

(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  
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168903 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 29/04* (2006.01)      *C08K 5/103* (2006.01)  
*B32B 27/28* (2006.01)      *C08K 5/17* (2006.01)  
*C08K 5/06* (2006.01)      *C08K 5/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2018/009891
- (22) 国際出願日:                        2018年3月14日(14.03.2018)
- (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 2017-050556    2017年3月15日(15.03.2017) 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:片平 英里子(KATAHIRA, Eriko);  
〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1丁目2番  
1号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 下 浩幸  
(SHIMO, Hiroyuki); B2070 ズウェインドレヒト  
市、ニューウ ウエヒ 1ーバス 10、ハーヴェ  
ン 1053 エパール ヨーロッパ エヌ ブイ内  
Zwijndrecht (BE). 中野 賢治(NAKANO, Kenji);  
B2070 ズウェインドレヒト市、ニューウ ウエヒ  
1ーバス 10、ハーヴェン 1053 エパール  
ヨーロッパ エヌ ブイ内 Zwijndrecht (BE).
- (74) 代理人:特許業務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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, PRODUCTION METHOD FOR RESIN COMPOSITION, AND MOLDED BODY USING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、その製造方法及びそれを用いた成形体

(57) Abstract: A resin composition that contains an ethylene-vinyl alcohol copolymer and a nonionic surfactant. The ethylene-vinyl alcohol copolymer is the main component of the resin composition, has an ethylene-unit content of 15–60 mol%, and is at least 90 mol% saponified. The resin composition contains 3–400 ppm of the nonionic surfactant. The resin composition is produced by melting and integrating a mixture that includes the ethylene-vinyl alcohol copolymer, the nonionic surfactant, and water. This resin composition increases discharge during melt processing and makes it possible to achieve molded bodies that have an excellent appearance.

(57) 要約: エチレンービニルアルコール共重合体及び非イオン界面活性剤を含有する樹脂組成物であって、前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が15～60モル%であり、ケン化度が90モル%以上であり、前記エチレンービニルアルコール共重合体を主成分として含有し、前記非イオン界面活性剤を3～400ppm含有する、樹脂組成物とする。また、非イオン界面活性剤、水及び前記エチレンービニルアルコール共重合体を含む混合物を溶融混練することにより前記樹脂組成物を製造する。こうして得られる樹脂組成物を用いることにより、溶融成形時の吐出量が増加するとともに、外観に優れた成形体を得られる。



WO 2018/168903 A1

## 明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、その製造方法及びそれを用いた成形体  
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を含む樹脂組成物、その製造方法及びそれを用いた成形体に関する。

### 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、酸素等のガス遮蔽性、透明性、保香性、耐油性、非帯電性、機械強度等に優れた高分子材料である。そのため、EVOHは、容器等の成形品の材料として広い用途に用いられている。EVOHを用いた成形体は、通常、熔融成形法により製造される。従って、EVOHには、熔融成形時の生産性の向上や熔融成形後に優れた外観を有すること（黄変等の着色が生じないこと）等が求められる。

[0003] 特許文献1には、EVOH、ヒドロタルサイト及び高級脂肪酸の金属塩を含有する樹脂組成物が提案されている。当該樹脂組成物によれば、熔融成形時の吐出量が増加して、生産効率が向上するだけでなく、ブロッキングやフィッシュアイが少ない品質の良好なフィルム等の成形品が得られるとされている。しかしながら、前記樹脂組成物を熔融成形して得られた成形品に着色が生じて問題となる場合があった。

[0004] 特許文献2及び特許文献3には、カルボン酸、リン酸等の酸や、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の金属塩をEVOHに含有させてなる種々の樹脂組成物が提案されている。そして、特許文献2及び特許文献3には、これらの樹脂組成物は、外観や熔融成形時の安定性に優れると記載されている。しかしながら、これらの樹脂組成物は、熔融成形時の生産性が不十分である場合があった。

[0005] 特許文献4には、界面活性剤を0.3重量%以上含有するEVOHフィルムを含む青果物用包装袋が記載されている。特許文献4には、EVOHと界

面活性剤を併用することによって、青果物がしおれることなく青果物包装体内の結露を解消させることができると記載されている。しかしながら、特許文献4に記載された青果物用包装袋を製造するに際して、熔融成形時の生産性が不十分であったうえに、熔融成形して得られる成形品の外観も不良であった。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平01-308440号公報  
特許文献2：特開2001-146539号公報  
特許文献3：国際公開第2011/118648号  
特許文献4：特開2013-193759号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 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、熔融成形時の吐出量が多く、なおかつ外観に優れた成形体を得ることができる樹脂組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。また、このような樹脂組成物を用いて得られる成形体及び多層構造体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

- [0008] 上記課題は、エチレン-ビニルアルコール共重合体及び非イオン界面活性剤を含有する樹脂組成物であって、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が15～60モル%であり、ケン化度が90モル%以上であり、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体を主成分として含有し、前記非イオン界面活性剤を3～400ppm含有する、樹脂組成物を提供することによって解決される。
- [0009] 前記非イオン界面活性剤が、エーテル型、アミノエーテル型、エステル型、エステル・エーテル型及びアミド型からなる群から選択される少なくとも一種であることが好適である。前記非イオン界面活性剤が、ポリオキ

シアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルケニルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルケニルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルケニルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルケニルエステル、グリセロールアルキルエステル、グリセロールアルケニルエステル、ポリグリセリンアルキルエステル、ポリグリセリンアルケニルエステル及び高級脂肪酸アミドからなる群から選択される少なくとも一種であることがより好適である。

- [0010] 前記樹脂組成物が、さらに、アルカリ金属塩を金属元素換算で10～500 ppm含有することも好適である。
- [0011] 前記樹脂組成物が、さらに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤及び充填剤からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を0.005～1質量%含有することも好適である。
- [0012] 前記樹脂組成物が、前記EVOHとして、エチレン単位含有量が異なるEVOHを2種含有することも好適である。
- [0013] 前記樹脂組成物を含有する成形体が本発明の好適な実施態様である。前記樹脂組成物からなる層と前記EVOH以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する多層構造体もまた本発明の好適な実施態様である。
- [0014] 上記課題は、前記非イオン界面活性剤、水及び前記EVOHを含む混合物を溶融混練する前記樹脂組成物の製造方法を提供することによっても解決される。このとき、前記混合物における、前記EVOH100質量部に対する水の含有量が0.1～50質量部であることが好適である。前記非イオン界面活性剤を含む水溶液又は水分散体を前記EVOHに添加して前記混合物を得ることも好適である。

### 発明の効果

- [0015] 本発明の樹脂組成物は外観に優れる。なおかつ当該樹脂組成物を用いるこ

とにより、溶融成形時の吐出量が増加する。特に、低温でも一定の吐出量を確保することができる。このような樹脂組成物を用いることによって、外観に優れた成形体や多層構造体を生産性よく製造することができる。また、本発明の製造方法によれば、前記樹脂組成物を簡便に製造することができる。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の樹脂組成物、成形体及び多層構造体について詳説する。

[0017] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール共重合体及び非イオン界面活性剤を含有するものであって、前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が15～60モル%であり、ケン化度が90モル%以上であり、前記エチレンービニルアルコール共重合体を主成分として含有し、前記非イオン界面活性剤を3～400ppm含有するものである。

[0018] (EVOH)

本発明の樹脂組成物に含有されるEVOHは、エチレン単位及びビニルアルコール単位を含有する共重合体である。前記EVOHは、公知の方法にて製造することができる。例えば、エチレンとビニルエステルを共重合させてエチレンービニルエステル共重合体を得た後、当該共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化することにより前記EVOHが得られる。前記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステルが挙げられ、酢酸ビニルが好ましい。前記EVOHは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、エチレン及びビニルアルコール以外の共重合成分を含有していてもよい。そのような他の共重合成分として、例えばビニルシラン化合物に由来する単位が挙げられる。ここで、ビニルシラン化合物に由来する単位としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン又はγ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランに由来する単位が挙げられる。これらのなかでも、ビニルトリメトキシシラン又はビニルトリエトキシシランに由来する単位が好適である。さらに、前記EVOHは、他の共重

合成分として、プロピレン、ブテン等の $\alpha$ -オレフィン；（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸メチルなどの不飽和カルボン酸又はそのエステル；及びN-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドンに由来する単位を含有していてもよい。前記EVOH中のエチレン単位及びビニルアルコール単位以外の共重合成分の含有量は、10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましく、1モル%以下がさらに好ましい。

[0019] 前記EVOHのエチレン単位含有量は15～60モル%である必要がある。これにより、優れた溶融成形性とガスバリア性とが両立された樹脂組成物を得ることができる。前記エチレン含有率が15モル%未満の場合には、樹脂組成物を溶融成形する際のロングラン性が低下するとともに、得られる成形体の耐水性、耐熱水性及び高湿度下でのガスバリア性も低下する。前記エチレン含有率は20モル%以上が好ましく、20モル%を超えることがより好ましく、22モル%以上がさらに好ましい。一方、前記エチレン含有率が60モル%を超える場合には、得られる成形体のガスバリア性が低下する。前記エチレン含有率は50モル%以下が好ましい。

[0020] 前記EVOHのケン化度は、90モル%以上である必要がある。これにより、優れたガスバリア性を有する樹脂組成物を得ることができる。前記けん化度が90モル%未満の場合には、得られる成形体のガスバリア性が低下するうえに外観が悪化する。前記けん化度は、95モル%以上であることが好ましく、99モル%以上であることがより好ましい。前記EVOHのエチレン単位含有量及びケン化度は、溶媒にDMSO-d<sub>6</sub>を用いた<sup>1</sup>H-NMR測定により求めることができる。

[0021] 前記EVOHのメルトフローレート（温度210℃、荷重2160g、以下、メルトフローレートをMFRと略記する。）は、0.1～200g/10分が好ましい。前記EVOHのMFRがこのような範囲である場合には、前記樹脂組成物の成形性や加工性や、得られる成形体の外観が良好となる。前記EVOHのMFRは、0.5g/10分以上がより好ましく、1g/10分以上がさらに好ましく、3g/10分以上が特に好ましい。一方、前記

EVOHのMFRは、50g/10分以下がより好ましく、30g/10分以下がさらに好ましく、15g/10分以下が特に好ましく、10g/10分以下が最も好ましい。本発明においてメルトルフローレートは、JISK 7210に準拠して測定される。

[0022] 前記EVOHが、2種以上のEVOHの混合物からなるものであっても構わない。この場合、エチレン含有率、ケン化度及びMFRの値は、配合質量比から算出される平均値とする。生産コストや得られる製品の均一性の観点からは、本発明の樹脂組成物は1種類のEVOHを含有することが好ましい。一方、バリア性と各種機械的物性の両立の観点からは、本発明の樹脂組成物は、エチレン単位含有量が異なる2種のEVOHを含有することが好ましい。このとき、2種のEVOHのエチレン単位含有量が5モル%以上異なることが好ましく、10モル%以上異なることがより好ましい。また、エチレン単位含有量が低いEVOHに対するエチレン単位含有量が高いEVOHの質量比が1/99~99/1であることが好ましく、5/95~95/5であることがより好ましい。

[0023] 本発明の樹脂組成物は、前記EVOHを主成分として含有する。ここで、主成分とは、質量基準で最も含有量が多い成分をいう。本発明の樹脂組成物中の前記EVOHの含有量は、55質量%以上が好ましい。前記含有量が55質量%未満の場合には、前記樹脂組成物のガスバリア性や成形性が不十分になるおそれがある。前記含有量は80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましく、99質量%以上が最も好ましい。

[0024] (非イオン界面活性剤)

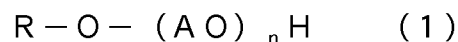
本発明の樹脂組成物は、非イオン界面活性剤を3~400ppm含有する。前記樹脂組成物が所定量の非イオン界面活性剤を含有することによって、熔融成形する際の樹脂の吐出量を増加させることができる。特に、前記樹脂組成物が前記EVOH以外の他の成分を含有する場合でも、このような成分の影響を受けることなく、樹脂の吐出量を増加させることができるとともに

、溶融した樹脂が低温である場合でも一定の吐出量を確保することができる。さらに、驚くべきことに、前記樹脂組成物が所定量の非イオン界面活性剤を含有することによって、溶融成形時における当該樹脂組成物の着色が抑制される。詳細は明らかではないが、以下のようなことが推察される。一般的に、EVOHに金属イオンが含有された場合、当該金属イオンとEVOHとが反応することによって、EVOHの熱劣化が促進されて、EVOHに黄変等の着色が生じることが知られている。このような反応を非イオン界面活性剤が阻害すること等により、EVOHの熱劣化が抑制されるものと推察される。

[0025] 前記樹脂組成物に含有される非イオン界面活性剤は、特に限定されないが、エーテル型、アミノエーテル型、エステル型、エステル・エーテル型及びアミド型からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。これらの非イオン界面活性剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] 前記エーテル型の非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルが好ましい。

[0027] ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルケニルエーテルとしては、下記式(1)で示されるものが好適である。



[0028] 式中、Rは、炭素数6～22の直鎖又は分岐のアルキル基またはアルケニル基であり、Aは、それぞれ独立して炭素数2～4のアルキレン基であり、nは、ポリオキシアルキレン単位の縮合度を表し、1～30である。

[0029] 上記式(1)において、Rの炭素数は8～18が好適である。Aの炭素数は2又は3が好ましい。nは2～25が好ましく、3～20がより好ましい。

[0030] ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとして具体的には、ポリオキシエチレンヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンヘプチルエーテル、ポリオキ

シエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレン-2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンイコシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル等のポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル等が挙げられる。

[0031] ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルとして具体的には、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルケニルエーテル等が挙げられる。

[0032] ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルとして具体的には、ポリオキシエチレンモノスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリスチレン化フェニルエーテル等が挙げられる。前記ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルのエチレンオキサイド付加数は5~30モルであることが好適である。

[0033] 前記アミノエーテル型の非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルケニルアミン等が好ましい。ポリオキシアルキレンアルキルアミンとしては、ココアルキルアミン-酸化エチレン付加物、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン等が好適である。ポリオキシアルキレンアルケニルアミンとしては、ポリオキシエチレンオレイルアミン等が好適である。前記ポリオキシアルキレンアルキルアミンのエチレンオキサイド付加数は1~40モルであることが好適である。

[0034] 前記エステル型の非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルケニルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルケニルエステル、ポリオキシエチレンソル

ビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキレンエステル、グリセロールアルキルエステル、グリセロールアルケニルエステル、ポリグリセリンアルキルエステル、ポリグリセリンアルケニルエステル等が好適である。

[0035] ポリオキシアルキレンアルキルエステルおよびポリオキシアルキレンアルケニルエステルとしては、下記式(2)で示されるものが好ましい。



[0036] 式中、R、A及びnの定義は上記式(1)と同じである。好ましい範囲は、Rの炭素数は8~18、Aの炭素数は2又は3、nは7~14である。nが前記範囲のとき、良好な吐出量と外観とを両立できる。

[0037] ポリオキシアルキレンアルキルエステルとして具体的には、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンモノパルミテート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート等が挙げられる。

[0038] ポリオキシアルキレンアルケニルエステルとして具体的には、ポリオキシエチレンオレート、ポリエチレングリコールジオレート等が挙げられる。

[0039] ソルビタンアルキルエステルとして具体的には、ソルビタンモノカプリレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノラウレート等が好適である。

[0040] ソルビタンアルケニルエステルとして具体的には、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート等が好適である。

[0041] ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルとして具体的には、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリイソステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等

が挙げられる。

- [0042] ポリオキシエチレンソルビタンアルケニルエステルとして具体的には、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等が挙げられる。
- [0043] グリセロールアルキルエステルとして具体的には、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノミリステート等が挙げられる。
- [0044] グリセロールアルケニルエステルとして具体的には、グリセロールモノオレエート等が挙げられる。
- [0045] ポリグリセリンアルキルエステルとして具体的には、ジグリセリンラウレート、テトラグリセリンステアレート、ポリグリセリンラウレート、ポリグリセリンステアレート等が挙げられる。
- [0046] ポリグリセリンアルケニルエステルとして具体的には、ポリグリセリンオレエート等が挙げられる。
- [0047] 前記エステル・エーテル型の非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルケニルエステル等が好ましい。
- [0048] 前記アミド型の非イオン界面活性剤としては、高級脂肪酸アミドが好ましく、高級脂肪酸アルカノールアミドがより好ましい。
- [0049] 高級脂肪酸アルカノールアミドとしては、高級脂肪酸モノ又はジアルカノールアミドが挙げられ、具体的には、カプロン酸モノ又はジエタノールアミド、カプリル酸モノ又はジエタノールアミド、カプリン酸モノ又はジエタノールアミド、ラウリン酸モノ又はジエタノールアミド、パルミチン酸モノ又はジエタノールアミド、ステアリン酸モノ又はジエタノールアミド、オレイン酸モノ又はジエタノールアミド、やし油脂肪酸モノ又はジエタノールアミドや、これらを構成するエタノールアミドがプロパノールアミドやブタノールアミドに代わったものなどが挙げられる。
- [0050] 高級脂肪酸アルカノールアミド以外的高级脂肪酸アミドとしては、カプロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、パ

ルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等が挙げられる。

[0051] 非イオン界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルケニルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルケニルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルケニルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルケニルエステル、グリセロールアルキルエステル、グリセロールアルケニルエステル、ポリグリセリンアルキルエステル、ポリグリセリンアルケニルエステル及び高級脂肪酸アミドからなる群から選択される少なくとも一種がより好適である。

[0052] 特に優れた外観を有する成形体を得られる観点から、非イオン界面活性剤として、エーテル型又はエステル型が好ましく、中でも着色の観点からポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルケニルエステル、グリセロールアルキルエステル、ポリグリセリンアルキルエステル及びポリグリセリンアルケニルエステルからなる群から選択される少なくとも一種がより好適である。これらは単独で用いてもよいし、複数種組み合わせてもよい。

[0053] 本発明の樹脂組成物中の非イオン界面活性剤の含有量は3～400ppmである。当該含有量が3ppm未満の場合には、前記樹脂組成物の吐出量が増加する効果が十分得られず、着色を抑制する効果も十分得られない。前記含有量は10ppm以上が好ましく、50ppm以上がより好ましい。一方、前記含有量が400ppmを超える場合、経済的に不利であるうえに、樹脂がすべることで押出機への樹脂の供給が不十分となり、前記樹脂組成物の吐出量も低下することに加え、押出機内での前記樹脂組成物の滞留時間が長くなり樹脂が黄変する傾向にある。前記含有量は、300ppm以下が好ま

しく、150ppm以下がより好ましい。

[0054] (アルカリ金属塩)

前記樹脂組成物は、さらにアルカリ金属塩を含むことが好適である。このようにアルカリ金属塩を含有する樹脂組成物とすることによって、他の樹脂に対する接着性が良好になる。特に、前記樹脂組成物からなる層と前記エチレンービニルアルコール共重合体以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する多層構造体における、層間接着性が向上する。しかも、驚くべきことに、所定量の非イオン界面活性剤を用いることにより、アルカリ金属塩によるEVOHの熱劣化を抑制しつつ、接着性を向上させることができる。

[0055] 前記アルカリ金属塩を形成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられるが、ナトリウム及びカリウムが好ましい。上記アルカリ金属塩としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属錯体等が挙げられる。これらの中でも、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム及びリン酸カリウムが、入手容易である点などからより好ましい。

[0056] 本発明の樹脂組成物は、アルカリ金属塩を金属元素換算で10~500ppm含有することが好適である。アルカリ金属塩の含有量は、30ppm以上がより好ましく、100ppm以上がさらに好ましい。また、前記含有量は、400ppm以下がより好ましく、300ppm以下がさらに好ましい。アルカリ金属塩の含有量が上記下限以上であることにより、前記樹脂組成物を多層構造体の層を構成する材料として用いる際に、層間の接着性を向上させることができる。一方、金属塩の含有量が上記上限以下であることで、前記樹脂組成物の着色を抑制することができる。

[0057] (その他の成分)

前記樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記EVOH及び非イオン界面活性剤以外の他の成分を含有していてもよい。前記樹脂組成物中の他の成分の含有量は0.005~45質量%が好ましい。当該含

有量は、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましく、1質量%以下が最も好ましい。ここで、2種以上の成分が用いられる場合には、合計含有量が前記範囲であればよい。

[0058] 前記樹脂組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤及び充填剤からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を含有することが好ましい。前記樹脂組成物中の当該添加剤の含有量は0.005~50質量%が好ましい。当該含有量は、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましく、1質量%以下が最も好ましい。

[0059] 上記酸化防止剤としては、N, N' -ヘキサ-1, 6-ジイルビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド〕、N, N' -1, 6-ヘキサジイルビス〔N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ホルムアミド〕、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。

[0060] 上記紫外線吸収剤としては、エチレン-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0061] 上記可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等が挙げられる。

[0062] 上記帯電防止剤としては、ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビ

タンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール（商品名：カーボワックス）等が挙げられる。

[0063] 上記滑剤としては、例えばエチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等が挙げられる。

[0064] 上記充填剤としては、グラスファイバー、ウォラストナイト、ケイ酸カルシウム、タルク、モンモリロナイト等が挙げられる。

[0065] 前記樹脂組成物は、他の成分として、EVOH以外の熱可塑性樹脂を含有していてもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン〔ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（1-ブテン）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）〕、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、オレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、又はこれらを不飽和カルボン酸若しくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン等〕；ナイロン（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66共重合体等）；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリエステル；ポリスチレン；ポリアクリロニトリル；ポリウレタン；ポリアセタール；変性ポリビニルアルコールなどが挙げられる。前記樹脂組成物中のEVOH以外の熱可塑性樹脂の含有量は、45質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましく、1質量%以下が最も好ましい。

[0066] 熱安定性や粘度調整の観点から、前記樹脂組成物は、他の成分として、種々の酸等の化合物を含有していてもよい。この化合物としては、カルボン酸、リン酸化合物及びホウ素化合物などが挙げられ、具体的には次のようなものが挙げられる。なお、これらの化合物は、予めEVOHに含有されていてもよい。

カルボン酸：シュウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸、酢酸、乳酸等

リン酸化合物：リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等

ホウ素化合物：ホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素等

[0067] 前記樹脂組成物のMFRは、前記EVOHと同様の範囲であることが好ましい。前記樹脂組成物のMFRをこのような範囲とすることにより得られる効果も、EVOHの場合と同様である。

[0068] (樹脂組成物の製造方法)

本発明の樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、前記EVOH、非イオン界面活性剤及び必要に応じて他の成分を含む混合物を熔融混練する方法が挙げられる。

[0069] 前記EVOH、非イオン界面活性剤等の熔融混練は、ニーダールーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの既知の混合装置又は混練装置を使用して行うことができる。非イオン界面活性剤の態様としては、粉末等の固体、熔融物、水溶液等の溶液及び水分散液等の分散液等が挙げられる。このような態様の非イオン界面活性剤を前記EVOHや他の成分と混合することができる。非イオン界面活性剤の態様としては、溶液及び分散液が好ましい。前記EVOH及び非イオン界面活性剤等を含む混合物を熔融混練する際の温度は、使用されるEVOHの融点などに応じて適宜調節すればよいが、通常、120℃～300℃である。

[0070] 前記非イオン界面活性剤、水及び前記EVOHを含む混合物を熔融混練することによって、前記樹脂組成物を製造する方法が好ましい。前記混合物における、水の含有量は、前記EVOH100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、0.5～50質量部であることがより好ましい。当該含有量が0.1質量部未満の場合には、得られる樹脂組成物が着色し易くなるおそれがある。一方、前記含有量が50質量部を超える場合には、前記EVOHと水とが相分離して押出機から吐出された樹脂組成物に発泡が生じやすくなるおそれがある。前記混合物中の水の含有量は、単独で添加されたものと、他の成分とともに添加されたものの合計を意味し、吸湿等によって前記非イオン界面活性剤や前記EVOHに含有されている水も含まれる。他の成分とともに水を添加する方法としては、前記非イオン界面活性剤として水溶液や水分散液を用いる方法や、後述するように、前記EVOHと

して所定量の水を含有するものを用いる方法が挙げられる。

[0071] 前記製造方法において、前記非イオン界面活性剤を含む水溶液又は水分散体を前記EVOHに添加して前記混合物を得ることが好ましい。水溶液又は水分散体として前記非イオン界面活性剤を添加することによって、当該非イオン界面活性剤が前記EVOH中に分散し易くなる。

[0072] 前記製造方法において、溶融前の前記EVOHに前記非イオン界面活性剤を添加してもよいし、溶融した前記EVOHに前記非イオン界面活性剤を添加してもよい。生産性の観点からは後者が好ましい。

[0073] 前記非イオン界面活性剤、水及び前記EVOHを含む混合物を溶融混練する方法として、例えば、前記EVOHを押出機に導入した後、溶融した当該EVOHに対して、非イオン界面活性剤と必要に応じて他の成分を添加して混練してから吐出する方法が挙げられる。このとき、含水率が5～40質量%の前記EVOHを押出機に導入してもよい。

[0074] [成形体]

こうして得られた樹脂組成物を含有する成形体が本発明の好適な実施態様である。当該成形体は、当該樹脂組成物のみからなるものであってもよいし、当該樹脂組成物からなる部分と当該樹脂組成物以外のものからなる部分とを有するものであってもよい。

[0075] 前記樹脂組成物を含有する成形体としては、ペレット、フィルム、シート、容器（袋、カップ、チューブ、トレー、ボトル等）、燃料容器、パイプ、繊維、飲食品用包装材、容器用パッキング材、医療用輸液バッグ材、タイヤ用チューブ材、靴用クッション材、バッグインボックス用内袋材、有機液体貯蔵用タンク材、有機液体輸送用パイプ材、暖房用温水パイプ材（床暖房用温水パイプ材等）、化粧品用包装材、デンタルケア用包装材、医薬品用包装材、包材用子部品（キャップ、バッグインボックスのコック部分など）、農薬ボトル、農業用フィルム（温室用フィルム、土壌燻蒸用フィルム）、穀物保管用袋、ジオメンブレン、壁紙又は化粧板、水素、酸素等のガスタンク等を挙げることができる。前記燃料容器としては、自動車、オートバイ、船舶、

航空機、発電機、工業用機器、農業用機器等に搭載される燃料容器、これら燃料容器に燃料を補給するための携帯用容器、燃料を保管するための容器等が挙げられる。燃料としてはガソリン、なかでもメタノール、エタノールまたはMTBE等をブレンドしたガソリンすなわち含酸素ガソリンが代表例として挙げられる。さらに、その他の重油、軽油、灯油なども挙げられる。

[0076] 前記成形体は、通常、前記樹脂組成物を溶融成形することにより製造される。これらの成形体は再使用の目的で粉碎した後に、再度成形することも可能である。また、フィルム、シート、繊維等を一軸又は二軸延伸することも可能である。溶融成形法としては、例えば押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形等公知のいずれの成形法も適用可能である。溶融成形の際の溶融温度としては、150～300℃が好ましく、200～250℃がより好ましい。本発明の樹脂組成物を用いることにより、溶融成形後の黄変等の着色や、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スジ等の発生が抑制される。したがって、前記樹脂組成物を溶融成形することにより得られる成形体は、優れた外観を有する。また、フィルムを製造するにあたり、通常、一定の吐出量を得るためにEVOHを含む組成物は、供給部／圧縮部／計量部／ダイの温度は順に例えば175℃／200℃／210℃／210℃といった具合に、圧縮部と計量部の温度が比較的高めの温度に設定されているが、前記樹脂組成物を用いることで、供給部と圧縮部の温度を通常温度よりも10℃以上低下させた低温条件下であっても、一定の吐出量を得ることができる。

[0077] 当該成形体として、前記樹脂組成物からなる層とEVOH以外の他の熱可塑性樹脂からなる層を有する多層構造体が好ましい。前記樹脂組成物はロングラン性に優れるうえに、溶融成形後の黄変等の着色や、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スジ等の発生も抑制される。したがって、前記樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを用いて溶融成形することにより優れた外観を有する多層構造体を生産性良く製造することができる。

[0078] 前記多層構造体の厚み構成は特に限定されないが、成形性及びコスト等の

観点から、全層厚みに対する前記樹脂組成物層の厚み比は2～20%が好適である。前記多層構造体の層構成は特に限定されないが、他の熱可塑性樹脂層をA、前記樹脂組成物層をB、接着性樹脂層をCとすると、A/B、A/B/A、A/C/B、A/C/B/C/A、A/B/A/B/A、A/C/B/C/A/C/B/C/Aなどの層構成が例示される。これらに、さらに他の層を付加することは何ら差しつえない。他の熱可塑性樹脂層を複数設ける場合は、異なるものを用いてもよいし、同じものを用いてもよい。さらに、成形時に発生するトリムなどのスクラップからなる回収樹脂の層を別途設けてもよいし、回収樹脂と他の熱可塑性樹脂とのブレンド物からなる層を他の熱可塑性樹脂層としてもよい。

[0079] 上記接着性樹脂としては、カルボン酸変性ポリオレフィンが好ましい。カルボン酸変性ポリオレフィンとしては、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸、そのエステル又はその無水物を化学的（例えば付加反応、グラフト反応等）に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を好適に用いることができる。エチレン性不飽和カルボン酸、そのエステル又はその無水物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル等が挙げられ、無水マレイン酸がより好ましい。これらの接着性樹脂は単独で用いてもよいし、また二種以上を混合して用いてもよい。

[0080] 前記他の熱可塑性樹脂としては、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、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエステルエラストマー；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリスチレン；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；ポリウレタンエラストマー；ポリカーボネート；塩素化ポリエチレン；塩素化ポ

リプロピレンが挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリスチレン及びポリエステルが好ましく用いられる。

[0081] これらのうちでも、他の熱可塑性樹脂層としてポリオレフィン層を用い、接着性樹脂層としてカルボン酸変性ポリオレフィン層を用いることが好ましい。ポリオレフィン層を設けることによって、前記多層構造体の力学的特性が向上するうえに、耐湿性も向上するからである。特に、前記多層構造体の両外層にポリオレフィン層を設けることが、樹脂組成物層の吸湿が効果的に防止されるため好ましい。このとき、このような効果を阻害しない範囲でポリオレフィンに回収樹脂を添加することもできる。

[0082] 上記多層構造体を製造する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

- (1) 前記樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法
- (2) 前記樹脂組成物からなる成形体上に他の熱可塑性樹脂を溶融押出する方法
- (3) 前記樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共射出する方法
- (4) 前記樹脂組成物からなる成形体と他の熱可塑性樹脂からなる成形体とを接着剤を用いて積層させる方法

[0083] これらの方法の中でも、(1)が好ましい。本発明の樹脂組成物は、高温条件下で溶融成形してもロングラン性に優れ、かつ、溶融成形後の着色も抑制される。したがって、当該樹脂組成物と他の高融点の熱可塑性樹脂とを共押出しても、着色が抑制されて外観に優れた多層構造体を得ることができる。共押出方法としては、例えばマルチマニホールド合流方式Tダイ法、フィールドブロック合流方式Tダイ法、インフレーション法等を挙げることができる。

[0084] 上述の共押出で得られた多層構造体を二次加工することで、例えば以下の成形体を得られる。

- (1) 多層構造体(シート、フィルム等)を一軸又は二軸方向に延伸すると

ともに、熱処理することにより得られる多層延伸シート又は多層延伸フィルム

(2) 多層構造体（シート、フィルム等）を圧延することにより得られる多層圧延シート又は多層圧延フィルム

(3) 多層構造体（シート、フィルム等）を熱成形（真空成形、圧空成形、真空圧空成形等）することにより得られる多層トレー又は多層カップ状容器

(4) 多層構造体（パイプ等）をストレッチブロー成形することにより得られる多層ボトル、多層カップ状容器等

[0085] これらの二次加工して得られる成形体は、例えば深絞り容器、カップ状容器、ボトル等の食品容器として好ましく用いることができる。

## 実施例

[0086] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

[0087] 実施例 1

(1) 樹脂組成物ペレットの作製

エチレン単位含有量 32 モル%、ケン化度 99.98 モル%、MFR 3.8 g/10 分（温度 210℃、荷重 2160 g）、含水率 0.2 質量%、金属塩として酢酸ナトリウムをナトリウム換算で 200 ppm 含有する EVOH1 を準備した。また、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレン（7）ステアリルエーテル（非イオン界面活性剤の化合物名中の括弧内の数字は、ポリオキシエチレン単位の縮合度を表す。以下同様である。）が分散した水分散液（非イオン界面活性剤の含有量：10.0 g/L）を準備した。100 質量部の EVOH1 と 1 質量部の前記水分散液とをブレンドした。得られた混合物を以下の条件で溶融混練した後、ペレット化してさらに乾燥させることにより、樹脂組成物ペレットを得た。

装置：25 mm φ 二軸押出機（東洋精機製作所製の「ラボプラストミル 4 C150」）

L/D：25

スクリー：同方向完全噛合型

ダイスホール数：2ホール（3mmφ）

押出温度：C1 = 200℃、C2からC5 = 220℃、ダイ = 220℃

乾燥：真空乾燥90℃/20hr

[0088] (2) 非イオン界面活性剤の定量

樹脂組成物ペレット10gを1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解した後、当該溶液をメタノールに滴下した。この液体をフィルターでろ過して析出物を除去した後に濃縮した。得られた濃縮液をWaters社の「UPLC H-Class」を用いて測定することにより、EVOHペレット中の非イオン界面活性剤の含有量を算出した。なお、定量に際しては各非イオン界面活性剤を用いて作成した検量線を用いた。樹脂組成物ペレット中のポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテルの含有量は100ppmであった。

[0089] (3) 吐出量の評価

樹脂組成物ペレットを、東洋精機製作所製の20mm押出機「D2020」（D=20mm、L/D=20、圧縮比=2.0、スクリー：フルフライト）を用いて、以下の条件で厚み20μmの単層フィルムを得た。このときの1時間あたりの単層フィルムの生産量を樹脂組成物の吐出量として評価した。吐出量が0.5kg/hr以上であれば実用可能である。測定の結果、樹脂組成物の吐出量は1.6kg/hrであった。

単層フィルム作製条件

押出温度：供給部/圧縮部/計量部/ダイ  
= 160/180/210/210℃

スクリー回転数：40rpm

引取りロール温度：80℃

[0090] (4) 単層フィルムの外観

上記方法で作製された単層フィルムを紙管に巻き取り、フィルム端面の着色を肉眼で以下の基準により評価した。その結果、フィルム端面の着色は確認されなかった。

- A : 着色は確認されなかった
- B : わずかに黄変していた
- C : 黄変していたが実用可能な程度であった
- D : 激しく黄変して実用不可能であった

[0091] (5) 多層構造体の接着性

樹脂組成物ペレット、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE：三井化学社製ウルトゼックス2022L）及び接着性樹脂（SUMICA、ATOCHEM Co. Ltd製Bondine TX8030、以下Adと略することがある）を用いて、以下のとおり、3種5層の多層フィルム（LLDPE/Ad/樹脂組成物/Ad/LLDPE=50 $\mu$ m/10 $\mu$ m/10 $\mu$ m/10 $\mu$ m/50 $\mu$ m）を得た。得られた多層フィルムを、多層製膜直後にMD方向に150mm、TD方向に10mmで切り出した後、直ちにオートグラフ（島津製作所社製DCS-50M）によりT型剥離モードで樹脂組成物層/Ad層間の剥離強度を測定して、以下の基準により評価した。その結果、接着強度は550g/15cmであった。

〈多層製膜条件〉

押出機：

EVOH用 : 20mm $\phi$ 押出機 ラボ機ME型CO-EXT（東洋精機社製）

Ad用 : 25mm $\phi$ 押出機 P25-18AC（大阪精機社製）

LLDPE用 : 32mm $\phi$ 押出機 GF-32-A（プラスチック工学研究所社製）

EVOH押出温度 供給部/圧縮部/計量部/ダイ  
= 175/210/220/220 $^{\circ}$ C

Ad押出温度 供給部/圧縮部/計量部/ダイ  
= 100/160/220/220 $^{\circ}$ C

LLDPE押出温度 供給部/圧縮部/計量部/ダイ  
= 150/200/210/220 $^{\circ}$ C

ダイ 300mm幅コートハンガーダイ（プラスチック工学研究所社製）

〈接着性の判定基準〉

A : 600g / 15cm以上

B : 450g / 15cm以上600g / 15cm未満

C : 300g / 15cm以上450g / 15cm未満

D : 300g / 15cm未満

[0092] 実施例2～33及び比較例1～6

表1及び2に示すように、EVOHの種類、非イオン界面活性剤の種類及び含有量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物のペレット、単層フィルム及び多層構造体を作製した後、それらの分析及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0093] [表1]

	エチレン単位含有量 (モル%)	ケン化度 (モル%)	MFR <sup>1)</sup> (g/10分)	含水率 (質量%)	ナトリウム含有量 (ppm)
EVOH1	32	99.98	3.8	0.2	200
EVOH2	24	99.98	2.2	0.2	200
EVOH3	48	99.98	15	0.2	200
EVOH4	32	88	4.0	0.2	200
EVOH5	29	99.98	4.0	0.2	200
EVOH6	32	99.98	3.8	0.2	0 <sup>2)</sup>
EVOH7	32	99.98	3.8	0.2	600
EVOH8	32	99.98	3.8	0.2	340

1) 温度210℃、荷重2160g

2) 検出下限以下

[0094]

[表2]

	EVOH	界面活性剤		吐出量 kg/hr	外観	接着性
		種類	含有量 (ppm)			
実施例1	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1.6	A	B
実施例2	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	3	1.0	B	B
実施例3	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	15	1.3	A	B
実施例4	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	50	1.4	A	B
実施例5	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	180	1.5	A	B
実施例6	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	1.4	A	B
実施例7	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	400	0.7	B	B
実施例8	EVOH6	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1.6	A	D
実施例9	EVOH7	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1.6	C	A
実施例10	EVOH8	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1.6	B	A
実施例11	EVOH1	ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル	100	1.4	A	B
実施例12	EVOH1	ポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテル	100	1.6	A	B
実施例13	EVOH1	ポリオキシエチレン(5)オレイルエーテル	100	1.5	A	B
実施例14	EVOH1	ポリオキシエチレン(2)オレイルエーテル	100	1.2	B	B
実施例15	EVOH1	ポリオキシエチレン(4)-2-エチルヘキシルエーテル	100	1.3	A	B
実施例16	EVOH1	ポリオキプロピレンステアリルエーテル <sup>1)</sup>	100	0.6	A	B
実施例17	EVOH1	ポリオキシエチレン-ポリオキプロピレン- アルキルエーテル <sup>2)</sup>	100	1.4	A	B
実施例18	EVOH1	ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル <sup>3)</sup>	100	1.4	A	B
実施例19	EVOH1	ポリオキシエチレンステアリアミン <sup>4)</sup>	100	1.5	C	B
実施例20	EVOH1	ポリオキシエチレン-ポリオキプロピレン- ラウリルアミン <sup>5)</sup>	100	1.5	C	B
実施例21	EVOH1	ポリオキシエチレンモノラウレート <sup>6)</sup>	100	1.4	A	B
実施例22	EVOH1	ポリオキシエチレンモノステアレート <sup>7)</sup>	100	1.6	A	B
実施例23	EVOH1	ポリオキシエチレンモノラウレート <sup>8)</sup>	100	1.5	B	B
実施例24	EVOH1	ポリエチレングリコールジオレート <sup>9)</sup>	100	1.5	B	B
実施例25	EVOH1	ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート <sup>10)</sup>	100	1.4	C	B
実施例26	EVOH1	ソルビタンモノカプリレート <sup>11)</sup>	100	1.4	C	B
実施例27	EVOH1	ジグリセリンラウレート	100	1.4	A	B
実施例28	EVOH1	オレイン酸ジエタノールアミド	100	1.3	B	B
実施例29	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル/ ポリオキシエチレン(2)オレイルエーテル	50/ 50	1.5	A	B
実施例30	EVOH2	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1.3	B	A
実施例31	EVOH2	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	1.1	C	A
実施例32	EVOH3	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1.6	A	C
実施例33	EVOH3	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	1.6	A	C
比較例1	EVOH1	-	0	0.1	D	B
比較例2	EVOH4	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1.5	D	C
比較例3	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	1600	0.4	D	C
比較例4	EVOH5	ジグリセリンラウレート	5000	0.3	D	D
比較例5	EVOH5	テトラグリセリンステアレート	10000	0.3	D	D
比較例6	EVOH5	テトラグリセリンステアレート/ ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル	7500/ 7500	0.2	D	D

1)日油株式会社製「ユニルーブ MS-70K」、2)日油株式会社製「ノニオン HT-510」、3)第一工業製薬製「ノイゲン EA-157」、4)日油株式会社製「ナイミーン S-210」、5)日油株式会社製「ナイミーン L-703」、6)日油株式会社製「ノニオン L-4」、7)日油株式会社製「ノニオン S-4」、8)日油株式会社製「ノニオン L-2」、9)日油株式会社製「ノニオン DO-6」、10)第一工業製薬製「ソルゲン TW-60」、11)第一工業製薬製「ソルゲン 110」

## [0095] 実施例 3 4

実施例 1 と同様にして、EVOH 1 及び非イオン界面活性剤の水分散液を準備した。100質量部のEVOH 1、1質量部の前記水分散液及び酸化防止剤として0.5質量部のN, N'-ヘキサン-1, 6-ジイルビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド〕をブレンドした。こうして得られた混合物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ペレット、単層フィルム及び多層構造体を作製した後、それらの分析及び評価を行った。結果を表 3 に示す。

## [0096] 実施例 3 5 ~ 4 8

非イオン界面活性剤量並びに添加剤の種類及び添加量を表 3 に示すとおりに変更したこと以外は実施例 3 4 と同様にして樹脂組成物ペレット、単層フィルム及び多層構造体を作製した後、それらの分析及び評価を行った。結果を表 3 に示す。

## [0097] 実施例 4 9、5 0

100質量部のEVOH 1の代わりに、85質量部のEVOH 1及び15質量部のEVOH 3（エチレン含量48モル%、ケン化度99.98モル%、MFR 15 g/10分（温度210℃、荷重2160 g）、含水率0.2質量%）を用いたこと及び非イオン界面活性剤の含有量を表 3 に示すとおりとしたこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物のペレット、単層フィルム及び多層構造体を作製した後、それらの分析及び評価を行った。結果を表 3 に示す。

## [0098]

[表3]

	EVOH	界面活性剤		添加剤		吐出量	外観	接着性
		種類	含有量 (ppm)	種類 <sup>2)</sup>	添加量 (質量部)	kg/hr		
実施例34	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	1	0.5	1.6	A	C
実施例35	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	180	1	0.5	1.5	A	C
実施例36	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	1	0.7	1.4	A	C
実施例37	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	2	0.5	1.6	A	C
実施例38	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	3	0.5	1.5	A	C
実施例39	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	3	0.5	1.3	A	C
実施例40	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	4	0.5	1.6	A	C
実施例41	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	4	0.5	1.4	A	C
実施例42	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	5	0.5	1.5	B	C
実施例43	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	5	0.5	1.3	B	C
実施例44	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	6	0.02	1.5	A	C
実施例45	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	6	0.02	1.3	A	C
実施例46	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	400	6	0.01	0.8	B	C
実施例47	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	7	0.5	1.5	B	C
実施例48	EVOH1	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	7	0.5	1.3	B	C
実施例49	EVOH1(85) <sup>1)</sup> EVOH3(15) <sup>1)</sup>	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	100	-	-	1.4	A	C
実施例50	EVOH1(85) <sup>1)</sup> EVOH3(15) <sup>1)</sup>	ポリオキシエチレン(7)ステアリルエーテル	280	-	-	1.2	A	C

1) 質量部

- 2) 1 酸化防止剤A: N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス[3 - (3, 5 - ジ - tert -  
ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオナミド]  
2 酸化防止剤B: N, N' - 1,6 - ヘキサンジイルビス[ N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 -  
ピペリジニル) - ホルムアミド]  
3 紫外線吸収剤: エチレン - 2 - シアノ - 3, 3' - ジフェニルアクリレート  
4 可塑剤: フタル酸ジメチル  
5 帯電防止剤: ペンタエリスリットモノステアレート  
6 滑剤: エチレンビスステアロアミド  
7 充填剤: タルク

## [0099] 実施例 5 1

実施例 1 で得られた樹脂組成物ペレットを用い、3 種 5 層共押出機を用いて、ポリプロピレン層 (200 μm) / 接着性樹脂層 (25 μm) / 樹脂組成物層 (50 μm) / 接着性樹脂層 (25 μm) / ポリプロピレン層 (200 μm) の 5 層構成の多層フィルムを作製した。ここで、接着性樹脂として、無水マレイン酸変性ポリプロピレンを用いた。得られた多層フィルムの外観を実施例 1 と同様にして評価したところ、フィルム端面の着色は確認されなかった。

## [0100] 比較例 7

比較例 1 で得られた樹脂組成物ペレットを用いた以外は実施例 5 1 と同様

にして多層フィルムの作製と外観の評価を行った。フィルム端面は激しく黄変して実用不可能であった。

## 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及び非イオン界面活性剤を含有する樹脂組成物であって、  
前記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン単位含有量が15～60モル%であり、ケン化度が90モル%以上であり、  
前記エチレンービニルアルコール共重合体を主成分として含有し、  
前記非イオン界面活性剤を3～400ppm含有する、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記非イオン界面活性剤が、エーテル型、アミノエーテル型、エステル型、エステル・エーテル型及びアミド型からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記非イオン界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルケニルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルケニルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルケニルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルケニルエステル、グリセロールアルキルエステル、グリセロールアルケニルエステル、ポリグリセリンアルキルエステル、ポリグリセリンアルケニルエステル及び高級脂肪酸アミドからなる群から選択される少なくとも一種である、請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] さらに、アルカリ金属塩を金属元素換算で10～500ppm含有する、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] さらに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤及び充填剤からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を0.005～1質量%含有する、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

- [請求項6] 前記エチレンービニルアルコール共重合体として、エチレン単位含有量が異なるエチレンービニルアルコール共重合体を2種含有する、請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する成形体。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層と前記エチレンービニルアルコール共重合体以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する多層構造体。
- [請求項9] 前記非イオン界面活性剤、水及び前記エチレンービニルアルコール共重合体を含む混合物を溶融混練する請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。
- [請求項10] 前記混合物における、前記エチレンービニルアルコール共重合体100質量部に対する水の含有量が0.1～50質量部である請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] 前記非イオン界面活性剤を含む水溶液又は水分散体を前記エチレンービニルアルコール共重合体に添加して前記混合物を得る請求項9又は10に記載の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/009891

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C08L29/04 (2006.01) i, B32B27/28 (2006.01) i, C08K5/06 (2006.01) i, C08K5/103 (2006.01) i, C08K5/17 (2006.01) i, C08K5/20 (2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L29/04, B32B27/28, C08K5/06, C08K5/103, C08K5/17, C08K5/20

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-086829 A (KURARAY CO., LTD.) 01 July 1980 (Family: none)	1-11
A	JP 57-061036 A (KURARAY CO., LTD.) 13 April 1982 (Family: none)	1-11
A	JP 57-061025 A (KURARAY CO., LTD.) 13 April 1982 (Family: none)	1-11
A	JP 2002-030195 A (KURARAY CO., LTD.) 31 January 2002 (Family: none)	1-11
A	JP 2-099546 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 11 April 1990 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
09 May 2018 (09.05.2018)

Date of mailing of the international search report  
19 June 2018 (19.06.2018)

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/JP2018/009891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-193759 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 30 September 2013 (Family: none)	1-11
A	WO 2011/132592 A1 (KURARAY CO., LTD.) 27 October 2011 & CN 102834439 A & KR 10-2013-0051934 A	1-11
A	WO 2013/146458 A1 (KURARAY CO., LTD.) 03 October 2013 & CN 104185653 A & KR 10-2014-0143205 A	1-11
A	JP 2006-188656 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 20 July 2006 (Family: none)	1-11
A	JP 2006-249407 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 September 2006 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/20(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. C08L29/04, B32B27/28, C08K5/06, C08K5/103, C08K5/17, C08K5/20			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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) CPlus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 55-086829 A (株式会社クラレ) 1980.07.01, (ファミリーなし)	1-11	
A	JP 57-061036 A (株式会社クラレ) 1982.04.13, (ファミリーなし)	1-11	
A	JP 57-061025 A (株式会社クラレ) 1982.04.13, (ファミリーなし)	1-11	
☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 09.05.2018		国際調査報告の発送日 19.06.2018	
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) 安田 周史	4 J   3 4 4 5
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 7

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
A	JP 2002-030195 A (株式会社クラレ) 2002. 01. 31, (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2-099546 A (昭和電工株式会社) 1990. 04. 11, (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2013-193759 A (住友ベークライト株式会社) 2013. 09. 30, (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	WO 2011/132592 A1 (株式会社クラレ) 2011. 10. 27, & CN 102834439 A & KR 10-2013-0051934 A	1 - 1 1
A	WO 2013/146458 A1 (株式会社クラレ) 2013. 10. 03, & CN 104185653 A & KR 10-2014-0143205 A	1 - 1 1
A	JP 2006-188656 A (日本合成化学工業株式会社) 2006. 07. 20, (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2006-249407 A (日本合成化学工業株式会社) 2006. 09. 21, (ファミリーなし)	1 - 1 1