5.0	5.0	3.5	6.5	7.0	4.0	4.5	5.0	4.0
フィルム中のゲル粒	x	x	△	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の方法によって製造される熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムは

、たとえば、空気入りタイヤのインナーライナーとして好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法であって、該方法は、吐出口にインフレーションダイまたはTダイが接続された二軸混練押出機を用いて、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを二軸混練押出機のシリンダー内に投入し、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドを熔融混練し、混練物をインフレーションダイまたはTダイから吐出する工程を含み、エチレンービニルアルコール共重合体およびポリアミドが二軸混練押出機のシリンダー内に投入されてから混練物がインフレーションダイまたはTダイから吐出されるまでの時間が1.5～6.5分であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。
- [請求項2] 熱可塑性樹脂組成物が、さらに、エラストマーを、エチレンービニルアルコール共重合体とポリアミドの合計量100質量部に対して、20質量部以上含むことを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。
- [請求項3] エラストマーが酸変性ポリオレフィンエラストマーであることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。
- [請求項4] 二軸混練押出機のスクリュー有効長Lとスクリュー径Dの比 L/D が15以上70未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。
- [請求項5] スクリュー有効長Lが400mm以上5000mm未満であり、熔融混練時のスクリュー回転数が50rpm以上300rpm未満であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。
- [請求項6] 二軸混練押出機のスクリューが少なくとも2箇所以上の混練ゾーンを有し、混練ゾーンの押出方向長さの総和がスクリュー有効長の15

～40％であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/22(2006.01)i, B29C47/60(2006.01)i, B29C47/92(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, B29K29/00(2006.01)n, B29K77/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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)

C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C47/00-47/96, B29B7/00-11/14, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B29K29/00, B29K77/00, B29L7/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2013-199537 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; paragraphs [0002], [0013] to [0015], [0018] to [0019], [0021], [0028] & WO 2013/140664 A1 & US 2015/0045511 A1 claims; paragraphs [0002], [0019] to [0021], [0024] to [0032], [0034], [0047] & EP 2829575 A1 & CN 104204096 A	1-5 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

"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 September 2016 (20.09.16)

Date of mailing of the international search report
27 September 2016 (27.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069941

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/012394 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), claims; paragraphs [0008], [0011] to [0012], [0025] to [0027] & JP 2015-25043 A & US 2016/0160019 A1 claims; paragraphs [0012], [0015] to [0016], [0029] to [0037] & EP 3026081 A1 & CN 105408413 A	1-6 1-6
X Y	JP 2012-072306 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraphs [0004], [0008] to [0011], [0015] to [0018], [0025], [0037], [0048] & WO 2012/042975 A1 & US 2012/0214943 A1 claims; paragraphs [0005], [0021] to [0024], [0028] to [0031], [0038], [0048], [0068] & EP 2623544 A1 & CN 102575020 A	1-5 1-6
Y	JP 2012-224844 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraphs [0010], [0051] to [0052] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/22(2006.01)i, B29C47/60(2006.01)i, B29C47/92(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, B29K29/00(2006.01)n, B29K77/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C47/00-47/96, B29B7/00-11/14, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B29K29/00, B29K77/00, B29L7/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 Y	JP 2013-199537 A (横浜ゴム株式会社) 2013.10.03, 特許請求の範囲, [0002], [0013]-[0015], [0018]-[0019], [0021], [0028] & WO 2013/140664 A1 & US 2015/0045511 A1, 特許請求の範囲, [0002], [0019]-[0021], [0024]-[0032], [0034], [0047] & EP 2829575 A1 & CN 104204096 A	1 - 5 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 0 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 9 . 2 0 1 6

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

富永 久子

4 F

9 6 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

C (続き) . 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 Y	WO 2015/012394 A1 (横浜ゴム株式会社) 2015. 01. 29, 特許請求の範囲, [0008], [0011]-[0012], [0025]-[0027] & JP 2015-25043 A & US 2016/0160019 A1, 特許請求の範囲, [0012], [0015]-[0016], [0029]-[0037] & EP 3026081 A1 & CN 105408413 A	1 - 6 1 - 6
X Y	JP 2012-072306 A (横浜ゴム株式会社) 2012. 04. 12, 特許請求の範囲, [0004], [0008]-[0011], [0015]-[0018], [0025], [0037], [0048] & WO 2012/042975 A1 & US 2012/0214943 A1, 特許請求の範囲, [0005], [0021]-[0024], [0028]-[0031], [0038], [0048], [0068] & EP 2623544 A1 & CN 102575020 A	1 - 5 1 - 6
Y	JP 2012-224844 A (日本合成化学工業株式会社) 2012. 11. 15, 特許請求の範囲, [0010], [0051]-[0052] (ファミリーなし)	1 - 6