

(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
2019年1月31日(31.01.2019)



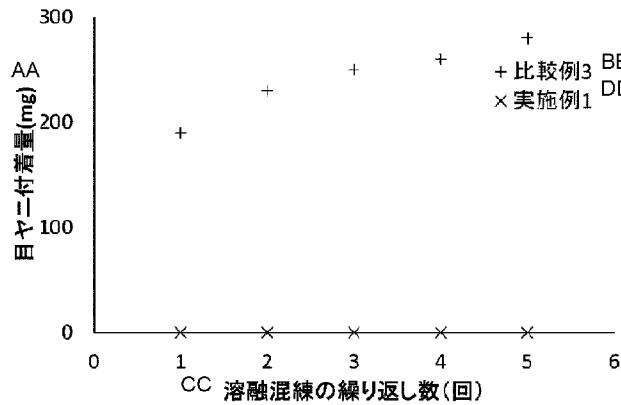
(10) 国際公開番号

WO 2019/021996 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/02 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027466
- (22) 国際出願日: 2018年7月23日(23.07.2018)
- (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 2017-143129 2017年7月24日(24.07.2017) 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1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者:伊藤 優(ITO, Yu); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 鈴木 真(SUZUKI, Makoto); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岡本 真人(OKAMOTO, Makoto); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (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,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME AND MULTI-LAYERED STRUCTURE USING SAME

(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多層構造体



AA Amount (mg) of gum attached
BB Comparative example 3
CC Number of melt kneading repetitions (times)
DD Example 1

(57) Abstract: A resin composition (E) contains, relative to 100 parts by mass of a polyolefin (A), 0.1-20 parts by mass of an ethylene-vinyl alcohol copolymer (B), 0.1-20 parts by mass of an acid-modified polyolefin (C), and 0.1-10 parts by mass of an acid-modified polyolefin (D), wherein the MFR (190 °C, 2.16 kg load) of the polyolefin (A) is 0.01-10 g/10 min, the acid value of the acid-modified polyolefin (C) is 0.1-9 mg KOH/g, the acid value of the acid-modified polyolefin (D) is greater than 10 mg KOH/g but no more than 120 mg KOH/g, and the ratio (D/A) of the MFR (190 °C, 2.16 kg load) of the acid-modified polyolefin (D) relative to the MFR (190 °C, 2.16 kg load) of the polyolefin (A) is 50 or more. The amount of degradation products of this resin composition (E) which adhere to a screw or die is low even when melt molding is carried out continuously for a long period of time. Moreover, a molded article having excellent impact resistance and appearance can be obtained by using the resin composition (E). This production method is capable of producing the resin composition (E) for a long period of time and stably.

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))

(57) 要約 : ポリオレフィン (A) 100質量部に対し、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (B) を0.1~20質量部、酸変性ポリオレフィン (C) を0.1~20質量部、酸変性ポリオレフィン (D) を0.1~10質量部含有し、ポリオレフィン (A) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) が0.01~10g/10minであり、酸変性ポリオレフィン (C) の酸価が0.1~9mg KOH/gであり、酸変性ポリオレフィン (D) の酸価が10mg KOH/gを超えて、120mg KOH/g以下であり、かつポリオレフィン (A) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) に対する酸変性ポリオレフィン (D) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) の比 (D/A) が50以上である、樹脂組成物 (E) とする。本発明の樹脂組成物 (E) は、熔融成形を長時間連続して行った場合でもスクリーやダイへ付着する劣化物の量が少ない。なおかつ樹脂組成物 (E) を用いることにより耐衝撃性及び外観に優れた成形品が得られる。本発明の製造方法によれば、樹脂組成物 (E) を長期間安定して製造できる。

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多層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン及びエチレンービニルアルコール共重合体を含有する樹脂組成物及びその製造方法に関する。また、前記樹脂組成物を用いた多層構造体に関する。さらに、前記樹脂組成物の製造等に用いられる回収助剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリオレフィン層と、バリア性に優れるエチレンービニルアルコール共重合体（以下、エチレンービニルアルコール共重合体をEVOHと略称することがある）層とを含む多層構造体は、そのバリア性を活かして食品包装容器、燃料容器など各種用途に用いられている。このような多層構造体はフィルム、シート、カップ、トレイ、ボトルなどの各種成形品として用いられる。このとき、上記各種成形品を得る際に発生する端部や不良品等を回収し、溶融成形してポリオレフィン層とEVOH層を含む多層構造体の少なくとも1層として再使用する場合がある。このような回収技術は、廃棄物削減や経済性の点で有用であり、広く採用されている。

[0003] しかしながら、ポリオレフィン層とEVOH層を含む多層構造体の回収物を再使用する際には、溶融成形時の熱劣化によりゲル化を起こしたり、劣化物が押出機内に付着したりして、長期間の連続溶融成形を行うことが困難であった。また、このような劣化物が成形品に混入することにより外観が悪化するという問題も生じていた。さらに、このような回収物を含む樹脂組成物層を有する多層構造体は耐衝撃性が不十分である場合もあった。これらの問題は、多層構造体の回収物の再使用を繰り返すにつれて顕著になった。中でも、自動車等に搭載される燃料容器は、安全性を確保するため、高い耐衝撃性が求められる。このようなことから、耐衝撃性の改善が強く求められてい

た。

[0004] このような問題の解決を目指して種々の技術開発が進められている。特許文献1には、ポリオレフィン(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(B)、酸変性オレフィン-カルボン酸ビニルエステル共重合体(C)を含有し、前記酸変性オレフィン-カルボン酸ビニルエステル共重合体(C)のオレフィン含有量が50~95モル%であり、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(B)のエチレン含有量と前記酸変性オレフィン-カルボン酸ビニルエステル共重合体(C)のオレフィン含有量との差が20~70モル%の範囲である混合樹脂が記載されている。特許文献1には、当該混合樹脂により、長時間の連続溶融成形においても劣化物のスクリー付着量が少なく、且つフィッシュアイやスジ、ストリークの発生が低減された成形品が提供されると記載されている。特許文献1の実施例には、メルトインデックスが1.4g/10分(230℃、2160g荷重)であるポリプロピレン層、接着性樹脂層及びエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物層を含む多層構造体を粉砕して得られた回収物に対して、酸変性量0.03~0.33mmol/g、メルトインデックスが12.4~18.2g/10分(190℃、2160g荷重)である無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体及び顔料を添加して得られた混合樹脂が記載されている。しかしながら、当該混合樹脂を長時間連続溶融成形した際に、なお、スクリーやダイに劣化物が付着して問題になることや得られる成形品の耐衝撃性が不十分であることがあった。

[0005] 特許文献2には、エチレン-ビニルアルコール共重合体(c)層の内外層に接着性樹脂(b)層を介して、高密度ポリエチレン(a)層を有し、かつ(c)層の内側にある各層の厚みの合計を1とし、(c)層の外側にある各層の厚みの合計を0としたときの厚み比(1/0)が50/50より小さい燃料容器が記載されている。そして、特許文献2の実施例には、3種5層(高密度ポリエチレン/無水マレイン酸変性ポリエチレン/エチレン-ビニルアルコール共重合体/無水マレイン酸変性ポリエチレン/高密度ポリエチレ

ン)の多層燃料容器を粉碎した後にペレット化したものを再利用することについて記載されている。しかしながら、このようなペレットを含む樹脂組成物層を有する多層燃料容器は長時間に渡る連続成形を行った場合に耐衝撃性が不十分となる場合があった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：WO2012/060371
特許文献2：特開平9-29904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、ポリオレフィン及びエチレンービニルアルコール共重合体含有し、溶融成形を長時間連続して行った場合でもスクリーやダイへ付着する劣化物の量が少なく、なおかつ耐衝撃性及び外観に優れた成形品が得られる樹脂組成物を提供することを目的とする。また、当該樹脂組成物の製造方法、当該樹脂組成物を用いた多層構造体及び当該樹脂組成物の製造等に好適に用いられる回収助剤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、ポリオレフィン(A)100質量部に対し、エチレンービニルアルコール共重合体(B)を0.1~20質量部、酸変性ポリオレフィン(C)を0.1~20質量部、酸変性ポリオレフィン(D)を0.1~10質量部含有し、ポリオレフィン(A)のMFR(190℃、2.16kg荷重下)が0.01~10g/10minであり、酸変性ポリオレフィン(C)の酸価が0.1~9mgKOH/gであり、酸変性ポリオレフィン(D)の酸価が10mgKOH/gを超えて、120mgKOH/g以下であり、かつポリオレフィン(A)のMFR(190℃、2.16kg荷重下)に対する酸変性ポリオレフィン(D)のMFR(190℃、2.16kg荷重下)

の比 (D/A) が50以上である、樹脂組成物 (E) を提供することによって解決される。

[0009] ポリオレフィン (A) 層、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を含む多層構造体の回収物と、酸変性ポリオレフィン (D) を含有する回収助剤とを溶融混練する樹脂組成物 (E) の製造方法が本発明の好適な実施態様である。

[0010] 樹脂組成物 (E) 層、ポリオレフィン (A) 層、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を含む多層構造体も本発明の好適な実施態様である。

[0011] また、樹脂組成物 (E) 層を有する、燃料容器も本発明の好適な実施態様である。前記燃料容器が、さらにポリオレフィン (A) 層、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を有し、(B) 層の内外層に (C) 層を介して、(A) 層又は樹脂組成物 (E) 層を有することが好ましい。このとき、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (B) 層の内側にある各層の厚みの合計を I とし、(B) 層の外側にある各層の厚みの合計を O としたときの厚み比 (I/O) が $50/50$ より小さく、かつ (B) 層の厚みを X とし、全体厚みを Y としたときの厚み比 (X/Y) が下記 (1) 式を満足することがより好ましい。

$$0.005 \leq (X/Y) \leq 0.13 \quad (1)$$

[0012] 上記課題は、ポリオレフィン (A) 及び酸変性ポリオレフィン (D) を含有し、ポリオレフィン (A) に対する酸変性ポリオレフィン (D) の質量比 (D/A) が0.1~10であり、ポリオレフィン (A) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) が0.01~10g/10minであり、酸変性ポリオレフィン (D) の酸価が10mg KOH/gを超えて、120mg KOH/g以下であり、かつポリオレフィン (A) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) に対する酸変性ポリオレフィン (D) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) の比 (D/A) が50以上である、回収助剤を提供することによっても解決される。

発明の効果

[0013] 本発明の樹脂組成物（E）は、熔融成形を長時間連続して行った場合でもスクリーやダイへ付着する劣化物の量が少ない。なおかつ樹脂組成物（E）を用いることにより耐衝撃性及び外観に優れた成形品が得られる。本発明の製造方法によれば、樹脂組成物（E）を長期間安定して製造できる。本発明の回収助剤を用いることによっても、樹脂組成物（E）を長期間安定して製造できる。また、樹脂組成物（E）を用いて得られる多層構造体は耐衝撃性に優れるとともに、スジ等の発生が少なく外観にも優れる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1及び比較例3において、熔融混練の繰り返し数に対して、目ヤニ付着量をプロットした図である。

[図2]実施例10及び比較例6において、熔融混練の繰り返し数に対して、目ヤニ付着量をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の樹脂組成物（E）は、ポリオレフィン（A）100質量部に対し、エチレン-ビニルアルコール共重合体（B）を0.1~20質量部、酸変性ポリオレフィン（C）を0.1~20質量部、酸変性ポリオレフィン（D）を0.1~10質量部含有し、ポリオレフィン（A）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）が0.01~10g/10minであり、酸変性ポリオレフィン（C）の酸価が0.1~9mg KOH/gであり、酸変性ポリオレフィン（D）の酸価が10mg KOH/gを超えて、120mg KOH/g以下であり、かつポリオレフィン（A）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）に対する酸変性ポリオレフィン（D）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）の比（D/A）が50以上であるものである。

[0016] 樹脂組成物（E）に含有されるポリオレフィン（A）のMFR（メルトフローレート、190℃、2.16kg荷重下）が0.01~10g/10minである必要がある。ポリオレフィン（A）のMFRが0.01g/10min未満の場合、EVOH（B）とポリオレフィン（A）の熔融粘度の差が大

きくなり過ぎて、樹脂組成物（E）中のEVOH（B）の分散性が不十分になり、得られる成形品の耐衝撃性が不十分になる場合がある。一方、ポリオレフィン（A）のMFRが10g/10minを超える場合、得られる成形品の耐衝撃性が不十分になる場合がある。当該MFRは、5g/10min以下が好ましく、3g/10min以下がより好ましく、2g/10min以下がさらに好ましい。特に優れた耐衝撃性を有する成形品が得られる観点からは、ポリオレフィン（A）のMFRは0.8g/10min以下が好ましく、0.4g/10min以下がより好ましく、0.1g/10min以下がさらに好ましい。本発明において、樹脂のMFRはJIS K 7210に準拠して測定される。本発明において、融点が190℃付近あるいは190℃を超える樹脂のMFRは、2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値を用いる。本発明において、ポリオレフィン（A）が複数種類の樹脂の混合物である場合、それぞれの樹脂のMFRを混合質量比で加重平均した値をポリオレフィン（A）のMFRとする。EVOH（B）、酸変性ポリオレフィン（C）又は酸変性ポリオレフィン（D）が複数種類の樹脂の混合物である場合も、ポリオレフィン（A）と同様にして、それぞれのMFRを求める。

[0017] ポリオレフィン（A）としては、ポリプロピレン；プロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンとを共重合したプロピレン系共重合体；低密度ポリエチレン、直鎖状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などのポリエチレン；エチレンと、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンとを共重合したエチレン系共重合体；ポリ（1-ブテン）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）などが挙げられる。ポリオレフィン（A）は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。中でも、ポリオレフィン（A）として、ポリプロピレン、プロピレン系共重合体などのポリプロピレン系樹脂、及びポリエチレン、エチレン

系共重合体などのポリエチレン系樹脂が好ましい。耐熱性に優れた成形品が得られる観点からは、ポリオレフィン（A）として、ポリプロピレン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。一方、耐衝撃性に優れた成形品が得られる観点からは、ポリオレフィン（A）として、ポリエチレン系樹脂が好ましく、ポリエチレンがより好ましく、高密度ポリエチレンがさらに好ましい。

[0018] 樹脂組成物（E）に含有されるEVOH（B）は、エチレンービニルエステル共重合体をけん化することにより得ることができる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も使用できる。EVOH（B）のエチレン含有量は20～60モル%が好ましい。エチレン含有量が20モル%未満の場合には、樹脂組成物（E）中のEVOH（B）の熱安定性が悪化するおそれがある。エチレン含有量は23モル%以上がより好ましい。また、エチレン含有量が60モル%を超えるとバリア性が低下するおそれがある。エチレン含有量は55モル%以下がより好ましく、50モル%以下がさらに好ましい。一方、EVOH（B）のビニルエステル単位のけん化度はバリア性の観点から、80%以上が好ましく、98%以上がより好ましく、99%以上がさらに好ましい。EVOH（B）のエチレン含有量及びけん化度は、核磁気共鳴（NMR）法により求めることができる。

[0019] EVOH（B）は、本発明の効果を阻害しない範囲、一般的には5モル%以下の範囲で、エチレン及びビニルエステル以外の重合性単量体が共重合されていてもよい。このような重合性単量体としては、例えばプロピレン、1ーブテン、1ーヘキセン、4ーメチルー1ーペンテンなどの α -オレフィン；（メタ）アクリル酸エステル；アルキルビニルエーテル；Nー（2ージメチルアミノエチル）メタクリルアミドまたはその4級化物、Nービニルイミダゾールまたはその4級化物、Nービニルピロリドン、N，Nーブトキシメチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシランなどが挙げられる。

[0020] 本発明において使用されるEVOH (B) のMFR (メルトフローレート) (210℃、2160g荷重下で測定) は0.1~100g/10minが好適である。EVOH (B) のMFRが100g/10minを超える場合には、EVOH (B) と酸変性ポリオレフィン (C) の溶融粘度の差が大きくなり過ぎて、樹脂組成物 (E) 中のEVOH (B) の分散性が不十分になり、熱安定性が低下するおそれがある。EVOH (B) のMFRは、50g/10min以下がより好適であり、30g/10min以下がさらに好適である。一方、EVOH (B) のMFRが0.1g/10min未満の場合には、酸変性ポリオレフィン (D) と粘度差が大きくなり過ぎて、樹脂組成物 (E) 中のEVOH (B) の分散性が不十分になり、耐衝撃性が不十分になるおそれがある。当該MFRは0.5g/10min以上がより好適である。

[0021] 樹脂組成物 (E) 中のEVOH (B) の含有量は、ポリオレフィン (A) 100質量部に対して、0.1~20質量部である。EVOH (B) の含有量が20質量部を超える場合には、樹脂組成物 (E) を溶融混練した際に、スクリーやダイへの付着物の量が増加するうえに、得られる成形品の耐衝撃性が低下する。当該含有量は、15質量部以下が好ましい。一方、EVOH (B) の含有量が0.1質量部未満の場合には、EVOH (B) に起因するスクリーやダイへの付着物の問題や耐衝撃性の問題が生じにくいため、本発明を採用するメリットが小さい。当該含有量は、1質量部以上が好適である。

[0022] 樹脂組成物 (E) に含有される酸変性ポリオレフィン (C) としては、ポリオレフィンを酸でグラフト変性させて得られるグラフト変性ポリオレフィンや、オレフィンと酸を共重合させて得られるオレフィン系共重合体が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。なかでも、酸変性ポリオレフィン (C) としてグラフト変性ポリオレフィンが好適である。ポリオレフィン (A) との相溶性に優れる観点から、酸変性ポリオレフィン (C) が、ポリオレフィン (A) と同じ種類のポリ

オレフィンを酸変性させたものであることが好ましい。例えば、ポリオレフィン（A）がポリプロピレンである場合には、酸変性ポリオレフィン（C）が酸変性ポリプロピレンであることが好ましく、ポリオレフィン（A）がポリエチレンである場合には、酸変性ポリオレフィン（C）が酸変性ポリエチレンであることが好ましい。

[0023] 酸変性ポリオレフィン（C）として用いられるグラフト変性ポリオレフィンとしては、ポリオレフィン（A）として用いられるものとして上述したポリオレフィンを酸でグラフト変性させたものが挙げられる。ポリオレフィンにグラフト化させる酸としては、不飽和カルボン酸またはその誘導体を用いることができ、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。このうち無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィンが最も好適である。

[0024] 酸変性ポリオレフィン（C）として用いられるオレフィン系共重合体としては、ポリオレフィン（A）として用いられるものとして上述したポリオレフィンに対してさらに共重合成分として酸を含有させたものが挙げられる。このとき用いられる酸としては、ポリオレフィンにグラフト化させる酸として上述したものが挙げられる。

[0025] 酸変性ポリオレフィン（C）の酸価は0.1～9 mg KOH/gである。このような酸価を有する酸変性ポリオレフィン（C）は、ポリオレフィン（A）やEVOH（B）との接着性に優れるため、ポリオレフィン（A）層とEVOH（B）層を有する多層構造体の接着層として用いられる。通常、このような多層構造体の回収物を用いて樹脂組成物（E）を製造した場合に樹脂組成物（E）に含有される。樹脂組成物（E）中に酸変性ポリオレフィン（C）が含有されることにより、樹脂組成物（E）中のEVOH（B）の分散性が向上して、得られる成形品の耐衝撃性が向上する。酸変性ポリオレフィン（C）の酸価が0.1 mg KOH/g未満の場合、樹脂組成物（E）中のEVOH（B）の分散性が低下して、得られる成形品の耐衝撃性が低下するうえに、酸変性ポリオレフィン（C）のポリオレフィン（A）やEVOH

(B) に対する接着性も低下する。酸変性ポリオレフィン (C) の酸価は、 0.5 mg KOH/g 以上が好適である。一方、酸変性ポリオレフィン (C) の酸価が 9 mg KOH/g を超える場合には、回収前の多層構造体を構成する樹脂の粘度マッチングが悪化し、得られる成形品の層厚みが不均一になるおそれがある。酸変性ポリオレフィン (C) の酸価は、 7 mg KOH/g 以下が好適であり、 5 mg KOH/g 以下がより好適であり、 3 mg KOH/g 以下がさらに好適である。酸変性ポリオレフィン (C) が複数種類の樹脂の混合物である場合には、それぞれの樹脂の酸価を混合質量比で加重平均した値を酸変性ポリオレフィン (C) の酸価とする。

[0026] 酸変性ポリオレフィン (C) の MFR (メルトフローレート、 190°C 、 2.16 kg 荷重下) が $0.1 \sim 100 \text{ g/10 min}$ であることが好適である。ポリオレフィン (A) 層と EVOH (B) 層を有する多層構造体の回収物を用いた樹脂組成物 (E) を製造した場合に、酸変性ポリオレフィン (C) の MFR がこのような範囲であることにより、酸変性ポリオレフィン (C) と、ポリオレフィン (A) 及び酸変性ポリオレフィン (D) の粘度のバランスが良好となる。その結果、EVOH (B) の分散性がさらに向上して、成形品としたときの耐衝撃性がさらに向上する。

[0027] 樹脂組成物 (E) 中の酸変性ポリオレフィン (C) の含有量は、ポリオレフィン (A) 100 質量部に対して、 $0.1 \sim 20$ 質量部である。酸変性ポリオレフィン (C) の含有量が 0.1 質量部未満の場合には、樹脂組成物 (E) 中の EVOH (B) の分散性が低下して、得られる成形品の耐衝撃性が低下する。当該含有量は、 0.5 質量部以上が好適であり、 2 質量部以上がより好適である。一方、酸変性ポリオレフィン (C) の含有量が 20 質量部を超える場合には、得られる成形品の耐衝撃性が低下するおそれがある。

[0028] 樹脂組成物 (E) に含有される酸変性ポリオレフィン (D) としては、ポリオレフィンを酸でグラフト変性させて得られるグラフト変性ポリオレフィンや、オレフィンと酸を共重合させて得られるオレフィン系共重合体が挙げられる。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、2 種以上を組合せて用いて

もよい。なかでも、酸変性ポリオレフィン（D）としてグラフト変性ポリオレフィンが好適である。ポリオレフィン（A）との相溶性に優れる観点から、酸変性ポリオレフィン（D）が、ポリオレフィン（A）と同じ種類のポリオレフィンを酸変性させたものであることが好ましい。例えば、ポリオレフィン（A）がポリプロピレンである場合には、酸変性ポリオレフィン（D）が酸変性ポリプロピレンであることが好ましく、ポリオレフィン（A）がポリエチレンである場合には、酸変性ポリオレフィン（D）が酸変性ポリエチレンであることが好ましい。また、酸変性ポリオレフィン（D）中の α -オレフィン単位の合計含有量は、95モル%を超えていることが好適である。

[0029] 酸変性ポリオレフィン（D）として用いられるグラフト変性ポリオレフィンとしては、ポリオレフィン（A）として用いられるものとして上述したポリオレフィンを酸でグラフト変性させたものが挙げられる。このとき用いられる酸としては、酸変性ポリオレフィン（C）の製造に用いられる酸として上述したものが挙げられる。このうち無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィンが最も好適に用いられる。

[0030] 酸変性ポリオレフィン（D）として用いられるオレフィン系共重合体としては、ポリオレフィン（A）として用いられるものとして上述したポリオレフィンに対してさらに共重合成分として酸を含有させたものが挙げられる。このとき用いられる酸としては、酸変性ポリオレフィン（C）の製造に用いられる酸として上述したものが挙げられる。

[0031] 酸変性ポリオレフィン（D）の酸価は10mg KOH/gを超えて、120mg KOH/g以下である。樹脂組成物（E）中にこのような高い酸価を有する酸変性ポリオレフィン（D）が含有されることにより、樹脂組成物（E）を長時間連続して熔融成形した場合でもスクリーやダイへ付着する劣化物の量が低減されるとともに、得られる成形品の耐衝撃性が向上する。酸変性ポリオレフィン（D）の酸価は、12mg KOH/g以上が好適であり、18mg KOH/g以上がより好適であり、25mg KOH/g以上がさらに好適であり、35mg KOH/g以上が特に好適であり、40mg KO

H/g以上が最も好適である。一方、酸変性ポリオレフィン(D)の酸価は100mg KOH/g以下が好適であり、70mg KOH/g以下がより好適である。酸変性ポリオレフィン(D)が複数種類の樹脂の混合物である場合には、それぞれの樹脂の酸価を混合質量比で加重平均した値を酸変性ポリオレフィン(D)の酸価とする。

[0032] 樹脂組成物(E)中の酸変性ポリオレフィン(D)の含有量は、ポリオレフィン(A)100質量部に対して、0.1~10質量部である。酸変性ポリオレフィン(D)の含有量が0.1質量部未満の場合、スクリーやダイへ付着する劣化物の量を低減させる効果や得られる成形品の耐衝撃性を向上させる効果が得られない。酸変性ポリオレフィン(D)の含有量は、0.5質量部以上が好適であり、1質量部以上がより好適である。一方、酸変性ポリオレフィン(D)の含有量が10質量部を超える場合には、酸変性ポリオレフィン(D)とEVOH(B)との過剰な反応により樹脂組成物(E)の熱安定性が低下するおそれがある。酸変性ポリオレフィン(D)の含有量は、8質量部以下が好適である。

[0033] 酸変性ポリオレフィン(D)のMFR(メルトフローレート、190℃、2.16kg荷重下)が5g/10min以上であることが好適である。酸変性ポリオレフィン(D)のMFRが5g/10min未満の場合、樹脂組成物(E)を溶融混練した際に、スクリーやダイへの付着物の量が増加するおそれや、得られる成形品の耐衝撃性が低下するおそれがある。酸変性ポリオレフィン(D)のMFRは10g/10min以上がより好適であり、15g/10min以上がさらに好適であり、20g/10min以上が特に好適である。一方、酸変性ポリオレフィン(D)のMFRは、通常、1000g/10min以下である。

[0034] 樹脂組成物(E)における、ポリオレフィン(A)のMFR(190℃、2.16kg荷重下)に対する酸変性ポリオレフィン(D)のMFR(190℃、2.16kg荷重下)の比(D/A)が50以上である必要がある。これにより、樹脂組成物(E)を長時間連続して溶融成形した場合でもスク

リユーやダイへ付着する劣化物の量が低減されるとともに、得られる成形品の耐衝撃性が向上する。当該比 (D/A) は100以上が好適であり、150以上がより好適であり、200以上がさらに好適であり、400以上が特に好適であり、500以上が最も好適である。一方、前記比 (D/A) は、20000以下が好適であり、10000以下がより好適であり、5000以下がさらに好適であり、2000以下が特に好適である。

[0035] 樹脂組成物 (E) における、酸変性ポリオレフィン (C) の酸価と酸変性ポリオレフィン (D) の酸価の差が10 mg KOH/g 以上であることが好適である。当該酸価の差が10 mg KOH/g 未満の場合、樹脂組成物 (E) を熔融混練した際に、スクリユーやダイへの付着物の量が増加するおそれや、得られる成形品の耐衝撃性が低下するおそれがある。酸変性ポリオレフィン (C) の酸価と酸変性ポリオレフィン (D) の酸価の差が15 mg KOH/g 以上であることがより好適であり、20 mg KOH/g 以上であることがさらに好適であり、25 mg KOH/g 以上であることが特に好適であり、30 mg KOH/g 以上であることが最も好適である。

[0036] 樹脂組成物 (E) に、本発明の効果を阻害しない範囲でポリオレフィン (A)、EVOH (B)、酸変性ポリオレフィン (C) 及び酸変性ポリオレフィン (D) 以外の他の添加剤を含有させることもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、充填剤、帯電防止剤を挙げることができる。添加剤の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。樹脂組成物 (E) 中における他の添加剤の含有量は、通常50質量%以下であり、20質量%以下が好適であり、10質量%以下がより好適である。

[0037] 酸化防止剤：2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)、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)

など。

- [0038] 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、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'-t-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-オクトキシベンゾフェノンなど。
- [0039] 可塑剤：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、リン酸エステルなど。
- [0040] 滑剤：ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、N-オレイルパルミトアミド、N-ステアリルエルカアミド、流動パラフィン、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリオレフィンワックス、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベヘン酸、モンタン酸、ステアリン酸ステアリル、ラウリン酸ステアリル、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛など。
- [0041] 充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウムなど。
- [0042] 帯電防止剤：グリセリンモノ脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、アルキルジエタノールアミン、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリウムベタインなど。
- [0043] 次に、ポリオレフィン (A)、EVOH (B)、酸変性ポリオレフィン (C) 及び酸変性ポリオレフィン (D) を混合して、本発明の樹脂組成物 (E) を得る方法、および樹脂組成物 (E) の成形方法について説明する。
- [0044] 樹脂組成物 (E) を得るための各成分の混合方法について特に制限はなく

、ポリオレフィン（A）、EVOH（B）、酸変性ポリオレフィン（C）及び酸変性ポリオレフィン（D）を一度にドライブレンドして溶融混練する方法；ポリオレフィン（A）、EVOH（B）、酸変性ポリオレフィン（C）及び酸変性ポリオレフィン（D）の一部を予め溶融混練してから、他の成分を配合して溶融混練する方法；ポリオレフィン（A）、EVOH（B）、酸変性ポリオレフィン（C）及び酸変性ポリオレフィン（D）の一部又は全部を含有する多層構造体と、他の成分を配合して溶融混練する方法が挙げられる。

[0045] 樹脂組成物（E）の製造方法として、ポリオレフィン（A）層、EVOH（B）層及び酸変性ポリオレフィン（C）層を含む多層構造体の回収物と、酸変性ポリオレフィン（D）を含有する回収助剤とを溶融混練する方法が好適である。ここで、多層構造体の回収物とは、当該多層構造体からなる成形品を製造する際に発生するバリ等のスクラップや成形時の不合格品等の回収物である。また、このような回収物を溶融混練する際に配合される添加剤を回収助剤といい、ここでは、酸変性ポリオレフィン（D）を含有する回収助剤が用いられる。前記回収助剤中の酸変性ポリオレフィン（D）の含有量は、5～100質量%が好適である。酸変性ポリオレフィン（D）の含有量は、10質量%以上がより好適であり、20質量%以上がさらに好適であり、50質量%以上が特に好適である。

[0046] なかでも、ポリオレフィン（A）及び酸変性ポリオレフィン（D）を含有し、ポリオレフィン（A）に対する酸変性ポリオレフィン（D）の質量比（ D/A ）が0.1～10であり、ポリオレフィン（A）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）が0.01～10g/10minであり、酸変性ポリオレフィン（D）の酸価が10mgKOH/gを超えて、120mgKOH/g以下であり、かつポリオレフィン（A）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）に対する酸変性ポリオレフィン（D）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）の比（ D/A ）が50以上である回収助剤が好ましい。当該回収助剤は、ポリオレフィン（A）層、EVOH（B）層及び酸変性ポ

リオレフィン（C）層を含む多層構造体の回収を始め、ポリオレフィンとEVOHとを含む成形品の回収に広く用いることができる。

[0047] 前記回収助剤に用いられるポリオレフィン（A）及び酸変性ポリオレフィン（D）として、樹脂組成物（E）に用いられるものとして上述したものが用いられる。ポリオレフィン（A）に対する酸変性ポリオレフィン（D）の質量比（D/A）は0.1～1.0である。酸変性ポリオレフィン（D）に対して、ポリオレフィン（A）をこのような質量比で混合することにより、前記回収助剤をポリオレフィン（A）層、EVOH（B）層及び酸変性ポリオレフィン（C）層を含む多層構造体の回収物とともに溶融混練する際に、スクリーやダイへの付着物の量がさらに低減されるとともに、得られる成形品の耐衝撃性がさらに向上する。質量比（D/A）は0.2以上が好ましく、0.5以上がより好ましく、1以上がさらに好ましい。

[0048] 前記回収助剤における、ポリオレフィン（A）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）に対する酸変性ポリオレフィン（D）のMFR（190℃、2.16kg荷重下）の比（D/A）が50以上である必要がある。これにより、前記回収助剤をポリオレフィン（A）層、EVOH（B）層及び酸変性ポリオレフィン（C）層を含む多層構造体の回収物とともに溶融混練する際に、スクリーやダイへの付着物の量がさらに低減されるとともに、得られる成形品の耐衝撃性がさらに向上する。当該比（D/A）は100以上が好適であり、150以上がより好適であり、200以上がさらに好適であり、400以上が特に好適であり、500以上が最も好適である。一方、前記比（D/A）は、20000以下が好適であり、10000以下がより好適であり、5000以下がさらに好適であり、3000以下が特に好適である。

[0049] 相溶性の観点から、前記回収助剤に含有されるポリオレフィン（A）と回収される多層構造体に含まれるポリオレフィン（A）とは同じ種類のポリオレフィンであることが好ましい。例えば、回収される多層構造体に含まれるポリオレフィン（A）がポリプロピレンである場合には、前記回収助剤に含

有されるポリオレフィン（A）もポリプロピレンであることが好ましく、回収される多層構造体に含まれるポリオレフィン（A）がポリエチレンである場合には、前記回収助剤に含有されるポリオレフィン（A）もポリエチレンであることが好ましい。

[0050] 前記回収助剤中のポリオレフィン（A）及び酸変性ポリオレフィン（D）の合計含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。前記回収助剤は本発明の効果を阻害しない範囲でポリオレフィン（A）及び酸変性ポリオレフィン（D）以外の他の添加剤を含有してもよい。このような添加剤としては、樹脂組成物（E）に含有される他の添加剤として上述したものが挙げられる。

[0051] 酸変性ポリオレフィン（D）に対して、ポリオレフィン（A）や他の成分を配合する場合は、それらを予め溶融混練して、それら全てを含有する樹脂組成物としてから回収物に添加することが好ましい。このような回収助剤は、好適にはペレット形状で回収物に配合される。回収物は、適当な寸法に粉碎しておくことが好ましく、粉碎された回収物に対してペレット形状の回収助剤を混合することが好適である。

[0052] 樹脂組成物（E）の原料として、未使用の樹脂のみを用いても構わないが、原料の少なくとも一部として、多層構造体の回収物を用いることにより、廃棄物量が抑制されるので環境保全の観点から好ましく、コスト低減の効果も得られる。樹脂組成物（E）中の前記回収物の量は、50質量%以上であることが好適である。

[0053] さらに、樹脂組成物（E）の原料とされる回収物が、ポリオレフィン（A）層、EVOH（B）層及び酸変性ポリオレフィン（C）層に加えて、樹脂組成物（E）層を含有する多層構造体からなるものであることも好ましい。すなわち、樹脂組成物（E）層を含有する多層構造体からなる成形品を製造し、その成形品の回収物を、再び同様の多層構造体における樹脂組成物（E）層の原料として用いることが好ましい。

[0054] 樹脂組成物（E）が、ポリオレフィン（A）、EVOH（B）、酸変性ポ

リオレフィン (C) 及び酸変性ポリオレフィン (D) 以外の他の成分を含む場合、それらの成分を含有させる方法は特に限定されず、上述の (A)、(B)、(C)、(D) の各成分と同様の操作で含有させることができる。ポリオレフィン (A) 層、EVOH (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を含む多層構造体の回収物を用いて樹脂組成物 (E) を製造する場合、当該多層構造体のいずれかの層に他の成分が含有されていてもよい。また、酸変性ポリオレフィン (D) を含有する回収助剤に他の成分が含有されていてもよい。

[0055] 樹脂組成物 (E) 層、ポリオレフィン (A) 層、EVOH (B) 層、及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を含む多層構造体が本発明の好適な実施態様である。前記多層構造体の層構成としては以下のようなものが例示される。

[0056] 5層 A/C/B/C/E

[0057] 6層 A/C/B/C/E/A、E/A/C/B/C/A、A/E/C/B/C/E、E/A/C/B/C/E

[0058] 7層 A/E/C/B/C/E/A、A/E/C/B/C/A/E、E/A/C/B/C/A/E

[0059] 前記多層構造体において、層間の接着性が向上する観点から、EVOH (B) 層と酸変性ポリオレフィン (C) 層とが接触していることが好適である。

[0060] 前記多層構造体における、ポリオレフィン (A) 層の合計厚みに対するEVOH (B) 層の合計厚みの比 (B/A) が0.5/100~20/100であることが好適である。当該厚み比 (B/A) が0.5/100未満の場合には、バリア性が不十分になるおそれがある。一方、当該厚み比が (B/A) が20/100を超える場合には、耐衝撃性が低下するおそれや、コスト高になるおそれがある。

[0061] 前記多層構造体における、ポリオレフィン (A) 層の合計厚みに対する酸変性ポリオレフィン (C) 層の合計厚みの比 (C/A) が0.5/100~20/100であることが好適である。当該厚み比 (C/A) が0.5/1

00未満の場合には、層間接着性が不十分になるおそれがある。一方、当該厚み比 (C/A) が $20/100$ を超える場合には、多層構造体の製造に用いられる樹脂の粘度マッチングが悪化して、多層構造体を製造する際に、層厚みが不均一になるおそれがある。

[0062] 前記多層構造体における、ポリオレフィン (A) 層の合計厚みに対する樹脂組成物 (E) 層の合計厚みの比 (E/A) が $5/100 \sim 60/100$ であることが好適である。当該厚み比 (E/A) が $5/100$ 未満の場合には、コスト高になるおそれがある。一方、当該厚み比 (E/A) が $80/100$ を超える場合には、耐衝撃性が低下するおそれがある。

[0063] 前記多層構造体の全体厚みは、用途に応じて適宜設定することができる。前記全体厚みは、 $100 \sim 8000 \mu\text{m}$ が好適である。全体厚みが $100 \mu\text{m}$ 以上であることにより、剛性の高い多層構造体を得られる。全体厚みが $500 \mu\text{m}$ 以上であることがより好適である。一方、全体厚みが $8000 \mu\text{m}$ 以下であることにより、フレキシブルな多層構造体を得られる。全体厚みが $7000 \mu\text{m}$ 以下であることがより好適である。

[0064] 前記多層構造体の製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、一般のポリオレフィンの分野において実施されている成形方法、例えば、押出成形、ブロー成形、射出成形、熱成形等を挙げることができる。なかでも、共押出成形及び共射出成形が好適であり、共押出成形がより好適である。

[0065] 樹脂組成物 (E) 層を有する燃料容器が樹脂組成物 (E) の好適な実施態様である。そして、樹脂組成物 (E) 層に加えて、さらにポリオレフィン (A) 層、EVOH (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を有する燃料容器が前記多層構造体の好適な実施態様である。このとき、当該燃料容器が、(B) 層の内外層に (C) 層を介して、(A) 層又は (E) 層を有するものであることが好ましい。当該燃料容器は中間層の (B) 層の両側に (C) 層を介して (A) 層又は (E) 層を有するものである。

[0066] 前記燃料容器において、EVOH (B) 層の内側にある各層の厚みの合計を I とし、(B) 層の外側にある各層の厚みの合計を O としたときの厚み比

(l/o) が $50/50$ より小さいことが好ましい。言い換えれば、EVOH (B) 層を、全体厚みに対し内側寄りの位置に配置するということである。ここで、内側あるいは外側の一部に (A) 層、(C) 層及び (E) 層以外の層を有する場合には、その厚みを l 、 o に加えるものである。なお、本発明の燃料容器における各層の厚みは、容器の胴部の平均厚みのことをいう。かかる位置に EVOH (B) 層を配置することで、全体層厚みに対して中心に配置する場合に比較してガソリンバリア性および耐衝撃性が改善される。

(l/o) $\leq 45/55$ であることがより好ましく、(l/o) $\leq 40/60$ であることがさらに好ましく、(l/o) $\leq 35/65$ であることが特に好ましく、(l/o) $\leq 30/70$ であることが最適である。ただし、最内層は (A) 層、(C) 層又は (E) 層が好ましい。燃料容器を成形する方法として好ましいのは共押出ブロー成形方法であるが、このとき円筒状熔融ポリソンを金型で切断、接着しなければならず、その際最内層同士が互いに接する形で接着することで円筒状開口部を閉じることになる。最内層が、(A) 層、(C) 層又は (E) 層であることにより、この閉じた部分（ピンチオフ部分という）の接着強度が向上する。この観点から、(l/o) $\geq 1/99$ が好ましく、(l/o) $\geq 2/98$ がより好ましく、(l/o) $\geq 5/95$ が特に好ましく、(l/o) $\geq 10/90$ が最適である。

[0067] また、(B) 層の厚みを X とし、全体厚みを Y としたときの厚み比 (X/Y) が下記 (1) 式を満足することも好ましい。

$$0.005 \leq (X/Y) \leq 0.13 \quad (1)$$

[0068] (X/Y) が 0.005 未満である場合、ガソリンバリア性が低下するおそれがある。 (X/Y) の値は好ましくは 0.01 以上であり、より好ましくは 0.02 以上である。一方、(X/Y) が 0.13 以上である場合、耐衝撃性が低下するおそれや、EVOH (B) を大量に用いることでコストが上昇するおそれがある。 (X/Y) の値は好ましくは 0.10 以下であり、より好ましくは 0.07 以下である。

[0069] 本発明の燃料容器の層構成としては以下のようなものが好ましい。この例

示において、左が内側で右が外側である。

- [0070] 5層 (内側) A/C/B/C/E (外側)、E/C/B/C/A
- [0071] 6層 A/C/B/C/E/A、A/E/C/B/C/A、E/C/B/C/E/A、A/E/C/B/C/E、E/E/C/B/C/A、A/C/B/C/E/E
- [0072] 7層 A/E/C/B/C/E/A、A/E/C/B/C/E/E、E/E/C/B/C/E/A
- [0073] 本発明の樹脂組成物 (E) は、溶融成形を長時間連続して行った場合でもスクリーやダイへ付着する劣化物の量が少ない。なおかつ樹脂組成物 (E) を用いることにより耐衝撃性及び外観に優れた多層構造体からなる成形品が得られる。当該成形品は、食品包装容器、燃料容器などに好適に用いられる。

実施例

- [0074] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。
- [0075] [MFR]
- JIS K 7210に準拠して樹脂のMFRを測定した。
- [0076] [樹脂の酸価]
- JIS K 2501に基づいて、酸変性ポリオレフィンの酸価を測定し、酸価から酸変性量 (mmol/g) を算出した。溶剤はキシレンを使用した。
- [0077] [試験片の耐衝撃性]
- JIS K 7110に準じてIZOD衝撃強度測定を行った。射出成形機 (日精製、FS-80S) を用いて、樹脂組成物ペレットの射出成形を行った後、得られた成形品 (長さ80mm、幅10mm、厚さ4mm) をノッチング加工することにより試験片を得た。デジタル衝撃試験機 (株式会社東洋精機製作所製) を用い、得られた試験片の23℃および-40℃におけるIZOD衝撃強度 (kJ/m²) を測定した。
- [0078] [分散性]

樹脂組成物ペレットの切断面を電子染色し、走査電子顕微鏡で観察することにより、ポリオレフィン（A）中に分散したEVOH（B）の粒径を求めた。

[0079] [燃料容器の50%破壊高さの測定]

燃料容器に、エチレングリコールを内容積に対して60体積%充填し、 -40°C の冷凍室に3日間放置した後、コンクリート上に落下させ、ボトルが破壊（容器内部のエチレングリコールが漏れる）する落下高さを求めた。破壊高さは、 $n=30$ の試験結果を用いて、JIS試験法（K7211の「8. 計算」の部分）に示される計算方法を用いて、50%破壊高さを求めた。

[0080] [ポリオレフィン（A）]

・A1：密度 0.900 g/cm^3 、MFR（ 190°C 、 2.16 kg 荷重下で測定） $1\text{ g}/10\text{ min}$ であるポリプロピレン

・A2：密度 0.945 g/cm^3 、MFR（ 190°C 、 2.16 kg 荷重下で測定） $0.03\text{ g}/10\text{ min}$ である高密度ポリエチレン

[0081] [EVOH（B）]

・B1：エチレン含有量32モル%、けん化度99.9モル%、MFR（ 190°C 、 2.16 kg 荷重） $1.6\text{ g}/10\text{ min}$ 、密度 1.19 g/cm^3 であるEVOH

[0082] [酸変性ポリオレフィン（C）]

・C1：三井化学株式会社製無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン「ADMER（登録商標）QF500」[密度 0.900 g/cm^3 、MFR（ 190°C 、 2.16 kg 荷重下で測定） $1.1\text{ g}/10\text{ min}$ 、酸価 1.1 mg KOH/g]

・C2：三井化学株式会社製無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン「ADMER（登録商標）GT6」[密度 0.92 g/cm^3 、MFR（ 190°C 、 2.16 kg 荷重下で測定） $1.1\text{ g}/10\text{ min}$ 、酸価 1.5 mg KOH/g]

[0083] [酸変性ポリオレフィン（D）]

・ D 1 ~ D 8 :

ポリプロピレン (P P 、 密度 0.91 g/cm^3) 、 無水マレイン酸 (M A n) 及び 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン (開始剤) を溶融混練した後、ペレット化して得られた無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (D 1 ~ D 8) を用いた。無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (D 1 ~ D 8) の酸価及び M F R (190°C 、 2.16 kg 荷重下で測定) を表 1 に示す。

・ D 9 ~ D 1 5 :

高密度ポリエチレン (密度 0.95 g/cm^3 である P E 1 又は密度 0.93 g/cm^3 である P E 2) 、 無水マレイン酸及び 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサンを溶融混練した後、ペレット化して得られた無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン (D 9 ~ D 1 5) を用いた。無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン (D 9 ~ D 1 5) の酸価及び M F R (190°C 、 2.16 kg 荷重下で測定) を表 2 に示す。

[0084] 実施例 1

[回収助剤の製造]

ポリプロピレン (A 1) 2 5 質量部、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (D 1) 7 5 質量部をドライブレンドしてから、二軸押出機 (株式会社東洋精機製作所製 「 2 D 2 5 W 」 、 径 25 mm) を用いて、 215°C にて溶融混練した後、ペレタイザーを用いてペレット化して回収助剤を得た。

[0085] [ロングラン性評価]

得られた回収助剤 2. 4 質量部、ポリプロピレン (A 1) 1 0 0 質量部、E V O H (B 1) 8. 6 質量部、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (C 1) 1 0 質量部をドライブレンドした後、単軸押出機 (プラスチック工学研究所社製 「 G T - 4 0 - 2 6 」 径 40 mm) を用いて、 215°C にて溶融混練した後、ペレット化して樹脂組成物 (E) ペレットを得た。このときの溶融混練条件を以下に示す。得られた樹脂組成物 (E) ペレットを再度同じ単軸押出機に投入して同じ条件で溶融混練した後、ペレット化して樹脂

組成物（E）ペレットを得た。得られた樹脂組成物（E）ペレットを同様に溶融混練する工程をさらに3回繰り返した。前記単軸押出機に低密度ポリエチレンを供給して15分間運転した後、スクリー及びダイを取り外してスクリー付着物及び目ヤニ（ダイへの付着物）をそれぞれ採取して、秤量した。また、得られた樹脂組成物（E）ペレット（溶融混練を5回繰り返したものの）の耐衝撃性及び分散性を上記の方法により評価した。これらの結果を表3に示す。

スクリー回転数：95 rpm

シリンダー、ダイ温度設定：C1/C2/C3/C4/C5/D=200℃/215℃/215℃/215℃/215℃/215℃

[0086] 溶融混練の繰り返し数と目ヤニ付着量との関係性を評価した。溶融混練の繰り返し数を1～4回として、樹脂組成物（E）ペレットの製造と得られた樹脂組成物（E）ペレットの再溶融混練を行った後、目ヤニ付着量を秤量した。樹脂組成物（E）ペレットの製造や再溶融混練、目ヤニ付着量の秤量は上記と同じ方法で行った。図1に、溶融混練の繰り返し数に対して、目ヤニ付着量をプロットした。また、上述した溶融混練を5回繰り返した際の日ヤニ付着量も併せてプロットした。

[0087] 実施例2、3

前記回収助剤、EVOH（B）、酸変性ポリオレフィン（C）の添加量を表3に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（E）ペレットの作製及び評価（溶融混練の繰り返し数と目ヤニ付着量との関係性の評価を除く）を行った。結果を表3に示す。

[0088] 実施例4～8、比較例1、2

酸変性ポリオレフィン（D）の種類を表3に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（E）ペレットの作製及び評価（溶融混練の繰り返し数と目ヤニ付着量との関係性の評価を除く）を行った。結果を表3に示す。

[0089] 実施例9

酸変性ポリオレフィン（D）のみからなる回収助剤を用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物（E）ペレットの作製及び評価（溶融混練の繰り返し数と目ヤニ付着量との関係の評価を除く）を行った。結果を表3に示す。

[0090] 比較例3

回収助剤の代わりにポリプロピレン（A1）のみ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の作製及び評価を行った。結果を表3及び図1に示す。

[0091] 実施例10、13～16、比較例4、5

ポリオレフィン（A）、酸変性ポリオレフィン（C）及び酸変性ポリオレフィン（D）の種類を表4に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物（E）ペレットの作製及び評価を行った。溶融混練の繰り返し数と目ヤニ付着量との関係の評価は実施例10のみ行った。結果を表4及び図2に示す。

[0092] 実施例11、12

前記回収助剤、EVOH（B）、酸変性ポリオレフィン（C）の添加量を表4に示すとおりに変更した以外は実施例10と同様にして樹脂組成物（E）ペレットの作製及び評価（溶融混練の繰り返し数と目ヤニ付着量との関係の評価を除く）を行った。結果を表4に示す。

[0093] 実施例17

酸変性ポリオレフィン（D）のみからなる回収助剤を用いたこと以外は、実施例10と同様にして樹脂組成物（E）ペレットの作製及び評価（溶融混練の繰り返し数と目ヤニ付着量との関係の評価を除く）を行った。結果を表4に示す。

[0094] 比較例6

回収助剤の代わりに高密度ポリエチレン（A2）のみを用いたこと以外は、実施例10と同様にして樹脂組成物ペレットの作製及び評価を行った。結果を表4及び図2に示す。

[0095] [表1]

		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
混合比 (質量部)	PP	100	100	100	100	100	100	100	100
	MA _n	2	1	2	4	1	2	0.2	0.1
	開始剤	0.06	0.03	0.09	0.12	0.04	0.06	0.03	0.03
MFR(g/10 min)		>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
酸価(mgKOH/g)		45	16	56	104	23	47	4.5	1.9

[0096] [表2]

		D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15
混合比 (質量部)	PE1	100	100	100	-	100	100	100
	PE2	-	-	-	100	-	-	-
	MA _n	3	1	1	1	2	0.5	0.1
	開始剤	0.1	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
MFR(g/10 min)		25	14	23	470	7	1.8	1.1
酸価(mgKOH/g)		47	14	16	15	31	9	1.5

[0097]

[表3]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	
回収 助剤	種類	—	D1	D1	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D1	D7	D8	—	
	酸変性 PO(D)	mgKOH/g	45	45	45	16	56	104	23	47	45	4.5	1.9	—	
	MFR	g/10min	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	25	5.8	—	
	含有量	質量部	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	—	
	種類	—	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	—	A1	A1	A1	
	MFR	g/10min	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	含有量	質量部	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	100
	MFR比(D/A)	—	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	—	25	6	—
	回収助剤	配合量	2.4	1	10	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	樹脂組 成物(E)	種類	—	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
MFR		g/10min	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
含有量		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
種類		—	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	
含有量		質量部	8.6	1	15	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	
種類		—	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	
酸変性 PO(C)		mgKOH/g	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
含有量		質量部	10	1	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
MFR比(D/A)		—	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	25	6	—
評価		目ヤニ付着量	mg	0	0	40	670	50	20	310	10	30	1100	980	1200
	スクリーン付着量	mg	2.8	1.2	5	15	2.2	11	13	2.6	3.7	24	26	25	
	分散性	um	0.22	0.19	0.25	0.3	0.2	0.22	0.27	0.22	0.25	0.4	0.41	0.43	
	衝撃強度 (23°C)	kJ/m ²	32	33	29	21	29	33	24	27	27	5	5	5	
	衝撃強度 (-40°C)	kJ/m ²	10	11	7	5	11	13	6	6	7	2	3	2	

[表4]

種類		単位	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例4	比較例5	比較例6
回収 助剤	酸変性 PO(D)	—	D9	D9	D9	D10	D11	D12	D13	D9	D14	D15	—
	酸価	mgKOH/g	47	47	47	14	16	15	31	47	9	1.5	—
	MFR	g/10min	25	25	25	14	23	470	13.0	25	1.8	1.1	—
樹脂組 成物(E)	含有量	質量部	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	—
	種類	—	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	—	A2	A2	A2
	MFR	g/10min	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	—	0.03	0.03	0.03
評価	含有量	質量部	25	25	25	25	25	25	25	—	25	25	100
	MFR比(D/A)	—	833	833	833	467	767	15667	233	—	60	37	—
	回収助剤 配合量	質量部	2.4	1	10	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
樹脂組 成物(E)	種類	—	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	PO(A)	g/10min	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	含有量	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂組 成物(E)	種類	—	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
	含有量	質量部	8.6	1	15	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
	種類	—	C2	C2	C2	C2	C2	C2	C2	C2	C2	C2	C2
評価	酸変性 PO(C)	mgKOH/g	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	含有量	質量部	10	1	15	10	10	10	10	10	10	10	10
	MFR比(D/A)	—	833	833	833	467	767	15667	233	833	60	37	—
評価	目ヤニ付着量	mg	370	210	450	480	490	530	290	470	830	820	880
	スクリーン付着量	mg	0	0	10	22	29	31	14	11	45	44	48
	分散性	um	0.17	0.15	0.21	0.23	0.22	0.24	0.21	0.21	0.24	0.27	0.28
評価	衝撃強度 (23°C)	kJ/m ²	83	83	76	45	42	41	83	74	34	35	30
	衝撃強度 (-40°C)	kJ/m ²	46	47	41	31	29	27	49	33	21	20	17

[0099] 酸価が0.1 ~ 9 mg KOH / g である酸変性ポリオレフィン (C) と酸

価が 10 mg KOH/g を超えて、 120 mg KOH/g 以下である酸変性ポリオレフィン (D) を含み、ポリオレフィン (A) のMFRに対する酸変性ポリオレフィン (D) のMFRの比 (D/A) が50以上である本発明の樹脂組成物 (E、実施例1~17) は、目ヤニ付着量及びスクリー付着物量が少なく、EVOH (B) の分散性に優れるとともに、得られる成形品の耐衝撃強度も高かった。一方、酸変性ポリオレフィン (C) と酸価が 10 mg KOH/g 未満である酸変性ポリオレフィンを含み、かつMFRの比 (D/A) が50未満である樹脂組成物 (比較例1、2、5)、酸変性ポリオレフィン (C) と酸価が 10 mg KOH/g 未満である酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物 (比較例4)、酸変性ポリオレフィンとして、酸変性ポリオレフィン (C) のみ含む樹脂組成物 (比較例3、6) は、上記全ての性能が不十分であった。

[0100] 図1に示されるとおり、酸変性ポリオレフィンとして、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (C1) のみ含む樹脂組成物 (比較例3) を繰り返し溶融混練した場合、溶融混練の繰り返し数が増えるにつれて、目ヤニ付着量が増加した。一方、(C1) に加えて、酸価が 45 mg KOH/g である無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (D1) を含有する本発明の樹脂組成物 (E、実施例1) を繰り返し溶融混練した場合、驚くべきことに溶融混練を繰り返し行った場合でも目ヤニの付着は確認されなかった。

[0101] また、図2に示されるとおり、酸変性ポリオレフィンとして、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン (C2) のみ含む樹脂組成物 (比較例6) を繰り返し溶融混練した場合、繰り返し数に関わらず、一定量の目ヤニが付着した。一方、(C2) に加えて、酸価が 47 mg KOH/g である無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン (D9) を含有する本発明の樹脂組成物 (E、実施例10) を繰り返し溶融混練した場合、驚くべきことに繰り返し数が増えるにつれて、目ヤニ付着量が減少した。

[0102] 実施例18

[回収物の製造]

ポリプロピレン (A1)、EVOH (B1) 及び無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (C1) を用いて、下記の条件にて3種5層の多層フィルム (A1 : 208 μ m / C1 : 16 μ m / B1 : 32 μ m / C1 : 16 μ m / A1 : 208 μ m) を作製した。

・ポリプロピレン (A1)

押出機 : 32 mm ϕ 押出機 GT-32-A (プラスチック工学研究所社製)

押出温度 : 供給部 / 圧縮部 / 計量部 / ダイ = 170 / 210 / 220 / 220 $^{\circ}$ C

ダイ : 300 mm 幅コートハンガーダイ (プラスチック工学研究所社製)

・EVOH (B)

押出機 : 20 mm ϕ 押出機 ラボ機ME型CO-EXT (株式会社東洋精機製作所製)

押出温度 : 供給部 / 圧縮部 / 計量部 / ダイ = 180 / 210 / 220 / 220 $^{\circ}$ C

ダイ : 300 mm 幅コートハンガーダイ (プラスチック工学研究所社製)

・無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (C1)

押出機 : 20 mm ϕ 押出機 SZW20GT-20MG-STD (株式会社テクノベル製)

押出温度 : 供給部 / 圧縮部 / 計量部 / ダイ = 170 / 210 / 220 / 220 $^{\circ}$ C

ダイ : 300 mm 幅コートハンガーダイ (プラスチック工学研究所社製)

[0103] 得られた多層フィルムを径8 mm ϕ メッシュの粉砕機で粉砕して回収物を得た。得られた回収物の質量比は、A1 / B1 / C1 = 100 / 10.2 / 7.8であった。

[0104] [多層フィルムの製造]

得られた回収物 118、6 質量部及び実施例 1 で得られた回収助剤 2、4 質量部をドライブレンドして混合樹脂を得た。得られた混合樹脂、ポリプロピレン (A1)、EVOH (B1) 及び無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (C1) を用いて、4 種 6 層の多層フィルム (A1 : 208 μ m / 混合樹脂 [樹脂組成物 (E)] : 320 μ m / C1 : 16 μ m / B1 : 32 μ m / C1 : 16 μ m / A1 : 208 μ m) を作製した。このとき、ポリプロピレン (A1)、EVOH (B)、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (C1) は、上述した回収物を製造する条件と同じ条件で成形し、混合樹脂 [樹脂組成物 (E) 層] は、以下の条件で成形した。

押出機 : 32 mm ϕ 押出機 GT-32-A (プラスチック工学研究所社製)

押出温度 : 供給部 / 圧縮部 / 計量部 / ダイ = 170 / 210 / 220 / 220 $^{\circ}$ C

ダイ : 300 mm 幅コートハンガーダイ (プラスチック工学研究所社製)

[0105] 多層フィルムを連続して製造し、100 時間経過後に得られた多層フィルムの外観を以下の基準で評価した。結果を表 5 に示す。

A : 多層フィルムにスジが観察された。

B : 多層フィルムにスジが観察されなかった。

[0106] 実施例 19

ポリプロピレン (A1) の代わりに高密度ポリエチレン (A2) を用いたこと、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (C1) の代わりに無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン (C2) を用いたこと及び無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン (D1) の代わりに無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン (D9) を用いたこと以外は実施例 18 と同様にして多層フィルムの作製及び評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0107] 比較例 7

回収助剤の代わりにポリプロピレン(A 1)のみを用いたこと以外は実施例 1 8 と同様にして多層フィルムの作製及び評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0108] 比較例 8

回収助剤の代わりに高密度ポリエチレン (A 2) のみを用いたこと以外は実施例 1 9 と同様にして多層フィルムの作製及び評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0109] [表5]

		単位	実施例 18	実施例 19	比較例 7	比較例 8
樹脂組成物(E)	回収物					
	PO(A)	—	A1	A2	A1	A2
	厚み比	%	52	52	52	52
	EVOH(B)	—	B1	B1	B1	B1
	厚み比	%	4	4	4	4
	酸変性PO(C)	—	C1	C2	C1	C2
	厚み比	%	4	4	4	4
	種類	—	A1	A2	A1	A2
	含有量	質量部	25	25	100	100
	種類	—	D1	D9	—	—
含有量	質量部	75	75	—	—	
質量比(回収物/回収助剤)	—	118/2.4	117.2/2.4	118/2.4	117.2/2.4	
多層構造体	PO(A)層	—	A1	A2	A1	A2
	厚み比	%	52	52	52	52
	EVOH(B)層	—	B1	B1	B1	B1
	厚み比	%	4	4	4	4
	酸変性PO(C)層	—	C1	C2	C1	C2
	厚み比	%	4	4	4	4
	樹脂組成物(E)層		40	40	40	40
	厚み比	%	40	40	40	40
	評価	—	A	A	B	B
	スジ	—	A	A	B	B

[0110] 実施例 20

ポリオレフィン (A) として A2、EVOH (B) として B1、酸変性ポリエチレン (C) として無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン (C2)、回収物として実施例 10 の樹脂組成物 (E) ペレット (溶融混練を 5 回繰り返したもの) を用い、鈴木製工所製押出ブロー成形機「TB-ST-6P」にて 210℃ (内側) A/C/B/C/E/A (外側) の層構成の 4 種 6 層パリソンを押し出し、15℃の金型内でブローし、20秒冷却して全層厚み 2050 μm [(内側) A/C/B/C/E/A (外側) = 350/50/50/50/850/700 μm] の 500 mL 燃料容器 (底面直径は 100 mm、高さは 64 mm) を成形した。得られた燃料容器を 50%破壊高さの評価に用いた。評価結果を表 6 に示す。

[0111] 実施例 21

層構成を (内側) A/C/E/C/B/A (外側) = 350/50/850/50/50/700 μm とした以外は、実施例 20 と同様に燃料容器を成形し、50%破壊高さの評価した。評価結果を表 6 に示す。

[0112] 比較例 9、10

実施例 10 の樹脂組成物 (E) の代わりに、比較例 4 または 5 の樹脂組成物を用いた以外は実施例 20 と同様に燃料容器を成形し、50%破壊高さの評価した。評価結果を表 6 に示す。

[0113] [表6]

		単位	実施例20	実施例21	比較例9	比較例10	
燃料容器	PO (A) 層	種類	—	A2	A2	A2	
	EVOH (B) 層	種類	—	B1	B1	B1	
	酸変性PO (C) 層	種類	—	C2	C2	C2	
	樹脂組成物 (E) 層	種類	—	実施例10	実施例10	比較例4 比較例5	
	厚み比 (I/O)		—	4	1	4	4
	厚み比 (X/Y)		—	0.024	0.024	0.024	0.024
評価	50%破壊高さ	—	2.1	1.7	1.1	0.8	

請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン (A) 100質量部に対し、エチレンービニルアルコール共重合体 (B) を0.1～20質量部、酸変性ポリオレフィン (C) を0.1～20質量部、酸変性ポリオレフィン (D) を0.1～10質量部含有し、
- ポリオレフィン (A) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) が0.01～10g/10minであり、
- 酸変性ポリオレフィン (C) の酸価が0.1～9mg KOH/gであり、
- 酸変性ポリオレフィン (D) の酸価が10mg KOH/gを超えて、120mg KOH/g以下であり、かつ
- ポリオレフィン (A) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) に対する酸変性ポリオレフィン (D) のMFR (190℃、2.16kg荷重下) の比 (D/A) が50以上である、樹脂組成物 (E)。
- [請求項2] ポリオレフィン (A) 層、エチレンービニルアルコール共重合体 (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を含む多層構造体の回収物と、酸変性ポリオレフィン (D) を含有する回収助剤とを溶融混練する請求項1に記載の樹脂組成物 (E) の製造方法。
- [請求項3] 請求項1に記載の樹脂組成物 (E) 層、ポリオレフィン (A) 層、エチレンービニルアルコール共重合体 (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を含む多層構造体。
- [請求項4] 請求項1に記載の樹脂組成物 (E) 層を有する、燃料容器。
- [請求項5] さらにポリオレフィン (A) 層、エチレンービニルアルコール共重合体 (B) 層及び酸変性ポリオレフィン (C) 層を有し、
- (B) 層の内外層に (C) 層を介して、(A) 層又は樹脂組成物 (E) 層を有する、請求項4に記載の燃料容器。
- [請求項6] エチレンービニルアルコール共重合体 (B) 層の内側にある各層の厚みの合計をIとし、(B) 層の外側にある各層の厚みの合計をOと

したときの厚み比 (l/o) が $50/50$ より小さく、かつ

(B) 層の厚みを X とし、全体厚みを Y としたときの厚み比 (X/Y) が下記 (1) 式を満足する、請求項 5 に記載の燃料容器。

$$0.005 \leq (X/Y) \leq 0.13 \quad (1)$$

[請求項 7]

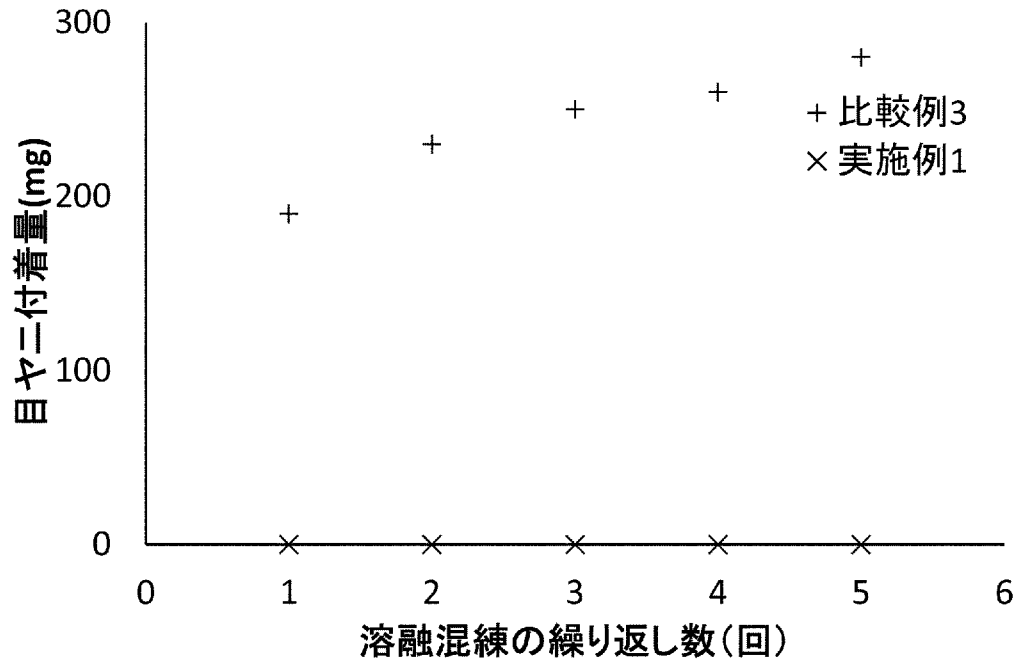
ポリオレフィン (A) 及び酸変性ポリオレフィン (D) を含有し、
ポリオレフィン (A) に対する酸変性ポリオレフィン (D) の質量比 (D/A) が $0.1 \sim 10$ であり、

ポリオレフィン (A) の MFR (190°C 、 2.16 kg 荷重下) が $0.01 \sim 10\text{ g}/10\text{ min}$ であり、

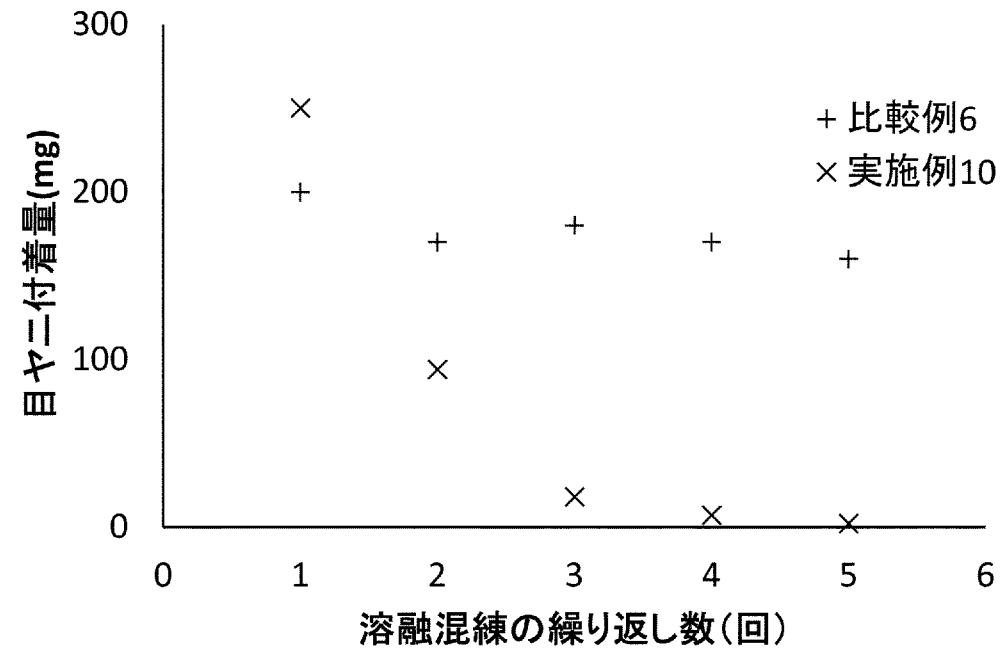
酸変性ポリオレフィン (D) の酸価が $10\text{ mg KOH}/\text{g}$ を超えて、
 $120\text{ mg KOH}/\text{g}$ 以下であり、かつ

ポリオレフィン (A) の MFR (190°C 、 2.16 kg 荷重下) に対する酸変性ポリオレフィン (D) の MFR (190°C 、 2.16 kg 荷重下) の比 (D/A) が 50 以上である、回収助剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L23/02 (2006.01) i, B32B27/32 (2006.01) i, C08L23/26 (2006.01) i, C08L29/04 (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. C08L23/02, B32B27/32, C08L23/26, C08L29/04

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/041258 A1 (KURARAY CO., LTD.) 26 March 2015, entire text & US 2016/0229987 A1, full text & JP 2015-83376 A & EP 3048058 A1 & CN 105722760 A	1-7
A	WO 2012/060371 A1 (KURARAY CO., LTD.) 10 May 2012, entire text & US 2013/0225756 A1, full text & EP 2636701 A1 & CN 103282424 A	1-7
A	JP 61-141744 A (KURARAY CO., LTD.) 28 June 1986, entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-252101 A (KURARAY CO., LTD.) 15 December 2011, entire text (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
11 October 2018 (11.10.2018)

Date of mailing of the international search report
23 October 2018 (23.10.2018)

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/JP2018/027466

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 2006-151365 A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 15 June 2006, entire text & US 2006/0099365 A1, full text	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/02(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L29/04(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. C08L23/02, B32B27/32, C08L23/26, C08L29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/041258 A1 (株式会社クラレ) 2015.03.26, 全文 & US 2016/0229987 A1, Full text & JP 2015-83376 A & EP 3048058 A1 & CN 105722760 A	1-7
A	WO 2012/060371 A1 (株式会社クラレ) 2012.05.10, 全文 & US 2013/0225756 A1, Full text & EP 2636701 A1 & CN 103282424 A	1-7

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

11.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

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)

水野 明梨

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5085

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 61-141744 A (株式会社クラレ) 1986.06.28, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-252101 A (株式会社クラレ) 2011.12.15, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-151365 A (東海ゴム工業株式会社) 2006.06.15, 全文 & US 2006/0099365 A1, Full text	1-7