

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110568 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) *C08K 5/5317* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 5/55* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *C08K 13/02* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086951
- (22) 国際出願日: 2016年12月12日(12.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-254817 2015年12月25日(25.12.2015) 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1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 山崎 義和(YAMASAKI Yoshikazu); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地
株式会社クラレ内 Okayama (JP). 米谷 英里子
(KOMETANI Eriko); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島
乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama
(JP).
- (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025
兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号

富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内
Hyogo (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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び成形体

(57) Abstract: Provided are: a resin composition that has excellent appearance properties and long-run properties when being melted and molded, and that can inhibit the occurrence of yellowing even after being repeatedly re-used; and a molded article obtained using such a composition. The resin composition according to the present invention contains EVOH as a major ingredient, and is characterized in that the resin composition contains a phosphorus compound and a metal salt, the phosphorus compound is a condensed phosphoric acid, a compound having two or more phosphonic acid groups, or a combination thereof, the contained amount of the phosphorus compound is not less than 0.1 ppm but less than 50 ppm, the contained amount of the metal salt is 5-500 ppm in terms of the elemental metal. The metal salt is preferably an alkali metal salt, an alkaline-earth metal salt, or a combination thereof. The molded article according to the present invention has a portion formed of the resin composition.

(57) 要約: 溶融成形における優れた外観特性やロングラン性を備え、特に再利用を繰り返した後においても黄変の発生を抑制することができる樹脂組成物、及びこのような組成物を用いて得られる成形体を提供する。本発明の樹脂組成物は、EVOHを主成分とする樹脂組成物であって、リン化合物及び金属塩を含有し、上記リン化合物が、縮合リン酸、2つ以上のホスホン酸基を有する化合物又はこれらの組み合わせであり、上記リン化合物の含有量が0.1ppm以上50ppm未満であり、上記金属塩の含有量が金属元素換算で5ppm以上500ppm以下であることを特徴とする。上記金属塩がアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はこれらの組み合わせであることが好ましい。本発明の成形体は、当該樹脂組成物から形成される部分を有する成形体である。

WO 2017/110568 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及び成形体に関する。

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。）は、その優れた酸素遮断性等の性質から、フィルム、シート、容器などの各種包装材として広く用いられている。これらの包装材は、通常、溶融成形法により成形され、EVOHには、外観特性（黄変等の着色が少ないこと）に優れること、及び溶融成形時のロングラン性に優れることなどが求められる。

[0003] 包装材は多層構造体として構成されることが多いが、多層構造体の層間接着性等を高めるために、EVOH中に金属イオンを含有させたEVOH樹脂組成物とすることがある。しかし、EVOH中に金属イオンを含有させると着色が生じやすくなり、成形体の外観特性が低下するという不都合が生じる。

[0004] また、通常、成形体を製品化する際に余分なシート端部（トリム）をカットするといったことが行われ、このトリムは有効利用する目的で回収して再利用される。しかし、この場合、EVOHが繰り返し熱履歴を受けることで熱劣化し、黄変等の着色が生じて成形体の外観特性が悪化するという不都合が発生する。このため、再利用時の繰り返し熱履歴を受けても外観特性が悪化しないEVOH樹脂組成物が求められている。

[0005] また、EVOHはその分子構造中に反応性の高い水酸基を多数有している。このため、EVOHは、溶融成形を長時間継続して運転した際に、ゲルやブツといった欠点を経時的に増加したり、スジ状の外観不良を経時的に増加して成形体としての商品価値が低下するといった、ロングラン性に係る課題を有する。なお、このようなゲルやブツなどの増加や、スジ状の外観不良の発生といったロングラン性の問題については、成形加工に用いる設備や運転

条件によっていずれの問題が発生するかが異なり、両方の問題が発生する場合もある。いずれにせよ、長時間の連続運転においてもこのような経時的な変化の少ないロングラン性に優れたEVOH樹脂組成物が望まれている。

[0006] EVOHに要求されている上述の諸特性を向上させるために、特開昭64-66262号公報には、カルボン酸等の酸と金属イオンとを含有するEVOH樹脂組成物が記載されている。また、特許第5619874号公報には、多価カルボン酸と金属イオンとを含有するEVOH樹脂組成物が記載されている。これらのEVOH樹脂組成物は、外観特性及びロングラン性に優れているとされている。

[0007] しかしながら、色相や外観特性といった成形体の品質に対する要求は近年ますます高まってきており、従来の上記EVOH樹脂組成物によっても、近年ますます高まってきている色相や外観特性（ゲル、ブツ、ストリーク等）への要求品質に対しては十分に応えられていないのが実情である。また、トリムの再利用は環境配慮の観点から重要性が増してきているが、前述した繰り返し熱履歴を受けることによる黄変等の発生による外観特性の悪化に対しては有効な対策がないのが実情である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭64-66262号公報

特許文献2：特許第5619874号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上述のような事情に基づいてなされたものであり、溶融成形における優れた外観特性やロングラン性を備え、特に再利用を繰り返した後においても黄変の発生を抑制することができる樹脂組成物、及びこのような組成物を用いて得られる成形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

[0010] 上記課題を解決するためになされた発明は、EVOHを主成分とする樹脂組成物であって、リン化合物及び金属塩を含有し、上記リン化合物が、縮合リン酸、2つ以上のホスホン酸基を有する化合物又はこれらの組み合わせであり、上記リン化合物の含有量が0.1ppm以上50ppm未満であり、上記金属塩の含有量が金属元素換算で5ppm以上500ppm以下であることを特徴とする。

[0011] 当該樹脂組成物は、縮合リン酸、2つ以上のホスホン酸基を有する化合物又はこれらの組み合わせである特定のリン化合物の含有量を上記範囲としていて、黄変等の原因とされている金属イオンに対してリン酸基又はホスホン酸基が安定して配位し、金属イオンを取り込むことができると考えられる。すなわち、このように金属イオンが配位された状態で安定して存在することで、金属イオンが有するEVOHの黄変等の反応に対する触媒機能を抑制することができ、その結果、再利用を繰り返した場合においても黄変等の着色の発生を抑えることができる。また、当該樹脂組成物は、上記範囲の金属塩を含有しているため、長時間の成形においてもゲルやブツといった欠点を経時的に増大しない、あるいは長時間の成形においてもスジ状の外観不良を経時的に増大しないといった優れたロングラン性を発揮することができる。

[0012] 上記金属塩がアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はこれらの組み合わせであることが好ましい。上記金属塩がアルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属塩は、特に、長時間の成形においてもゲルやブツといった欠点を経時的に増大しないといったロングラン性を好適に発揮することができる。上記金属塩がアルカリ土類金属塩であり、上記アルカリ土類金属塩の含有量が金属元素換算で5ppm以上100ppm以下であることも好ましい。アルカリ土類金属塩は、特に、長時間の成形においてもスジ状の外観不良を経時的に増大しないといったロングラン性を好適に発揮することができる。

[0013] 当該樹脂組成物は、モノカルボン酸をさらに含有し、上記モノカルボン酸

の含有量が5 p p m以上5 0 0 p p m以下であることが好ましい。また、当該樹脂組成物は、ホウ素化合物をさらに含有し、上記ホウ素化合物の含有量がホウ素元素換算で5 p p m以上2, 0 0 0 p p m以下であることが好ましい。

[0014] 本発明の成形体は、当該樹脂組成物から形成される部分を有する成形体である。当該成形体は、上述のように外観特性及びロングラン性に優れた樹脂組成物から得られる部分を備えるため、黄変等の着色、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スジ等の発生が抑制された優れた外観を有している。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、熔融成形における優れた外観特性やロングラン性を備え、特に再利用を繰り返した後においても黄変の発生を抑制することができる樹脂組成物、及びこのような組成物を用いて得られる成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について、樹脂組成物及び成形体の順に詳説する。

[0017] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、E V O Hを主成分とし、リン化合物及び金属塩を含有する。なお、主成分とは、質量基準で最も含有量の多い成分をいう。

[0018] (E V O H)

E V O Hは、エチレン単位及びビニルアルコール単位を有する共重合体である。但し、このE V O Hは、他の構造単位を1種又は複数種含んでいてもよい。

[0019] E V O Hは、公知の方法にて製造することができる。E V O Hのエチレン単位含有量の下限としては1 5 m o l %が好ましく、2 0 m o l %がより好ましく、2 5 m o l %がさらに好ましい。一方、E V O Hのエチレン単位含有量の上限としては6 0 m o l %が好ましく、5 5 m o l %がより好ましく、5 0 m o l %がさらに好ましい。E V O Hのエチレン単位含有量を上記範

囲とすることで、溶融成形後の黄変が抑制されると共に、ロングラン性により優れた樹脂組成物が得られる。EVOHのエチレン単位含有量が上記下限より小さいと、樹脂組成物のロングラン性や、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などが低下するおそれがある。逆に、EVOHのエチレン単位含有量が上記上限を超えると、得られる成形体のガスバリア性などが低下するおそれがある。

[0020] EVOHのけん化度の下限としては、80mol%が好ましく、95mol%がより好ましく、99mol%がさらに好ましい。EVOHのけん化度が上記下限より小さいと、得られる成形体のガスバリア性や外観特性が低下するおそれがある。

[0021] 以下にEVOHの製造方法を具体的に説明する。EVOHは、通常、エチレンとビニルエステルとを共重合して得られるエチレンービニルエステル共重合体をけん化することで得られる。エチレンとビニルエステルとの重合は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合等といった公知のいずれの方法によっても良く、また連続式及び回分式のいずれであってもよい。例えば、溶液重合の場合の重合条件は次の通りである。

[0022] 溶媒：アルコール類が好ましいが、その他エチレン、ビニルエステル及びエチレンービニルエステル共重合体を溶解し得る有機溶媒（ジメチルスルホキシドなど）を用いることができる。アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等を用いることができ、特にメチルアルコールが好ましい。

[0023] 重合開始剤：2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスー（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスー（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスー（2-シクロプロピルプロピオニトリル）等のアゾニトリル系開始剤、イソブチリルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジシ

クロヘキシルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジアセチルパーオキサイド等の有機過酸化物系開始剤などを用いることができる。

[0024] 温度：20℃以上90℃以下、好ましくは40℃以上70℃以下。

時間：2時間以上15時間以下、好ましくは3時間以上11時間以下。

重合率：仕込みビニルエステルに対して10%以上90%以下、好ましくは30%以上80%以下。

重合後の溶液中の樹脂分：5%以上85%以下、好ましくは20%以上70%以下。

[0025] 重合に用いられる代表的なビニルエステルとしては、酢酸ビニルが挙げられるが、その他の脂肪族ビニルエステル、例えばギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニルなどが例示される。

[0026] 他にも、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、共重合し得る他のエチレン性不飽和単量体を少量共重合させることができる。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば

プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセンなどの α -オレフィン類；

3,4-ジアセトキシ-1-ブテンなどの1,2-ジエステル基を有する不飽和単量体；

2-メチレン-1,3-プロパンジオールジアセテート（1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン）、2-メチレン-1,3-プロパンジオールジプロピオネート、2-メチレン-1,3-プロパンジオールジブチレートなどの1,3-ジエステル基を有する不飽和単量体；

アクリル酸及びその塩；

アクリル酸エステル基を有する不飽和単量体；

メタクリル酸及びその塩；

メタクリル酸エステル基を有する不飽和単量体；

アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩（例えば4級塩）；

メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩（例えば4級塩）；

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパンなどのビニルエーテル類；

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；

塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；

酢酸アリル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリルなどのアリル化合物；

マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸及びその塩又はそのエステル；

ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン化合物；

酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。

[0027] 所定時間の重合を行い所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応のビニルエステルを除去する。エチレンを蒸発除去したエチレン-ビニルエステル共重合体から未反応のビニルエステルを除去する方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部から該共重合体溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部よりメタノール等の有機溶剤蒸気を吹き込み塔頂部よりメタノール等の

有機溶剤と未反応ビニルエステルの混合蒸気を留出させ、塔底部より未反応ビニルエステルを除去したエチレンービニルエステル共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

[0028] エチレンービニルエステル共重合体のけん化は、酸けん化やアルカリけん化といった公知の方法により行われる。例としてアルカリけん化を行う場合、上記で得られた未反応エチレン及び未反応ビニルエステルを除去した共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、共重合体中のビニルエステル部分をけん化する。けん化方法は連続式及び回分式のいずれも可能である。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラートなどを用い、以下に示す条件が好適に用いられる。

共重合体溶液濃度：10%以上50%以下。

反応温度：30℃以上60℃以下。

触媒使用量：0.02当量以上0.6当量以下（ビニルエステル成分当たり）。

時間：1時間6時間以下。

[0029] このようにして得られたけん化反応後のEVOHは、けん化反応に用いた触媒の残渣や副生塩類、その他不純物等を含有するため、これらを必要に応じて中和、洗浄することにより除去することが好ましい。

[0030] EVOHのメルトフローレート（JIS K 7210に準拠、温度210℃、荷重2160gでの測定値。以下、MFRと略記する。）の下限としては、0.1g/10分が好ましく、0.5g/10分がより好ましく、1g/10分がさらに好ましく、3g/10分が特に好ましい。一方、EVOHのMFRの上限としては、200g/10分が好ましく、50g/10分がより好ましく、30g/10分がさらに好ましく、15g/10分がよりさらに好ましく、10g/10分が特に好ましい。EVOHのMFRを上記範囲とすることで、溶融成形後の外観特性及びロングラン性に優れたものとなる。

[0031] 当該樹脂組成物におけるEVOHの含有量の下限としては、例えば80質

量％が好ましく、90質量％がより好ましい。さらに、EVOHの含有量の下限は、99質量％であってもよく、99.9質量％であってもよい。EVOHの含有量が上記下限以上であることにより、得られる成形体がEVOHの諸特性をより効果的に発揮することなどができる。なお、当該樹脂組成物中の各成分の含有量とは、乾燥した樹脂組成物全体に対する割合である（以下、同様）。

[0032] （リン化合物）

当該樹脂組成物は、特定のリン化合物を含有する。このリン化合物は、縮合リン酸、2つ以上のホスホン酸基（ $-P(O)(OH)_2$ ）を有する化合物又はこれらの組み合わせである。すなわち、このリン化合物としては、1種の縮合リン酸や、2つ以上のホスホン酸基を有する化合物のみを用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 当該樹脂組成物は、このようなリン化合物を含有することで、当該樹脂組成物を構成する他の成分の影響を受けることなく、熔融成形後及び再利用を繰り返した後においても黄変の発生を抑制することができる。縮合リン酸や、ホスホン酸基を2つ以上有するリン化合物は、黄変等の原因とされている金属イオンに対して安定して配位し、金属イオンを取り込むことができると考えられる。リン化合物が金属イオンに配位した状態で安定して存在することで、EVOHの分解や着色を触媒的に促進する金属イオンの作用を抑制していることが推測される。

[0034] 縮合リン酸としては、例えばピロリン酸（二リン酸ともいう）、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等が挙げられ、ピロリン酸が好ましい。2つ以上のホスホン酸基を有する化合物としては、例えばエチドロン酸（1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸ともいう）、アレンドロン酸、ニトロトリリス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）等を挙げることができ、これらの中でもエチドロン酸及びアレンドロン酸が好ましい。なお、縮合リン酸は、2つ以上のホスホン酸基を有していてもよいし、有していなくてもよい。また、2つ以上のホスホン酸基を有する

化合物には、2つ以上のホスホン酸基を有する縮合リン酸が含まれていてもよい。一方、2つ以上のホスホン酸基を有する化合物は、2つ以上のホスホン酸基を有する縮合リン酸以外の化合物であってもよい。

[0035] これらのリン化合物は、酸素酸の状態で存在していてもよいし、金属イオンなどのカウンターカチオンと塩を形成したリン酸塩又はホスホン酸塩として存在していてもよい。また、水和物であってもよい。樹脂組成物中では、イオンとして解離していてもよいし、していなくてもよい。リン酸塩としては、第1リン酸塩、第2リン酸塩及び第3リン酸塩のいずれかの形でもよく、ホスホン酸塩としては、第1ホスホン酸塩及び第2ホスホン酸塩のいずれかの形でもよい。また、その対カチオン種としても特に限定されない。対カチオンの金属イオンと塩を形成したリン化合物を混合する場合、当該金属イオンは後述の金属塩中の金属イオンとしてもふるまう。

[0036] このリン化合物の分子量としては特に制限されないが、上限としては例えば1,000が好ましく、600がより好ましい。一方、この下限としては、例えば170である。分子量が上記範囲の化合物であることにより、金属イオンへのより安定的な配位が可能となり、黄変の発生抑制能が高まる。

[0037] 上記リン化合物が有するリン酸基($-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$)及びホスホン酸基の数としては、2以上であるが、この上限としては、例えば6であり、4が好ましく、3がより好ましく、2がさらに好ましい。リン化合物が有するリン酸基及びホスホン酸基の数が上記範囲であることにより、金属イオンへのより安定的な配位が可能となり、黄変の発生抑制能が高まる。

[0038] 上記リン化合物の含有量の下限は、0.1 ppmであり、0.5 ppmが好ましく、3 ppmがより好ましく、10 ppmがさらに好ましく、20 ppmが特に好ましい。リン化合物の含有量を上記下限以上とすることで、樹脂組成物自体の黄変等の着色を抑制することができるだけでなく、再利用を繰り返した後の成形体においても黄変の発生を抑制することができる。一方、このリン化合物の含有量は、50 ppm未満であり、45 ppm未満が好ましく、35 ppm未満がより好ましい。リン化合物の含有量を上記上限未

満とすることで、ロングラン性が優れた樹脂組成物とすることができる。

[0039] (金属塩)

当該樹脂組成物は、金属塩を含有する。この金属塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、その他遷移金属塩などを挙げることができ、単独の金属種であっても良く、これらの複数の金属種からなるものであっても良い。上記金属塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はこれらの組み合わせが好ましい。但し、この金属塩において、上記特定のリン化合物（縮合リン酸及びホスホン酸基を2つ以上有する化合物）の金属塩は含まれない。

[0040] 上記金属塩の金属元素換算量の下限としては、樹脂組成物全体に対して5 ppmであり、30 ppmが好ましく、50 ppmがより好ましく、100 ppmであってもよい。一方、金属塩の金属元素換算量の上限としては、500 ppmであり、400 ppmが好ましく、300 ppmがより好ましく、200 ppmであってもよい。金属塩を上記範囲で含有することで、長時間の成形においてもゲルやブツといった欠点を経時的に増大しない、あるいは長時間の成形においてもスジ状の外観不良を経時的に増大しないといった優れたロングラン性と、黄変等の着色を抑制するといった優れた外観特性とのバランスがとれた樹脂組成物を得ることができる。

[0041] 上記金属塩がアルカリ金属塩である樹脂組成物は、長時間の成形においてもゲルやブツといった欠点の発生の経時的な増加が抑制される点から好ましい。上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。

[0042] アルカリ金属塩の金属元素換算の含有量の下限としては、樹脂組成物全体

に対して5 ppmが好ましく、50 ppmがより好ましく、100 ppmがさらに好ましい。一方、アルカリ金属塩の金属元素換算の含有量の上限としては、500 ppmであり、400 ppmが好ましく、300 ppmがより好ましい。アルカリ金属塩の含有量が上記下限以上であることで、EVOHの架橋を抑制し、長時間の成形においてもゲル・ブツの発生を抑制することができる。一方、アルカリ金属塩の含有量が上記上限以下であることで、黄変等の着色を抑制することができる。

[0043] 金属塩が、アルカリ土類金属塩を含有する樹脂組成物は、長時間の成形においてもスジ状の外観不良の経時的な増加が抑制される点から好ましい。アルカリ土類金属塩としては、例えばベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の塩が挙げられる。工業的入手の点からはマグネシウムの塩及びカルシウムの塩であることが好ましく、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。

[0044] アルカリ土類金属塩の金属元素換算の含有量の下限としては、樹脂組成物全体に対して5 ppmが好ましく、30 ppmがより好ましい。一方、アルカリ土類金属塩の金属元素換算の含有量の上限としては、150 ppmであってもよいが、100 ppmが好ましく、80 ppmがより好ましい。アルカリ土類金属塩の含有量を上記下限以上とすることで、経時的なスジ状の外観不良の増大が効果的に抑制される。一方、アルカリ土類金属塩の含有量を上記上限以下とすることで黄変等の着色による外観特性の低下が効果的に抑制される。

[0045] 当該樹脂組成物における上記金属塩の含有量（金属元素換算）に対する上記リン化合物の含有量の比（リン化合物／金属塩）の下限としては、0.001が好ましく、0.005がより好ましく、0.01がさらに好ましく、0.05が特に好ましく、0.1がさらに特に好ましい。さらに、上記金属塩がアルカリ土類金属塩の場合などは、この比の下限は0.3がより好ましい。一方、この比の上限としては、例えば5が好ましく、1がより好ましい。

。さらに、上記金属塩がアルカリ金属塩の場合などは、この比の上限は0.5がより好ましく、0.3がさらに好ましい。金属塩とリン化合物の含有量の比を上記範囲とすることにより、本発明の作用効果をより効果的に発揮することができる。

[0046] (モノカルボン酸)

当該樹脂組成物は、モノカルボン酸を含有していてもよい。モノカルボン酸とは、分子内に1つのカルボキシ基を有する化合物である。

[0047] モノカルボン酸の含有量は、臭気の低減の観点からは、樹脂組成物全体に対して500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましい。モノカルボン酸含量が上記上限以下であることで、樹脂組成物自体の臭気が低減されるのに加えて、樹脂組成物を溶融成形した際に発生する臭気が低減されることから、作業環境が改善される。また、溶融成形後の成形体の持つ臭気が低減されることから、当該樹脂組成物を用いた成形体は、米飯や飲料水といった特に臭気の発生が商品価値を損ねるような内容物に対しても、包装材として好ましく用いることができる。

[0048] 一方、モノカルボン酸の含有量は、品質安定性の観点からは、樹脂組成物全体に対して5ppm以上であることが好ましく、50ppm以上であることがより好ましい。モノカルボン酸の含有量が上記下限以上であることで、樹脂組成物の製造時に水溶液のpHの制御が容易となり、品質の安定した製品を得ることが容易となる。

[0049] モノカルボン酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、安息香酸、2-ナフトエ酸を挙げることができる。これらの中でも、酢酸が好ましい。これらのモノカルボン酸は、ヒドロキシ基やハロゲン原子を有していてもよい。

[0050] (ホウ素化合物)

当該樹脂組成物は、ホウ素化合物を含有していてもよい。ホウ素化合物としては、例えばホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素が挙げられる。具体的には、ホウ酸としては、例えばオルトホウ酸(H_3BO_3)、メタホ

ウ酸、四ホウ酸が挙げられ、ホウ酸エステルとしては、例えばホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルが挙げられ、ホウ酸塩としては、例えば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、ホウ砂等が挙げられる。これらの中でもオルトホウ酸が好ましい。

[0051] ホウ素化合物のホウ素元素換算の含有量の下限としては、樹脂組成物全体に対して5 ppmが好ましく、10 ppmがより好ましい。一方、ホウ素化合物のホウ素元素換算の含有量の上限としては、2,000 ppmが好ましく、1,000 ppmがより好ましく、500 ppmがさらに好ましい。ホウ素化合物のホウ素元素換算の含有量が上記範囲であることで、樹脂組成物の溶融成形時の熱安定性を向上させることができ、その結果、成形加工時のロングラン性を更に優れたものとすることができる。詳細には、当該樹脂組成物にホウ素化合物が配合された場合、EVOHとホウ素化合物との間にキレート化合物が生成することで、樹脂組成物の熱安定性と機械的性質が向上すると考えられる。

[0052] (その他の添加剤等)

当該樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述したEVOH、リン化合物、金属塩、モノカルボン酸及びホウ素化合物以外の他の成分を適量含んでいてもよい。このような他の成分としては、例えば可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、充填剤、酸素吸収剤、各種繊維等の添加剤を挙げることができる。但し、これらの添加剤(EVOH、リン化合物、金属塩、モノカルボン酸及びホウ素化合物以外の成分)の樹脂組成物における含有量は、10質量%未満、1質量%未満、さらには0.1質量%未満とすることができる。

[0053] また、当該樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、EVOH以外の熱可塑性樹脂を適量配合することも可能である。熱可塑性樹脂としては、例えば各種ポリオレフィン(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 α -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、エチレンービニルエステル共重合体、エチレンー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など）、各種ナイロン（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6／66共重合体など）、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樹脂などが挙げられる。当該樹脂組成物がEVOH以外の熱可塑性樹脂を含有する場合、その配合量は50質量%未満が好ましく、30質量%未満がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましく、1質量%未満がよりさらに好ましく、0.1質量%未満であってもよい。

[0054] 当該樹脂組成物のMFRの好ましい範囲は、EVOHの上述のMFRと同様であり、その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。

[0055] 当該樹脂組成物は、溶融成形によりペレット、フィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形体とすることができる。

[0056] （樹脂組成物の製造方法）

当該樹脂組成物は、例えばエチレンとビニルエステルとを共重合してエチレンービニルエステル共重合体を得る共重合工程（工程1）、及び上記エチレンービニルエステル共重合体をけん化してEVOHを得るけん化工程（工程2）を含み、上記共重合工程より後に上記エチレンービニルエステル共重合体又はEVOHと、上記リン化合物及び金属塩とを混合する混合工程（工程 α ）をさらに含む製造方法により効果的に得ることができる。なお、リン化合物及び金属塩は同時に混合してもよいし、別々にそれぞれ混合してもよい。以下、各工程について詳説する。

[0057] （工程1：共重合工程）

共重合工程は、エチレンとビニルエステルとの共重合の工程に加え、必要に応じて重合禁止剤を添加し、それに続いて未反応エチレン、未反応ビニルエステルを除去してエチレンービニルエステル共重合体溶液を得る工程を含

む。エチレンとビニルエステルとの共重合方法としては、例えば溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合などの公知の方法が挙げられる。具体的な重合条件等は、EVOHの製造方法として上述したとおりである。

[0058] (工程2：けん化工程)

次に、エチレンービニルエステル共重合体溶液にアルカリ触媒等を添加し、溶液中の共重合体をけん化する。けん化の際の具体的条件等は、EVOHの製造方法として上述したとおりである。

[0059] (工程 α (1)：混合工程)

本混合工程では、共重合工程で得られたエチレンービニルエステル共重合体又はけん化工程で得られたEVOHと、上記リン化合物等とを混合する。但し、後述するように、EVOHの造粒後に混合工程を行うこともできる。この混合工程(工程 α (1))として、例えば

(1) けん化工程に供するエチレンービニルエステル共重合体を含む溶液に予め上記リン化合物を添加する方法、

(2) けん化工程においてエチレンービニルエステル共重合体のけん化反応中に上記リン化合物を添加する方法、及び

(3) けん化工程でEVOHを得た後に上記リン化合物を混合する方法を用いることができる。

[0060] (工程3：造粒工程)

当該樹脂組成物をペレットの形状で得るには、共重合工程及びけん化工程の後に造粒工程を設ければよい。EVOHは、けん化反応に用いた溶媒を含む溶液の形で得られるため、溶液中に残存したアルカリ等の触媒や酢酸ナトリウム等の副生物を除去するために洗浄が行われる。この洗浄操作を容易にするために、けん化工程で得られたEVOH含有溶液を造粒して、EVOHの含水ペレットとすることが好ましい。

[0061] 造粒の操作としては、例えば、(I) EVOH含有溶液を凝固浴に押出して、冷却固化させた後又は直後にカットする方法、(II) EVOHの溶液を水蒸気と接触させて予めEVOHの含水樹脂組成物としてカットする方法

が挙げられる。これらの方法により得られたEVOHの含水ペレット中の含水率は、EVOHの乾燥質量基準で40質量%以上200質量%以下であることが好ましい。

[0062] (工程4：乾燥工程)

造粒工程で得られたEVOHの含水ペレットは、乾燥することでEVOHの乾燥ペレットとすることが好ましい。乾燥ペレット中の水分率は、成形加工時のボイドの発生といった成形トラブルを防ぐ目的から、乾燥ペレット全体に対して1.0質量%以下であることが好ましく、0.8質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。

[0063] 含水ペレットの乾燥方法としては、例えば静置乾燥や流動乾燥が挙げられる。これらの乾燥方法は単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。乾燥処理は連続式及びバッチ式いずれの方法で行っても良い。また、複数の乾燥方式を組み合わせて行う場合は、各乾燥方式について連続式及びバッチ式を自由に選択できる。乾燥を低酸素濃度又は無酸素状態で行うことも、乾燥中の酸素による樹脂組成物の劣化を低減できる点で好ましい。

[0064] (工程 α (2)：混合工程)

混合工程は、造粒後に行ってもよい。造粒工程以降にリン化合物等の混合を行う方法としては、例えば

(1) EVOHの含水ペレットを上記リン化合物等を含有する溶液と接触させる方法、及び

(2) EVOHの含水ペレットと上記リン化合物等とを押出機内で熔融混練する方法

が挙げられる。この際、モノカルボン酸、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ素化合物等を同時にEVOHと混合することができる。

[0065] 上記(1)のように浸漬する場合、含水ペレットの形状は任意であり、操作はバッチ方式及び連続方式のいずれの方法であってもよい。浸漬は、樹脂組成物に含有させる各成分をそれぞれ単独で溶解した複数の溶液に分けてもよく、複数の成分を溶解した液を用いて一度に処理してもよい。

[0066] なお、当該樹脂組成物の製造方法において、造粒工程と同時に混合工程を行ってもよい。すなわち、例えば造粒操作において、凝固浴に予め上記リン化合物及び金属塩を含有させればよい。

[0067] [成形体]

当該成形体は、当該樹脂組成物から形成される部分を有する成形体である。当該成形体は、当該樹脂組成物のみから形成されていてもよいし、当該EVOH樹脂から形成された部分を一部に有する例えば積層体等であってもよい。

[0068] 当該成形体としては、ペレット、フィルム、シート、容器、パイプ、繊維等を挙げることができる。当該成形体は、通常、当該樹脂組成物の溶融成形により成形される。これらの成形体は再使用の目的で粉砕し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。

[0069] 溶融成形の際の溶融温度としては、150℃以上300℃以下程度が好ましく、通常は200℃以上250℃以下程度の溶融温度が採用される。こうして得られた成形体は、溶融成形後の黄変等の着色が抑制されていると共に、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スジ等が抑制された優れた外観特性を有している。

[0070] 当該成形体は、当該樹脂組成物から得られる層を少なくとも一層備える多層構造体であってもよい。上記多層構造体は、外観特性やロングラン性に優れた樹脂組成物から得られる層を有しているため、黄変等の着色や、ゲル及びブツの発生又はフィッシュアイやスジ等が抑制された優れた外観特性を有している。

[0071] 上記多層構造体の層構造としては、例えば、当該樹脂組成物から得られる層をE、接着性樹脂から得られる層をAd、熱可塑性樹脂から得られる層をTで表わした場合、T/E/T、E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/Tと

いった構造が挙げられる。これらの各層は、単層であってもよいし、多層であってもよい。また、上記以外の他の層を含んでもよい。

[0072] 上記接着性樹脂としては、例えばカルボン酸変性ポリオレフィンを含む接着性樹脂が挙げられる。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む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。

[0073] 熱可塑性樹脂としては、例えば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- α -オレフィン共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又はその共重合体；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。

[0074] 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) 当該樹脂組成物から得られる成形体上に熱可塑性樹脂を溶融押出する

方法

(2) 当該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法

(3) 当該樹脂組成物と熱可塑性樹脂とを共射出する方法

(4) 当該樹脂組成物から得られる成形体と他の基材とを接着剤を用いて積層する方法

[0075] これらの方法の中でも、(2)の方法を好ましく用いることができる。これは、本発明の樹脂組成物は、高温条件下で溶融してもロングラン性に優れ、かつ、その後の着色も抑制されているため、高融点の他の熱可塑性樹脂と共押出しても、着色が抑制されて外観特性に優れた多層構造体を得ることができるからである。共押出の方法としては、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。

[0076] 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(シート又はフィルム等)を一軸又は二軸方向に延伸及び熱処理することにより得られる多層延伸シート又はフィルム

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

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

(4) 多層構造体(パイプ等)からのストレッチブロー成形等により得られるボトル、カップ状容器等

[0077] なお、上記以外の二次加工法を用いてもよい。これらの二次加工法により得られる成形体は、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

[0078] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。後述の実施例及び比較例において、分析及び評価は以下に示す方法にて行った。

[0079] (1) 含水EVOHペレットの含水率の測定

ハロゲン水分率分析装置を用い、乾燥温度180℃、乾燥時間20分、サンプル量10gの条件で含水EVOHペレットの含水率を、加熱乾燥重量測定法により測定した。以下に示す含水EVOHの含水率は、乾燥EVOH基準の質量%とする。

[0080] (2) リン化合物の定量

樹脂組成物ペレット0.5gをテフロン（登録商標）製圧力容器に入れ、これに濃硝酸5mLを加えて室温で30分間分解させた。分解後に蓋をし、湿式分解装置（アクタック社の「MWS-2」）により150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することでさらに分解を行い、その後室温まで冷却した。この処理液を50mLのメスフラスコ（TPX製）に移し、純水でメスアップして測定用試料溶液とした。この試料溶液について、ICP発光分光分析装置（パーキンエルマー社の「OPTIMA4300DV」）によりリン元素の含有量を求めた。リン元素含有量より、使用したリン化合物の分子量を用いてリン化合物の量を定量した。

[0081] (3) 金属塩の定量

樹脂組成物ペレット0.5gをテフロン（登録商標）製圧力容器に入れ、ここに濃硝酸5mLを加えて室温で30分間分解させた。分解後に蓋をし、湿式分解装置（アクタック社の「MWS-2」）により150℃で10分間、次いで180℃で5分間加熱することでさらに分解を行い、その後室温まで冷却した。この処理液を50mLのメスフラスコ（TPX製）に移し、純水でメスアップして測定用試料溶液とした。この試料溶液について、ICP発光分光分析装置（パーキンエルマー社の「OPTIMA4300DV」）により金属元素の含有量を求め、金属塩量を金属元素換算で定量した。

[0082] (4) モノカルボン酸の定量

樹脂組成物ペレットを凍結粉碎して得られたEVOH粉末10gとイオン交換水50mLとを100mL共栓付き三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、95℃で10時間攪拌して抽出液を得た。得られた抽出液2

5 mL に滴定用指示薬としてフェノールフタレイン 2 滴を加えたものについて、0.01 mol/L の水酸化ナトリウム溶液にて中和滴定し、酸量を算出した。得られた酸量から上記で定量したリン化合物由来の酸量を除いたものを、モノカルボン酸量の当量とし、用いたモノカルボン酸の分子量から樹脂組成物中に含まれるモノカルボン酸の量を定量した。

[0083] (5) ホウ素化合物の定量

樹脂組成物ペレット 0.5 g をテフロン（登録商標）製圧力容器に入れ、ここに濃硝酸 5 mL を加えて室温で 30 分間分解させた。分解後に蓋をし、湿式分解装置（アクタック社の「MWS-2」）により 150℃ で 10 分間、次いで 180℃ で 5 分間加熱することでさらに分解を行い、その後室温まで冷却した。この処理液を 50 mL のメスフラスコ（TPX 製）に移し純水でメスアップして測定用試料溶液とした。この試料溶液について、ICP 発光分光分析装置（パーキンエルマー社の「OPTIMA 4300 DV」）によりホウ素化合物の量をホウ素元素換算で定量した。

[0084] (6) 樹脂組成物を用いた単層フィルムの作製

樹脂組成物ペレットを、東洋精機製作所社の 20 mm 押出機「D2020」（D (mm) = 20、L/D = 20、圧縮比 = 2.0、スクリー：フルフライト）を用いて単層製膜を以下の条件で行い、実施例及び比較例ごとに引取りロール速度を調整することで、20 μm の単層フィルムを得た。

押出温度：供給部／圧縮部／計量部／ダイ
= 170／210／210／210℃

スクリー回転数：40 rpm

引取りロール温度：80℃

[0085] (7) 外観特性（フィルム端面の黄変の発生の有無）

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度を肉眼で以下のように判定した。基準 C が実使用に耐えるボーダーレベルである。

判定：基準

- A : 着色なし
- B : わずかに黄変
- C : やや黄変
- D : 黄変

[0086] (8) 繰り返し再利用時の着色性評価

樹脂組成物ペレット 2 kg について、東洋精機製作所社の 20 mm 押出機「D2020」(D (mm) = 20、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にてペレット化を行った。得られた EVOH ペレットを再度同条件にてペレット化を行う操作を 5 回繰り返し、最終的に得られたペレットの着色度の目視評価により、繰り返し再利用時の着色性を以下の判定基準により評価した。基準 C が実使用に耐えるボーダーレベルである。

〈ペレット化条件〉

押出温度	供給部／圧縮部／計量部／ダイ = 180／210／210／210℃
スクリー回転数	40 rpm
ダイ孔数	2 穴
凝固浴冷却水温度	30℃

〈繰り返し再利用後の着色度判定基準〉

判定：基準

- A : ほとんど着色していない
- B : わずかに着色
- C : やや着色
- D : かなり着色

[0087] (9) ロングラン性（ブツの経時的増加）

樹脂組成物ペレット 200 g を用いて、熱風乾燥機にて 210℃ にて 30 分熱処理を行い、粉碎機にて粗粉碎（ペレットと同程度のサイズ）した。別途、熱処理を行っていない EVOH ペレット 2 kg を準備し、前述の熱処理

・粉砕後のEVOHを5質量%ブレンドしたものを用いて、東洋精機製作所社の20mm押出機「D2020」(D(mm)=20、L/D=20、圧縮比=2.0、スクリー:フルフライト)を用いてペレット化を行った。押出条件は、供給部/圧縮部/計量部/ダイ=170/210/210/210℃とした。得られたペレットを用いて、東洋精機製作所社の20mm押出機「D2020」(D(mm)=20、L/D=20、圧縮比=2.0、スクリー:フルフライト)を用いて上記(6)と同様の条件にて単層製膜を行った。製膜開始から30分後に得られた単層フィルムをサンプリングしてゲル状ブツ(肉眼で確認できる約150μm以上のもの)を数え、以下の判定基準により評価した。基準Cが実使用に耐えるボーダーレベルである。

判定: 基準

A : ブツ個数10個以下/0.1m²

B : ブツ個数11個以上50個未満/0.1m²

C : ブツ個数50個以上300個未満/0.1m²

D : ブツ個数300個以上/0.1m²

[0088] (10) ロングラン性(スジ状外観不良の経時的増加)

樹脂組成物ペレット5kgについて、東洋精機製作所社の20mm押出機「D2020」(D(mm)=20、L/D=20、圧縮比=2.0、スクリー:フルフライト)を用いて単層製膜を行った。押出条件は、供給部/圧縮部/計量部/ダイ=190/210/210/210℃とした。スクリー回転数100rpmにて20分間製膜運転を行った後、スクリーの回転を止め、押出機の温度設定を供給部/圧縮部/計量部/ダイ=150/150/150/150℃とした。スクリー回転停止から3時間後、再び押出温度を、供給部/圧縮部/計量部/ダイ=190/210/210/210℃とし、スクリー回転数100rpmにて単層製膜を行った。スクリー回転を再開してから得られた単層フィルムをサンプリングしてゲル状ブツ(肉眼で確認できる約150μm以上のもの)を数え、ブツ数が10個以下/0.1m²になるまでの時間を、スジ状外観不良の経時的増加に対応する指

標として、以下の判定基準により評価した。基準Cが実使用に耐えるボーダーレベルである。

判定：基準

A : ブツ個数が10個以下/0.1 m²になる時間が10分未満

B : ブツ個数が10個以下/0.1 m²になる時間が10分以上30分未満

C : ブツ個数が10個以下/0.1 m²になる時間が30分以上60分未満

D : ブツ個数が10個以下/0.1 m²になる時間が60分以上

[0089] <実施例1>

1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸 (HEDP) が0.08 g/L、酢酸ナトリウムが0.84 g/L、酢酸が0.38 g/L、ホウ酸が0.25 g/Lとなるようにそれぞれの成分を水に溶解した水溶液92.4 Lに、含水率105質量%の含水EVOHペレット (エチレン単位含有量 (Et) 32 mol%, けん化度 (DS) 99.98 mol%) を10.0 kg投入して、25℃で6時間、時々攪拌しながら浸漬を行った。浸漬後のペレットを遠心脱水した後、熱風乾燥機中80℃で3時間、引き続き120℃で24時間乾燥して、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて上記に従い分析した結果、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸を30 ppm、金属塩として酢酸ナトリウムを200 ppm、モノカルボン酸として酢酸を200 ppm、ホウ素化合物としてホウ酸を175 ppm含んでいた。上記(7) 外観特性 (フィルム端面の黄変の発生の有無) の評価を行ったところ、フィルム端面には着色が見られずA判定であり、(8) 繰り返し再利用時の着色性評価については着色がほとんどみられずA判定であった。また、(9) ロングラン性 (ブツの経時的増加) についてはブツの数は10個以下/0.1 m²でA判定であった。

[0090] <実施例2～17及び比較例1～9>

水溶液中に配合した成分及びその濃度を表1に示すように変更した以外は

、実施例 1 と同様に操作することで、樹脂組成物のペレットを得た。得られた各ペレットについて、上記に従って分析及び評価した結果を表 2 に示す。
なお、各表中の HEDP は、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸であり、NTMP は、ニトロトリス（メチレンホスホン酸）であり、EDTMP は、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）水和物である。

[0091] <比較例 19>

ピロリン酸が 0.89 g/L、酢酸が 1.4 g/L となるようにそれぞれの成分を水に溶解した水溶液 17.8 L に、含水率 105 質量%で酢酸ナトリウムを 0.2%含有する含水 EVOH ペレット（エチレン単位含有量（Et）55 mol%、けん化度（DS）97 mol%）を 10.0 kg 投入して、25℃で 4 時間、時々攪拌しながら浸漬を行った。浸漬後のペレットを遠心脱水した後、熱風乾燥機中 80℃で 3 時間、引き続き 120℃で 24 時間乾燥して、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて、上記に従って分析及び評価した結果を表 2 に示す。

[0092] <実施例 18～20>

用いた含水 EVOH ペレットの種類（EVOH の Et）並びに水溶液中に配合した成分及びその濃度を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に操作することで、樹脂組成物のペレットを得た。得られた各ペレットについて、上記に従って分析及び評価した結果を表 2 に示す。

[0093]

[表1]

	Et	DS	水溶液中に配合した成分の種類と濃度					
			リン化合物		金属塩		酢酸	ホウ酸
			種類	配合濃度	種類	配合濃度		
	mol%	mol%					g/L	g/L
実施例1	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例2	32	99.98	HEDP	0.10	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例3	32	99.98	HEDP	0.12	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例4	32	99.98	HEDP	0.01	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例5	32	99.98	HEDP	0.003	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例6	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	1.48	0.38	0.25
実施例7	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	1.90	0.38	0.25
実施例8	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.32	0.38	0.25
実施例9	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.08	0.38	0.25
実施例10	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸カリウム	1.01	0.38	0.25
実施例11	32	99.98	エチドロン酸2Na水和物	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例12	32	99.98	アレンドロン酸Na三水和物	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例13	32	99.98	ピロリン酸Na	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例14	32	99.98	NTMP	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例15	32	99.98	EDTMP	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
実施例16	32	99.98	HEDP	0.08	炭酸水素ナトリウム	0.84	0	0.25
実施例17	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0
実施例18	27	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.18
実施例19	44	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0
実施例20	18	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0
比較例1	32	99.98	—	—	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
比較例2	32	99.98	HEDP	0.08	—	—	0.38	0.25
比較例3	32	99.98	HEDP	0.2	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
比較例4	32	99.98	ピロリン酸	1.26	—	—	0	0.25
比較例5	32	99.98	ピロリン酸	1.26	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
比較例6	32	99.98	リン酸	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
比較例7	32	99.98	ホスホン酸	0.08	酢酸ナトリウム	0.84	0.38	0.25
比較例8	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	2.32	0.38	0.25
比較例9	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸ナトリウム	0.01	0.38	0.25
比較例19	55	97.00	ピロリン酸	0.89	—	—	1.4	0

HEDP 1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸

NTMP ニトロトリス(メチレンホスホン酸)

EDTMP エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)水和物

[0094]

[表2]

	Et	DS	リン化合物		金属塩		酢酸含有量	ホウ素含有量	耐着色性		ロングラン性
			種類	含有量 ppm	金属元素種類	含有量 ppm			フィルム端面の着色	繰返し利用後の着色	
実施例1	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	200	200	175	A	A	A
実施例2	32	99.98	HEDP	40	ナトリウム	200	200	175	A	A	B
実施例3	32	99.98	HEDP	48	ナトリウム	200	200	175	A	A	C
実施例4	32	99.98	HEDP	5	ナトリウム	200	200	175	A	B	A
実施例5	32	99.98	HEDP	1	ナトリウム	200	200	175	B	C	A
実施例6	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	350	200	175	A	B	A
実施例7	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	450	200	175	B	C	A
実施例8	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	75	200	175	A	A	B
実施例9	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	20	200	175	A	A	C
実施例10	32	99.98	HEDP	30	カリウム	340	200	175	A	A	A
実施例11	32	99.98	エチドロン酸2Na水和物	30	ナトリウム	200	200	175	A	A	A
実施例12	32	99.98	アレントロン酸Na三水合物	30	ナトリウム	200	200	175	A	A	A
実施例13	32	99.98	ピロリン酸Na	30	ナトリウム	200	200	175	A	A	A
実施例14	32	99.98	NTMP	30	ナトリウム	200	200	175	A	B	A
実施例15	32	99.98	EDTMP	30	ナトリウム	200	200	175	A	B	A
実施例16	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	200	0	175	A	A	A
実施例17	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	200	200	0	A	A	B
実施例18	27	99.98	HEDP	30	ナトリウム	200	200	120	A	A	A
実施例19	44	99.98	HEDP	30	ナトリウム	200	200	0	A	A	A
実施例20	18	99.98	HEDP	30	ナトリウム	200	200	0	A	A	C
比較例1	32	99.98	—	0	ナトリウム	200	200	175	D	D	A
比較例2	32	99.98	HEDP	30	—	0	200	175	A	A	D
比較例3	32	99.98	HEDP	80	ナトリウム	200	200	175	A	A	D
比較例4	32	99.98	ピロリン酸	500	—	0	0	175	A	A	D
比較例5	32	99.98	ピロリン酸	500	ナトリウム	200	200	175	A	A	D
比較例6	32	99.98	リン酸	30	ナトリウム	200	200	175	C	D	A
比較例7	32	99.98	ホスホン酸	30	ナトリウム	200	200	175	C	D	A
比較例8	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	550	200	175	C	D	A
比較例9	32	99.98	HEDP	30	ナトリウム	2	200	175	A	A	D
比較例19	55	97.00	ピロリン酸	724	ナトリウム	126	740	0	A	A	D
HEDP	1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸										
NTMP	ニトロトリリス(メチレンホスホン酸)										
EDTMP	エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)水和物										

[0095] 表2に示すように、樹脂組成物が、特定のリン化合物と金属塩とを特定の量で含有する場合、全ての評価項目でC以上の判定となり、耐着色性、及びブツの経時的増加が抑制されるといったロングラン性に優れる樹脂組成物を得ることができた。また、モノカルボン酸及びホウ酸を所定の量で含有させることで、上記特性をさらに向上することができた。

[0096] <実施例 2 1>

水溶液中に配合した成分及びその濃度を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することで、樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットについて上記に従って分析した結果を表 4 に示す。上記 (7) 外観特性 (フィルム端面の黄変の発生の有無) の評価を行ったところ、フィルム端面には着色が見られず A 判定であり、(8) 繰り返し再利用時の着色性評価については着色がほとんどみられず A 判定であった。また、(10) ロングラン性 (スジ状外観不良の経時的増加) についてはブツ個数が 10 個以下 / 0.1 m² になる時間が 10 分未満であり、A 判定であった。

[0097] <実施例 2 2 ~ 3 1 及び比較例 1 0 ~ 1 8>

水溶液中に配合した成分及びその濃度を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 2 1 と同様に操作することで、樹脂組成物のペレットを得た。得られた各ペレットについて、上記に従って分析及び評価した結果を表 4 に示す。

[0098] <実施例 3 2 ~ 3 4>

用いた含水 EVOH ペレットの種類 (EVOH の E t) 並びに水溶液中に配合した成分及びその濃度を表 3 に示すように変更した以外は実施例 2 1 と同様に操作することで、樹脂組成物のペレットを得た。得られた各ペレットについて、上記に従って分析及び評価した結果を表 4 に示す。

[0099]

[表3]

	Et	DS	水溶液中に配合した成分の種類と濃度					
			リン化合物		金属塩		酢酸	ホウ酸
			種類	配合濃度	種類	配合濃度		
mol%	mol%							
実施例21	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
実施例22	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.8	0.38	0.25
実施例23	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	1.06	0.38	0.25
実施例24	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.09	0.38	0.25
実施例25	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸カルシウム	0.42	0.38	0.25
実施例26	32	99.98	エチドロン酸2Na水和物	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
実施例27	32	99.98	アレンドロン酸Na三水合物	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
実施例28	32	99.98	ピロリン酸Na	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
実施例29	32	99.98	NTMP	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
実施例30	32	99.98	EDTMP	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
実施例31	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0
実施例32	27	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.18
実施例33	44	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0
実施例34	18	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0
比較例10	32	99.98	—	—	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
比較例11	32	99.98	HEDP	0.08	—	—	0.38	0.25
比較例12	32	99.98	HEDP	0.2	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
比較例13	32	99.98	ピロリン酸	1.26	—	—	0	0.25
比較例14	32	99.98	ピロリン酸	1.26	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
比較例15	32	99.98	リン酸	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
比較例16	32	99.98	ホスホン酸	0.08	酢酸マグネシウム	0.44	0.38	0.25
比較例17	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	4.88	0.38	0.25
比較例18	32	99.98	HEDP	0.08	酢酸マグネシウム	0.02	0.38	0.25

HEDP 1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸

NTMP ニトロトリス(メチレンホスホン酸)

EDTMP エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)水和物

[0100]

[表4]

	Et	DS	リン化合物		金属塩		酢酸含有量 ppm	ホウ素含有量 ppm	耐着色性		ロングラン性
			種類	含有量 ppm	金属元素種類	含有量 ppm			フィルム端面の着色	繰返し利用後の着色	
実施例21	32	99.98	HEDP	30	マグネシウム	50	200	175	A	A	A
実施例22	32	99.98	HEDP	30	マグネシウム	90	200	175	A	B	B
実施例23	32	99.98	HEDP	30	マグネシウム	120	200	175	B	C	C
実施例24	32	99.98	HEDP	30	マグネシウム	10	200	175	A	A	C
実施例25	32	99.98	HEDP	30	カルシウム	95	200	175	A	A	B
実施例26	32	99.98	エチドロン酸2Na水和物	30	マグネシウム	50	200	175	A	A	A
実施例27	32	99.98	アレントロン酸Na三水合物	30	マグネシウム	50	200	175	A	A	A
実施例28	32	99.98	ピロリン酸Na	30	マグネシウム	50	200	175	A	A	A
実施例29	32	99.98	EDTMP	30	マグネシウム	50	200	175	A	B	A
実施例30	32	99.98	EDTMP	30	マグネシウム	50	200	175	A	B	A
実施例31	32	99.98	HEDP	30	マグネシウム	50	200	0	A	A	B
実施例32	27	99.98	HEDP	30	マグネシウム	50	200	120	A	A	A
実施例33	44	99.98	HEDP	30	マグネシウム	50	200	0	A	A	A
実施例34	18	99.98	HEDP	30	マグネシウム	50	200	0	A	A	C
比較例10	32	99.98	—	0	マグネシウム	50	200	175	D	D	A
比較例11	32	99.98	HEDP	30	—	0	200	175	A	A	D
比較例12	32	99.98	HEDP	80	マグネシウム	50	200	175	A	A	D
比較例13	32	99.98	ピロリン酸	500	—	0	0	175	A	A	D
比較例14	32	99.98	ピロリン酸	500	マグネシウム	50	200	175	A	A	D
比較例15	32	99.98	リン酸	30	マグネシウム	50	200	175	C	D	A
比較例16	32	99.98	ホスホン酸	30	マグネシウム	50	200	175	C	D	A
比較例17	32	99.98	HEDP	30	マグネシウム	550	200	175	C	D	D
比較例18	32	99.98	HEDP	30	マグネシウム	2	200	175	A	A	D

HEDP 1-ヒドロキシエタン-1,1,1-ジホスホン酸
 NTMP ニトロトリスメチレンホスホン酸
 EDTMP エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)水和物

[0101] 表4に示すように、樹脂組成物が、特定のリン化合物と金属塩とを所定の量で含有する場合、全ての評価項目でC以上の判定となり、耐着色性、及び長時間の成形においてもフィッシュアイやスジ等が生じないといったロングラン性に優れる樹脂組成物を得ることができた。また、モノカルボン酸及びホウ酸を所定の量で含有させることで、上記特性をさらに向上することがで

きた。

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を主成分とする樹脂組成物であって、
- リン化合物及び金属塩を含有し、
- 上記リン化合物が、縮合リン酸、2つ以上のホスホン酸基を有する化合物又はこれらの組み合わせであり、
- 上記リン化合物の含有量が0.1 ppm以上50 ppm未満であり、
- 、
- 上記金属塩の含有量が金属元素換算で5 ppm以上500 ppm以下であることを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 上記金属塩がアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はこれらの組み合わせである請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 上記金属塩がアルカリ金属塩である請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 上記金属塩がアルカリ土類金属塩であり、
- 上記アルカリ土類金属塩の含有量が金属元素換算で5 ppm以上100 ppm以下である請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] モノカルボン酸をさらに含有し、
- 上記モノカルボン酸の含有量が5 ppm以上500 ppm以下である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] ホウ素化合物をさらに含有し、
- 上記ホウ素化合物の含有量がホウ素元素換算で5 ppm以上2,000 ppm以下である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の樹脂組成物から形成される部分を有する成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L29/04(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/5317(2006.01)i, C08K5/55(2006.01)i, C08K13/02(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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2011/078198 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), entire text & US 2012/0252943 A1 entire text & EP 2518108 A1	1-7
A	JP 50-022050 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 March 1975 (08.03.1975), 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:

"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
31 January 2017 (31.01.17)

Date of mailing of the international search report
14 February 2017 (14.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086951

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 2003-246907 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 05 September 2003 (05.09.2003), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2009-191255 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text & US 2009/0186233 A1 entire text	1-7
A	WO 2015/053176 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 April 2015 (16.04.2015), entire text & US 2016/0215116 A entire text & EP 3056538 A1	1-7
A	JP 2001-294674 A (Unitika Fibers Ltd., Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 23 October 2001 (23.10.2001), entire text (Family: none)	1-7
A	CN 103012971 A (Hefei Genius New Materials Co., Ltd.), 03 April 2013 (03.04.2013), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-347612 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 December 2001 (18.12.2001), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-146539 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 May 2001 (29.05.2001), entire text & US 6485842 B1 entire text & EP 1067152 A1	1-7
A	JP 02-097543 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 April 1990 (10.04.1990), entire text (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086951

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 2001-164059 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 June 2001 (19.06.2001), entire text & US 2003/0060550 A1 entire text & EP 1090953 A1	1-7
A	JP 2001-261855 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-049053 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 20 February 2001 (20.02.2001), entire text (Family: none)	1-7

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, C08K3/32(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i,
C08K5/5317(2006.01)i, C08K5/55(2006.01)i, C08K13/02(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. C08L1/00 - 101/14, C08K3/00 - 13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAPLUS/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	WO 2011/078198 A1 (住友化学株式会社) 2011.06.30, 全文 & US 2012/0252943 A1, 全文 & EP 2518108 A1	1-7
A	JP 50-022050 A (住友化学工業株式会社) 1975.03.08, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-246907 A (日本合成化学工業株式会社) 2003.09.05, 全文 (ファミリーなし)	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

31.01.2017

国際調査報告の発送日

14.02.2017

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

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5579

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 2009-191255 A (日本合成化学工業株式会社) 2009.08.27, 全文 & US 2009/0186233 A1, 全文	1-7
A	WO 2015/053176 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2015.04.16, 全文 & US 2016/0215116 A, 全文 & EP 3056538 A1	1-7
A	JP 2001-294674 A (ユニチカファイバー株式会社, 大日本インキ化学工業株式会社) 2001.10.23, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	CN 103012971 A (合肥杰事杰新材料有限公司) 2013.04.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-347612 A (株式会社クラレ) 2001.12.18, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-146539 A (株式会社クラレ) 2001.05.29, 全文 & US 6485842 B1, 全文 & EP 1067152 A1	1-7
A	JP 02-097543 A (日本合成化学工業株式会社) 1990.04.10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-164059 A (株式会社クラレ) 2001.06.19, 全文 & US 2003/0060550 A1, 全文 & EP 1090953 A1	1-7
A	JP 2001-261855 A (住友ベークライト株式会社) 2001.09.26, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-049053 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001.02.20, 全文 (ファミリーなし)	1-7