(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
2007 年1 月25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/011045 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 33/72 (2006.01) *C08K 5/04* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314539

(22) 国際出願日: 2006 年7 月18 日 (18.07.2006)

(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2005-210163 2005 年7 月20 日 (20.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片岡 直樹 (KATAOKA, Naoki) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 新留 裕之 (SHINDOME, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 渡邊 知行 (WATANABE, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 南條 博道 (NANJO, Hiromichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満３丁目２番９号 翁ビル５階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** PURGING AGENT

(54) 発明の名称: パージング剤

(57) **Abstract:** Disclosed is a purging agent used for resin molding apparatuses. The purging agent comprises an ethylene-vinyl alcohol copolymer, an alkaline earth metal salt and a boron compound. The purging agent contains 8-80 μmol of the alkaline earth metal salt and 8-80 μmol of the boron compound per 1 g of the ethylene-vinyl alcohol copolymer. The limiting viscosity [η] of the ethylene-vinyl alcohol copolymer contained in this purging agent is not more than 0.120 L/g, and the melt viscosity index MI of the purging agent at 190°C is not more than 0.70 g/10 min. By using such a purging agent, resin residues remaining in a resin channel in a molding apparatus can be easily removed. In addition, the purging agent can be discharged in a short time when operation of the molding apparatus is resumed.

(57) 要約: 本発明は、樹脂成形装置に用いられるパージング剤に関する。このパージング剤は、エチレン–ビニルアルコール共重合体、アルカリ土類金属塩、およびホウ素化合物を含有し、該エチレン–ビニルアルコール共重合体１ｇに対して、アルカリ土類金属塩が８～８０μｍｏｌ、そして該ホウ素化合物が８～８０μｍｏｌの割合で含有される。このパージング剤に含まれるエチレン–ビニルアルコール共重合体の極限粘度［η］は０．１２０Ｌ／ｇ以下であり、そして該パージング剤の１９０℃における溶融粘度指数ＭＩは０．７０ｇ／１０ｍｉｎ以下である。本発明のパージング剤を用いると、成形装置の樹脂流路に存在する樹脂残留物の除去が容易であり、かつ成形装置の運転を再開するときに、該パージング剤を短時間で排出させることが可能である。

WO 2007/011045 A1

明　細　書

パージング剤

技術分野

本発明は、樹脂成形装置内部に存在する樹脂残留物の除去に用いられるパージング剤に関する。さらに詳しくは、熱可塑性樹脂またはその混合物、特にエチレン－ビニルアルコール共重合体（以下、ＥＶＯＨという場合がある）を含む樹脂組成物を溶融成形する際に生じる樹脂残留物を装置内から除去するためのパージング剤に関する。本発明はまた、該パージング剤を用いたパージング方法に関する。

背景技術

ＥＶＯＨは、食品などの包装用フィルム、容器、特に酸素に対するバリアー性が必要な食品、保香性を必要とする製品などの包装資材として有効性が認められている。さらに、ＥＶＯＨは、ガソリンに対するバリアー性も優れており、プラスチック燃料タンクの原料としても使用されている。

ＥＶＯＨは単独で、あるいは、他の熱可塑性樹脂と混合して、溶融成形により種々の成形体に形成される。しかし、ＥＶＯＨ、あるいはＥＶＯＨと他の熱可塑性樹脂との混合物を用いて、溶融成形、例えば溶融押出し成形を行う場合に、長時間の運転を行うと、成形装置の樹脂流路において、これらの樹脂が滞留してゲル化あるいは分解し、ゲル化物、ブツなどの異物を生じる場合がある。その結果、得られる製品中にブツまたはゲル状物が混入したり、製品にスジが発現し、あるいは製品に厚みムラが生じ、外観が不良となることがある。

特に、ＥＶＯＨを含む再生材（ＥＶＯＨおよびその他の樹脂を用いたプラ

スチック製品を製造する際に生じるスクラップ樹脂を回収して得られる樹脂混合物）を用いて樹脂製品を製造する場合に、この傾向が顕著である。例えば、プラスチック製燃料タンクは、一般には再生材層を含む多層構造（例えば、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）外層／再生材層／接着材層／ＥＶＯＨ層／接着材層／ＨＤＰＥ内層という４種６層の構成）であり、この再生材層中に過度の加熱により生じると思われるゲル状物、ブツなどが存在する場合がある。

さらに、ＥＶＯＨ、あるいはＥＶＯＨと熱可塑性樹脂とを含む樹脂混合物（以下、ＥＶＯＨ含有樹脂組成物という場合がある）を用いて成形を行う場合に、装置の運転を停止すると、樹脂流路内には、これらの樹脂に由来する樹脂変性物（劣化により黄変したＥＶＯＨ、ＥＶＯＨに由来するゲル化物、発泡分解物など）が残留し、またはそれらが経時的に生じることが多い。従って、運転を再開すると、これらの樹脂変性物が、新たに導入した成形用の樹脂とともに長期にわたり排出される。そのため、正常な製品が得られるまで長時間を要し、多くの規格外製品が生じる。最悪の場合、装置を分解して流路内を掃除する必要がある。特に、上記プラスチック燃料タンクの成形加工装置は、食品包材の成形装置に比べはるかに大きく複雑であり、流路内の分解掃除には多大な費用と時間を要する。

これらの問題点を解決するために、成形装置の長期運転中において、成形品にゲル、スジなどの異常が認められた場合、あるいは運転を停止する場合には、樹脂流路内部を所定の樹脂で置換する方法（パージングを行う方法）が採用されている。例えば、ＥＶＯＨ含有熱可塑性樹脂を用いて溶融成形を行う際には、ＨＤＰＥ、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンなどの樹脂がパージング剤として用いられる。パージングの効率を上げるためには、溶融粘度指数（メルトインデックス；ＭＩと略記することがある）の低い樹脂（例えば、１９０℃において０．０５～１０ｇ／１０ｍ

ｉｎ．）をパージング剤として使用する、あるいは段階的にＭＩの低い樹脂に切り替え、押出温度を下げる、または吐出量を増すなどの処置が取られている。

しかし、パージング操作は複雑で長時間を要し、かつ多量のパージング剤が必要である。さらに、上記樹脂を用いてパージングを行った後、成形用樹脂材料（例えば、上記ＥＶＯＨ含有樹脂組成物）を樹脂流路に導入し、成形装置の運転を再開した場合に、上記パージング剤自体が排出されにくいという欠点がある。特に、上述のようにパージング効率を高めるためＭＩの低い樹脂を用いると、溶融時の流動性が低いため、容易に排出されないという欠点がある。その結果、パージング剤を含む製品が長時間にわたり製造される。このような製品には、パージング剤に起因するゲルまたはブツ状物が混入している。あるいは、延伸した製品を得る場合には、パージング剤に起因するゲルまたはブツ状物による製品の破れ、ピンホールなどが問題となる。このように、正常な製品が得られるまでに多大の時間が必要となる。

この対策として、ＥＶＯＨ含有樹脂組成物を樹脂流路に導入して運転を再開する場合に、この樹脂組成物の導入に先立ち、パージング剤のＭＩを段階的に高くする方法（即ち、ＭＩの異なる複数のパージング剤を用い、ＭＩの低い方から順に成形装置に投入し、そのことにより樹脂流路内のパージング剤のＭＩが段階的に高くなるように変化させる方法）も一部で採用されている。しかし、操作が煩雑で長時間を要し、多量のパージング剤を必要とするという欠点がある。

特開平５－２７９５１８号公報には、ポリオレフィン系樹脂と第ＩＩ族の金属の塩とを含有する組成物からなるパージング剤が開示されている。このパージング剤は、比較的優れた効果を有する。この文献には、パージング剤には、必要に応じてＥＶＯＨを含有していてもよいことが記載されている。しかし、ＥＶＯＨを含む場合、即ちポリオレフィンとＥＶＯＨとの混合物で

ある場合には、パージングの際、溶融したこれらの樹脂が反応してゲル化しやすい。そのため、このようなパージング剤は樹脂流路内に滞留したゲル化物の除去効率が悪い。

さらに、特開平５－２６９７５４号公報には、所定のＭＩを有する熱可塑性樹脂からなるパージング剤が記載されている。このような樹脂としては、ＥＶＯＨが好適であることが記載されている。さらにこのＥＶＯＨに所定の金属塩と酸性物質とを所定量添加した混合物をパージング剤として用いることが記載されている。この文献には、パージングの効率を上げるために、溶融初期のＭＩが低い樹脂をパージング剤として使用することが好ましいことが記載されている。

しかし、ＭＩの低い樹脂は重合度が高く、そのような重合度の高いＥＶＯＨを含むパージング剤は熱安定性が低い。そのため、運転を再開した際に、パージング剤に由来する熱劣化物が製品中に混入する場合がある。

発明の開示

上述のように、ＥＶＯＨ含有樹脂組成物を溶融押出しなどの方法により成形する場合、長期間溶融押出成形を行うか、あるいは溶融押出停止後に運転を再開すると、樹脂のゲル化、劣化、分解などに起因するゲル、ブツ、スジなどが製品に混入する。従って、本発明の目的は、成形装置の樹脂流路内に残存するゲル化、劣化、または分解した樹脂を有効に除去することの可能なパージング剤を提供すること；および上記ＥＶＯＨ含有樹脂組成物を用いて成形装置の運転を再開する場合、短時間で排出され得るパージング剤を提供することにある。

本発明のパージング剤は、エチレン－ビニルアルコール共重合体、アルカリ土類金属塩、およびホウ素化合物を含有し、該エチレン－ビニルアルコール共重合体１ｇに対して、該アルカリ土類金属塩が８～８０μｍｏｌ、そし

て該ホウ素化合物が８～８０μｍｏｌの割合で含有され、該エチレン－ビニルアルコール共重合体の極限粘度［η］は０．１２０Ｌ／ｇ以下であり、そして該パージング剤の１９０℃における溶融粘度指数ＭＩは０．７０ｇ／１０ｍｉｎ以下である。

ある実施態様においては、上記アルカリ土類金属塩は、脂肪酸のアルカリ土類金属塩である。

ある実施態様においては、上記ホウ素化合物はホウ酸である。

本発明のパージング方法は、樹脂成形装置に、上記パージング剤を導入することにより、該成形装置内部に存在する樹脂残留物と該パージング剤とを接触させ、次いで、該樹脂残留物を該パージング剤とともに該成形装置から除去する工程を包含する。

ある実施態様においては、上記樹脂残留物は、成形に供したエチレン－ビニルアルコール共重合体を含有する樹脂組成物に由来する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のパージング剤は、ＥＶＯＨ、アルカリ土類金属、およびホウ素化合物を含有する。以下、本発明のパージング剤に含有される成分、パージング剤、およびそれを用いたパージング方法について記載する。

Ｉ．エチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）

本発明のパージング剤に使用されるＥＶＯＨは、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物である。本発明で用いられるＥＶＯＨは、その極限粘度［η］が０．１２０Ｌ／ｇ以下である。ＥＶＯＨの極限粘度は、後述の実施例に記載の方法で測定される。上記極限粘度［η］が０．１２０Ｌ／ｇより高い場合には、パージング剤自身の粘度が極端に高くなり、パージング剤が樹脂流路から容易に排出されない。また、ＥＶＯＨの極限粘度は好適には０．０９０Ｌ／ｇ以上である。

ＥＶＯＨのエチレン含有量は好適には１５～７０モル%、より好適には２０～６０モル%であり、酢酸ビニル部分のケン化度は、好適には９０%以上、より好適には９５%以上である。このＥＶＯＨは、少量の共重合モノマーで変性されていてもよい。変性用モノマーとしては、例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、アルキルビニルエーテル、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ノルマルブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－（２－ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド類あるいはその４級化物、Ｎ－ビニルイミダゾールあるいはその４級化物、ケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマー（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなど）などが挙げられる。

このＥＶＯＨは、通常、エチレン－酢酸ビニル系共重合体のアルコール溶液中に苛性アルカリまたはアルカリ金属アルコラートを加えてケン化した後、ケン化時に副生する酢酸ソーダなどを水で洗浄して除去し、さらにこれに酸を添加、酸溶液に浸漬、ある種の金属塩と酸を組合せて添加するなどの処理を行うことによって得られる。

ＩＩ．アルカリ土類金属塩

本発明のパージング剤に使用されるアルカリ土類金属塩としては、脂肪酸のアルカリ金属塩が好適に用いられる。脂肪酸としては、炭素数１２～３０の脂肪酸、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸などが挙げられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属塩としては、好適にはステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムなどが、より好適にはステアリン酸マグネシウムが用いられる。これらのアルカリ土類金属塩は、単独で用いてもよく、２種以上

を組み合わせて用いてもよい。

アルカリ土類金属塩は、パージング剤を加熱溶融したときに、ＥＶＯＨ主鎖に作用してこれを切断する機能を有する。従って、パージング剤を成形装置の樹脂流路内に導入したときに、流路内に存在するＥＶＯＨ由来の樹脂残留物を分解する働きがある。さらにこの樹脂残留物を除去した後、流路内に存在するパージング剤中のＥＶＯＨを分解して分子量を低下させるため、該パージング剤の排出が容易となる。

アルカリ土類金属塩は、ＥＶＯＨ１ｇに対して８～８０μｍｏｌ、好ましくは１７～４２μｍｏｌ、さらに好ましくは２５～４０μｍｏｌの割合で含有される。アルカリ土類金属塩の量が８μｍｏｌを下回ると、樹脂残留物の分解が不充分となり、その結果、該樹脂残留物の除去が不充分となる可能性がある。逆に８０μｍｏｌ／ｇを超えると、パージング剤自身の分解が激しく、効果的なパージ効果を発現しない。

ＩＩＩ．ホウ素化合物

本発明のパージング剤に使用されるホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物うちでもホウ酸が好ましい。これらのホウ素化合物は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

ホウ素化合物は、パージング剤の加熱溶融時において、ＥＶＯＨを架橋させ、そのＭＩを低下させる機能を有する。従って、パージング剤を成形装置の樹脂流路内に導入したときに、パージング剤のＭＩが低下し、付着樹脂を

効果的に除去することが可能となる。

ホウ素化合物は、ＥＶＯＨ１ｇに対して８～８０μｍｏｌ、好ましくは、１６～７０μｍｏｌ、さらに好ましくは２０～４８μｍｏｌの割合で含有される。ホウ素化合物の量が８μｍｏｌを下回ると、パージング剤を加熱溶融して成形装置の樹脂流路内に導入したときに、樹脂流路に付着している樹脂残留物の粘度よりも相対的に低くなるため、該樹脂残留物を充分に除去することができない。逆に、８０μｍｏｌ／ｇを超えると、パージング剤自身の粘度が極端に高くなり、パージング剤自身が樹脂流路から容易に排出されない。

ＩＶ．パージング剤およびこれを用いたパージング方法

本発明のパージング剤は、上述のようにＥＶＯＨ、アルカリ土類金属、およびホウ素化合物を上記所定の割合で含有する。具体的には、このパージング剤は、これらの成分を混合することにより得られ、その混合順序は特に限定されない。

このパージング剤の１９０℃における溶融粘度指数ＭＩは０．７０ｇ／１０ｍｉｎ以下、好適には０．６０ｇ／１０ｍｉｎ以下である。従って、このような溶融粘度指数を達成するように、上記ＥＶＯＨ、アルカリ土類金属、およびホウ素化合物の種類および量が適宜設定される。パージング剤の溶融粘度指数（ＭＩ）は好適には０．２０ｇ／１０ｍｉｎ以上である。上記ＭＩが０．７０ｇ／１０ｍｉｎを超える場合は、パージング性能が不充分である。溶融粘度指数は、後述の実施例に記載の方法で測定される。このパージング剤は、通常、含有されるＥＶＯＨの極限粘度とほぼ同様の極限粘度を有する。

本発明のパージング剤は、特に、ＥＶＯＨを含む樹脂組成物を用いて成形を行う場合に、成形装置内に存在する樹脂残留物を除去するのに有用である。上記成形に用いられるＥＶＯＨを含む樹脂組成物としては、エチレン－ビニ

ルアルコール共重合体を１～５０質量%の割合で含有する樹脂混合物が好適である。例えば、ＥＶＯＨ層を含む多層構造体の成形時に発生するスクラップ、バリなどの回収樹脂が挙げられ、その中にＥＶＯＨが１～５０質量%の割合で含有されていることが好ましい。ＥＶＯＨ以外の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、不飽和カルボン酸またはその無水物、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどが挙げられる。これらの中で、特にポリオレフィンが好適である。これらの熱可塑性樹脂は、単独で含まれていてもよく、２種以上含まれていてもよい。

上記パージンク剤は、ＥＶＯＨおよびＥＶＯＨと他の樹脂とが反応して生成したゲル化物を分解し、低粘度化して排出を容易にする。従って、上記成形に用いられる樹脂組成物中のＥＶＯＨの含有量が１質量%未満の場合、パージング剤の効果が十分発揮されない場合がある。一方、成形に用いられる樹脂組成物中のＥＶＯＨの含有量が５０質量%を越える場合には、装置の運転条件によっては、例えば２６０℃以上の高温条件では、逆にＥＶＯＨの分解および低粘度化が進行しすぎて、パージング効果が低下する場合がある。特に、ＥＶＯＨが１～４０質量%の割合で含有されている樹脂組成物が好適である。

本発明のパージング剤を用いてパージングを行う際の作用は、特に本発明を限定するものではないが、例えば、次のような作用が考えられる。

本発明のパージング剤は、ＥＶＯＨおよびＥＶＯＨと他の樹脂とが反応して生成したゲル化物などの樹脂残留物を、アルカリ土類金属の働きによって分解する働きを有する。その結果、成形装置内の樹脂残留物が低粘度化して排出が容易となる。この分解は、徐々に進行する。一方、溶融初期の段階においては、ホウ素化合物の働きによりＥＶＯＨが架橋されるため、パージング剤は高粘度化し（ＭＩが低くなり）、上記樹脂残留物あるいは分解された

樹脂残留物の排出が容易となる。パージング終了後は、パージング剤の分解が徐々に進行して低粘度化するため、パージング剤自体の排出が容易となる。

次に、本発明のパージング方法の具体例について説明する。成形を目的とする樹脂または樹脂組成物、例えば、上記ＥＶＯＨ含有樹脂組成物を成形装置、例えば溶融押出装置を用いて成形した後、上記パージング剤を押出装置内に投入して、樹脂流路内に滞留する（存在する）樹脂残留物をパージングする。溶融押出装置については、特に限定されず、例えば、一軸押出機、二軸押出機、単層フィルム製膜機、単層インフレーション製膜機、共押出シート製膜機、共押出フィルム製膜機、共押出ブロー成形機、共射出成形機などが挙げられる。パージング剤については、成形に用いられる樹脂組成物が投入されるホッパー内に樹脂組成物がなくなった後、押出機内に残存する樹脂量の約６～２０倍量を投入することが望ましい。パージングを効果的に行うためには、スクリュー回転数の増加させること、周期的に回転数を増減させること、押出温度を変更（例えば、昇温）することなどが効果的である。さらに、樹脂流路を効果的にパージング剤に置換するために、パージング剤の導入に先立って、成形に用いた樹脂組成物よりもＭＩが高く、かつパージング剤よりもＭＩが低いポリオレフィンを導入すると、より効果的にパージング剤に置換される。

パージング完了後、降温して操作を停止する場合もあり、引き続いて直ちに樹脂組成物を用いて成形装置の運転を再開する場合もある。引き続き運転を再開する場合には、成形装置内にパージング剤が残留した状態において温度を保持あるいは昇温させて、１～４８時間程度押出機を停止し、そのことにより、押出機内のパージング剤を分解させてそのメルトインデックスを高くした後、成形を目的とする樹脂組成物を投入して運転を続行することもできる。正常な製品を早く得るためには、ＭＩの異なる複数のパージング剤を用い、ＭＩの低いパージング剤から順に（段階的に）成形装置内に導入し、

次いで、成形を目的とする樹脂組成物を導入することが好ましい場合もある。運転停止後、昇温して運転を再開をする場合、パージング剤で短期間押出しを行った後、成形を目的とする樹脂組成物に切り替えることが好ましい。この場合にもパージング剤を、メルトインデックスの高いパージング剤に段階的に変更した後、成形を目的とする樹脂組成物に切り替えることがより効果的である。

本発明のパージング剤は、このように、熱可塑性樹脂の溶融成形装置において、該装置内部の樹脂流路内に残存する樹脂あるいは樹脂に由来するゲルなどの変性物（樹脂残留物）を速やかに掃去することが可能である。このパージング剤は、特にＥＶＯＨを含む樹脂組成物を溶融成形する場合に有効であり、パージング剤自体も速やかに装置内から排出させることができる。そのため、パージング後に再度装置を稼動させる際に、パージング剤の混入による製品ロスを大幅に改善することができる。従って、本発明のパージング剤およびそれを用いたパージング方法は、特にＥＶＯＨを含有する各種樹脂成形体の製造において、また、ＥＶＯＨを含有する回収樹脂を用いた各種成形体の製造に有利に利用される。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれによって何ら限定を受けるものではない。以下の実施例および比較例において、ＥＶＯＨの極限粘度およびパージング剤の溶融粘度指数（メルトインデックス；ＭＩ）は、次の方法により測定した。

（Ｉ）ＥＶＯＨの極限粘度

試料のＥＶＯＨを乾燥させ、その０．２ｇを精秤し、これを含水フェノール（水：フェノール（質量比）＝１５：８５）４０ｍＬに加えて、６０℃にて４時間加熱することにより溶解させる。得られた液状物（ＥＶＯＨの含水

フェノール溶液）について、オストワルド型粘度計を用いて３０℃にて測定を行う。極限粘度［η］は、次の式により算出する。

極限粘度［η］（Ｌ／ｇ）＝｛（２×（ηsp－lnηrel））$^{1/2}$｝／Ｃ

ここでＣはＥＶＯＨの濃度（ｇ／Ｌ）；そしてηspおよびηrelは、各々比粘度（specific viscosity）および相対粘度（relative viscosity）である。ηspおよびηrelは次式で示される：

ηsp＝ｔ／ｔ０－１

ηrel＝ｔ／ｔ０

ここで、ｔ０は、ブランクの含水フェノールが粘度計を通過する時間（ここでは９０秒）であり、ｔはＥＶＯＨの含水フェノール溶液が粘度計を通過する時間である。

（ＩＩ）溶融粘度指数（ＭＩ）

ＪＩＳ　Ｋ　７２１０に記載のメルトマスフローレイト（melt mass-flow rate）の測定法（Ａ法）の条件Ｄ（１９０℃、２１６０ｇｆ）に準じて測定を行い、ＭＩを算出する。

（実施例１）

（１）パージング剤の製造

本発明におけるパージング剤を、以下のように溶融押出によって製造した。

ＥＶＯＨとしてエチレン含量が３２モル%、ケン化度が９９．６モル%、および極限粘度［η］が０．１１２Ｌ／ｇのエバールＦ１０１（株式会社クラレ製）を準備した。このＥＶＯＨ２５ｋｇ、ホウ酸５０ｇ（ＥＶＯＨ質量に対して０．２ｐｈｒ；ＥＶＯＨ１ｇあたり３２．３μｍｏｌ）、およびステアリン酸マグネシウム５００ｇ（ＥＶＯＨ質量に対して２ｐｈｒ；ＥＶＯＨ１ｇあたり３３．３μｍｏｌ）を計量した。次いで、これらの原料を容量１２０Ｌのタンブラーに投入し、１０分間運転して混合を行った。混合した

原料を２５ｍｍφ二軸押出機（二軸同方向スクリュー：Ｌ／Ｄ２５セグメントタイプ、定量フィーダ：一軸オーガ式スクリュー、ストランドダイ：Φ３ｍｍ、３穴）を用いて、成形温度２１０℃、スクリュー回転数１５０ｒｐｍ、および吐出量４．５ｋｇ／ｈｒの条件下で押出し、ストランドを冷却水槽中で冷却しながらペレタイザーでカットし、円柱形状のパージング剤ペレットを得た。得られたパージング剤ペレットの１９０℃におけるＭＩは、０．５０ｇ／１０ｍｉｎであった。

（２）パージング剤の評価

（２．１）ダイ内付着物の評価

２０ｍｍΦ一軸押出機（浅溝スクリュー：Ｌ／Ｄ＝２０、フルフライト、圧縮比：４．０、ダイス：ストレート３００ｍｍ幅ダイ、スクリーン：５０／１００／５０メッシュ）を用いて、成形温度２２０℃、スクリュー回転数３３ｒｐｍ、および吐出量１ｋｇ／ｈｒの条件下で運転し、ＥＶＯＨ（エバールＦ１０１）の押し出し成形を１時間行った。スクリュー内のＥＶＯＨを完全に押出してダイス内部にＥＶＯＨが充填された状態で停止した。次いで、速やかにダイスのリップ口をテフロンシートと木板とを用いて塞いだ。その後、直ちに押出機の温度を２４０℃に昇温して１６時間保持することにより、押出機内でＥＶＯＨの滞留劣化モデル試料を作製した。次いで、押出機の温度を２２０℃に下げ、リップを開放し、ＥＶＯＨを含む回収樹脂５００ｇを６６ｒｐｍ（１．４ｋｇ／ｈｒ）で押し出し機に導入して充填し、その内部をこの回収樹脂で置換した。この回収樹脂は、プラスチック燃料タンクの成形時に発生したスクラップおよびバリを回収して得られた、ＥＶＯＨを７質量％の割合で含有する樹脂である。次いで、低密度ポリエチレン（１９０℃におけるＭＩ＝０．３０ｇ／１０ｍｉｎ）５００ｇを、６６ｒｐｍ（１．５ｋｇ／ｈｒ）で押し出し機に導入して充填し、その内部をこの低密度ポリエチレンで置換した。

次いで、上記（1）項で得られたパージング剤８００ｇを６６ｒｐｍ（２．０ｋｇ／ｈｒ）で押し出し機に導入し、スクリュー内に樹脂が残った状態で停止した。次いで、速やかにダイスのリップ口をテフロンシートと木板とを用いて塞いだ。その後、直ちに押出機の温度を２４０℃に昇温して２時間保持した。２時間後、押出機の温度を２２０℃に下げ、リップを開放し、高密度ポリエチレン（１９０℃におけるＭＩ　０．０７ｇ／１０ｍｉｎ．）５００ｇを、６６ｒｐｍ（１．５ｋｇ／ｈｒ）で押し出し機に導入し、上記パージング剤を排出した。その後、ダイスを開きダイス表面に付着していた劣化ＥＶＯＨを採取した。採取したダイ内付着量の質量を計量し、以下の基準で評価を行った。結果を表１に示す。

（評価基準）

Ａ：０．５ｇ未満

Ｂ：０．５ｇ以上１．０ｇ未満

Ｃ：１．０ｇ以上

（２．２）パージング剤の熱安定性の評価

２０ｍｍΦ一軸押出機（浅溝スクリュー：Ｌ／Ｄ＝２０、フルフライト圧縮比：４．０、ダイス：ストレート３００ｍｍ幅ダイ、スクリーン：５０／１００／５０メッシュ）に実施例１で得られたパージング剤を導入し、押出機内温度２２０℃、スクリュー回転数３３ｒｐｍ、および吐出量１ｋｇ／ｈｒの条件下で、１時間運転を行い、スクリュー内とダイス内部とにパージング剤が充填された状態で運転を停止した。次いで、速やかにダイスのリップ口をテフロンシートと木板とを用いて塞いだ。その後、直ちに押出機の温度を２４０℃に昇温して２時間保持することにより、押出機内でパージング剤の滞留劣化モデルを作製した。次いで、押出機の温度を２２０℃に下げ、リップを開放し、エバールＦ１０１を、３３ｒｐｍおよび吐出量１ｋｇ／ｈｒの条件下で押出し、８０℃の冷却ロール上で冷却して膜厚２０μｍのフィ

ルムを得た。３０分後、得られたフィルム１０ｃｍ×１０ｃｍ（１００ｃｍ^2）中に存在する直径８０μｍ以上のブツ数をカウントし、膜面状態を以下の基準で評価を行った。結果を表１に示す。

（評価基準）

膜面ランクＡ：ブツ数５個未満

膜面ランクＢ：ブツ数５個以上２０個未満

膜面ランクＣ：ブツ数２０個以上

（実施例２）

表１に示すようにホウ酸の量を変更したこと以外は、実施例１と同様の手順でパージング剤ペレットを得、これを用いて評価を行った。その結果を表１に示す。以下の実施例３および比較例１～３の結果も併せて表１に示す。

（実施例３）

表１に示すようにステアリン酸マグネシウムの量を変更したこと以外は、実施例１と同様の手順でパージング剤ペレットを得、これを用いて評価を行った。

（比較例１）

表１に示すようにホウ酸の量を変更したこと以外は、実施例１と同様の手順で、パージング剤ペレットを得、これを用いて評価を行った。

（比較例２）

本比較例においては、ＥＶＯＨとしてエチレン含量が２９モル%、ケン化度が９９．６モル%、そして極限粘度［η］が０．１２５Ｌ／ｇのＥＶＯＨを用いた。このＥＶＯＨを使用し、ホウ酸を添加せず、酢酸をＥＶＯＨ質量

に対して０．０２ｐｈｒとなるように、そしてリン酸二水素カリウムをＥＶＯＨ質量に対して１００ｐｐｍとなるように添加したこと以外は、実施例１と同様の手順で、パージング剤ペレットを得た。このペレットを用いて実施例１と同様に評価を行った。このパージング剤は、特開平５－２６９７５４号公報の実施例２に記載のパージング剤に相当する。

（比較例３）

表１に示すようにステアリン酸マグネシウムの量を変更したこと以外は、実施例１と同様の手順で、パージング剤ペレットを得、これを用いて評価を行った。

表１

	パージング剤				評価結果	
	MI *1 (g/10min)	極限粘度 [η] (L/g)	ステアリン酸マグネシウム (μmol/g)	ホウ酸 (μmol/g)	ダイ内付着物	パージング剤の熱安定性
実施例1	0.50	0.112	33.3	32.3	A	A
実施例2	0.35	0.112	33.3	65	A	B
実施例3	0.45	0.112	20	32.3	A	B
比較例1	0.15	0.112	33.3	90	C	C
比較例2	0.80	0.125	33.3	0	A	C
比較例3	0.40	0.112	5	32.3	B	B

＊1：190℃におけるEVOHのMI

表１に示すように、各実施例のパージング剤を用いると押出機樹脂流路のパージングが効果的に行われ、パージング剤の熱安定性も充分であることがわかる。これに比較して、各比較例においては、パージング効果および熱安定性の両方、あるいはその一方が不充分であった。比較例２のパージング剤においてはＥＶＯＨの極限粘度が実施例１よりも高い値であるため、従来の知見からはパージングの効率があがることが期待された。しかし、実施例１で得られたパージング剤と比較すると、熱安定性が明らかに劣っていた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、熱可塑性樹脂の溶融成形装置において、該装置内部の樹脂流路内に残存する樹脂あるいは樹脂に由来するゲルなどの変性物を速やかに掃去可能なパージング剤が提供される。このパージング剤は、特にＥＶＯ

Hを含む樹脂組成物を溶融成形する場合に有効であり、パージング剤自体も速やかに装置内から排出させることができる。そのため、パージング後に再度装置を稼動させる際に、パージング剤の混入による製品ロスを大幅に改善することができる。従って、本発明のパージング剤およびそれを用いたパージング方法は、特にＥＶＯＨを含有する各種樹脂成形体の製造において、あるいは、ＥＶＯＨを含有する回収樹脂を含む各種成形体の製造に有利に利用される。

請求の範囲

1．パージング剤であって、

エチレン－ビニルアルコール共重合体、アルカリ土類金属塩、およびホウ素化合物を含有し、

該エチレン－ビニルアルコール共重合体１ｇに対して、該アルカリ土類金属塩が８～８０μｍｏｌ、そして該ホウ素化合物が８～８０μｍｏｌの割合で含有され、

該エチレン－ビニルアルコール共重合体の極限粘度［η］が０．１２０Ｌ／ｇ以下であり、そして

該パージング剤の１９０℃における溶融粘度指数ＭＩが０．７０ｇ／１０ｍｉｎ以下である、パージング剤。

2．前記アルカリ土類金属塩が、脂肪酸のアルカリ土類金属塩である、請求項１に記載のパージング剤。

3．前記ホウ素化合物がホウ酸である、請求項１に記載のパージング剤。

4．樹脂成形装置に、請求項１～３のいずれかに記載のパージング剤を導入することにより、該成形装置内部に存在する樹脂残留物と該パージング剤とを接触させ、次いで、該樹脂残留物を該パージング剤とともに該成形装置から除去する工程を包含する、熱可塑性樹脂のパージング方法。

5．前記樹脂残留物が、成形に供したエチレン－ビニルアルコール共重合体を含有する樹脂組成物に由来する、請求項４に記載のパージング方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/314539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C33/72(2006.01)i, *C08K3/38*(2006.01)i, *C08K5/04*(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)
B29C33/56-B29C33/74, C08K3/38, C08K5/00-C08K5/59, C08L29/00-C08L29/14

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
Y	JP 5-279518 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims; Par. Nos. [0005] to [0017] (Family: none)	1-5
Y	JP 5-269754 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; Par. Nos. [0008] to [0019] (Family: none)	1-5
Y	JP 10-67040 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims; Par. No. [0022] & US 2001/0025072 A1	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 October, 2006 (12.10.06)	24 October, 2006 (24.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/314539

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 10-672 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims; Par. Nos. [0006], [0011] (Family: none)	1-5
A	JP 10-16023 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims & US 5958313 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１４５３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C33/72(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/04(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.　B29C33/56-B29C33/74, C08K3/38, C08K5/00-C08K5/59, C08L29/00-C08L29/14

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 5-279518 A (株式会社クラレ) 1993.10.26, 特許請求の範囲、[0005]-[0017] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 5-269754 A (株式会社クラレ) 1993.10.19, 特許請求の範囲、[0008]-[0019] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-67040 A (株式会社クラレ) 1998.03.10, 特許請求の範囲、[0022] & US 2001/0025072 A1	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
１２．１０．２００６	２４．１０．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｆ　３１２２
井上　能宏
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 10-672 A (株式会社クラレ) 1998.01.06, 特許請求の範囲、[0006]、[0011] （ファミリーなし）	1-5
A	JP 10-16023 A (日本合成化学工業株式会社) 1998.01.20, 特許請求の範囲 & US 5958313 A	1-5