

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月22日(22.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/052014 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
A01G 9/14 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
A01G 13/02 (2006.01) *C08K 5/3435* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *F16L 57/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033016
- (22) 国際出願日: 2017年9月13日(13.09.2017)
- (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:
62/393860 2016年9月13日(13.09.2016) US
- (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:チャウ エドガード(CHOW, Edgard);
77058 テキサス州ヒューストン、ベイ・エリア
・ブールバード 2 6 2 5、スイート 6 0
0、クラレ・アメリカ・インコーポレイテ
ッド内 Texas (US). 吉田 健太郎(YOSHIDA,
Kentaro); 〒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).
長谷川 達也(HASEGAWA, Tatsuya); 〒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:特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI
PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大
阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 中之島フェス
ティバルタワー・ウエスト 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, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びその用途

(57) Abstract: A resin composition which contains: (A) an ethylene-vinyl alcohol copolymer having an ethylene unit content of 10-60% by mole; (B) a hindered amine compound having a 2, 2, 6, 6-tetraalkyl piperidine ring structure and an alkoxy group bonded to a nitrogen atom in the structure; and (C) a hindered phenol compound having an ester bond or an amide bond. This resin composition is configured such that: 0.1-5 parts by mass of the hindered amine compound (B) and 0.2-5 parts by mass of the hindered phenol compound (C) are contained per 100 parts by mass of the ethylene-vinyl alcohol copolymer (A); and the mass ratio (C)/(B) is 0.2-3.6.

(57) 要約: エチレン単位含有率 10~60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)と、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物(B)と、エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物(C)とを含有する樹脂組成物であって、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A) 100質量部に対し、ヒンダードアミン系化合物(B)を0.1~5質量部、ヒンダードフェノール系化合物(C)を0.2~5質量部含有し、さらに、質量比(C)/(B)が0.2~3.6である樹脂組成物。



WO 2018/052014 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物及びその用途に関し、詳しくは、耐候性及び機械強度に優れたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物及びその用途に関する。さらに詳しくは、屋外で長期間にわたり使用される農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン及びパイプに関する。

背景技術

[0002] 一般に、エチレンービニルアルコール共重合体はその透明性、ガスバリアー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、或いはボトル等の容器等に成形されて利用されているが、そのバリアー性や保温性、耐汚染性を活かして農業用フィルム、温水循環用パイプ、燃料用パイプ等の用途にも多用されている。しかしながら、これらの農業用フィルム、温水循環用パイプ、燃料用パイプ等の用途においては、長期間紫外線（日光）下や農薬等の薬品下に晒されることが多く、光や薬剤によるエチレンービニルアルコール共重合体の物性（機械的強度、ガスバリアー性、防曇性等）の低下が懸念される。かかる物性の低下を抑制するために、ポリオレフィン樹脂組成物、またはエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物に特定構造のヒンダードアミン系化合物を配合することが試みられている。例えば、特許文献1にはポリオレフィン樹脂組成物に、特許文献2にはエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物に特定構造のヒンダードアミン系化合物を配合することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-159784号公報

特許文献2：特開2014-172928号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、耐候性を維持するために特定構造のヒンダードアミン系化合物等をエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に高濃度に配合したとき、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の変色しやすくなる問題が発生していた。また、熱安定性を向上させるために特定構造のヒンダードフェノール系化合物等をエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に高濃度に配合したとき、エチレンービニルアルコール共重合体組成物にブツが発生しやすくなる問題が発生していた。さらに、該化合物を含有させたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物は、高濃度ブレンド（以下、「マスターバッチ」と略称する場合がある）を経て製造する場合、押出機からの吐出安定性に問題があり、安定製造ができないという問題が発生していた。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、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物に配合されたヒンダードアミン系化合物およびヒンダードフェノール系化合物の効果が十分に発揮され、かつ成形性にも優れたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物、マスターバッチ、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物を含む農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン及びパイプ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

[0005] 本発明は、以下に示す樹脂組成物、マスターバッチ、該樹脂組成物の製造方法、農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン及びパイプを提供する。

[1] エチレン単位含有率10～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体（A）と、

2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物（B）と、

エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物（C）とを含有する樹脂組成物であって、

前記エチレンービニルアルコール共重合体（A）100質量部に対し、前記ヒンダードアミン系化合物（B）を0.1～5質量部、前記ヒンダードフェノール系化合物（C）を0.2～5質量部含有し、さらに、質量比（C）／（B）が0.2～3.6である、樹脂組成物；

[2] 前記ヒンダードアミン系化合物（B）の分子量が1000以上である、[1]の樹脂組成物；

[3] 前記ヒンダードフェノール系化合物（C）がアミド結合を有する、[1]または[2]の樹脂組成物；

[4] [1]～[3]のいずれかの樹脂組成物からなるガスバリアー層を有する農業用フィルム；

[5] 土壌燻蒸用フィルム、サイレージフィルムまたは温室フィルムである、[4]の農業用フィルム；

[6] [1]～[3]のいずれかの樹脂組成物からなるガスバリアー層を有する穀物保管袋；

[7] [1]～[3]のいずれかの樹脂組成物からなるガスバリアー層を有するジオメンブレン；

[8] [1]～[3]のいずれかの樹脂組成物からなるガスバリアー層を有するパイプ；

[9] 温水循環用パイプまたは燃料用パイプである、[8]のパイプ；

[10] エチレン単位含有率10～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体（A）と、

2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物（B）と、

エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物（C）とを含有するマスターバッチであって、

前記エチレンービニルアルコール共重合体（A）100質量部に対し、前記ヒンダードアミン系化合物（B）を2～20質量部と、前記ヒンダードフェノール系化合物（C）を1～14質量部含有し、さらに、質量比（C）／（B）が0.2～3.6である、マスターバッチ；

[11] エチレン単位含有率10～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体（A）100質量部と、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物（B）2～20質量部と、エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物（C）1～14質量部とを予め溶融混練してマスターバッチを得る工程と、得られたマスターバッチと、さらにエチレンービニルアルコール共重合体（A）とを溶融混練する工程とを含む、樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明の樹脂組成物は、樹脂の変色及びブツの発生を抑制可能であり、耐候性及び製造安定性が非常に良好である。また、本発明のマスターバッチを用いた場合、フィルム作製時の製造安定性により優れる。また、本発明の製造方法によれば、前記樹脂組成物を製造できる。

発明を実施するための形態

[0007] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、エチレン単位含有率10～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体（A）（以下、「EVOH（A）」と略称する場合がある）100質量部と、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物（B）（以下、「ヒンダードアミン系化合物（B）」と略称する場合がある）と、エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物（C）（以下、「ヒンダードフェノール系化合物（C）」と略称する場合がある）とを含有する樹脂組成物であって、EVOH（A）100質量部に対し、ヒンダードアミン系化合物（B）を0.

1～5質量部、ヒンダードフェノール系化合物（C）を0.2～5質量部含有し、さらに、質量比（C）／（B）が0.2～3.6である。ヒンダードアミン系化合物（B）とヒンダードフェノール系化合物（C）を一定の割合で併用することによって、ヒンダードアミン系化合物（B）由来の課題（変色）とヒンダードフェノール系化合物（C）由来の課題（ブツ発生）が改善され、高い耐候性及び製造安定性を達成することができる。

[0008] [EVOH（A）]

EVOH（A）は、エチレン単位とビニルアルコール単位とを有する共重合体であって、エチレン単位含有率が10～60モル%の共重合体である。EVOH（A）は、例えば、エチレンとビニルエステルとを含む共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。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（ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル及びバーサティック酸ビニル等）も使用できる。

[0009] EVOH（A）のエチレン単位含有率の下限は、10モル%であり、20モル%が好ましく、25モル%がより好ましく、27モル%がさらに好ましい。EVOH（A）のエチレン単位含有率の上限は、60モル%であり、55モル%が好ましく、50モル%がより好ましい。エチレン単位含有率が前記下限未満では、樹脂組成物の溶融成形性が低下するおそれがある。逆に、エチレン単位含有率が前記上限を超えると、得られる農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ等におけるガスバリア性が低下するおそれがある。

[0010] EVOH（A）のケン化度の下限は、90モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、99モル%がさらに好ましい。EVOH（A）のケン化度を前記下限以上とすることが、得られる農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ等におけるガスバリア性を維持する観点から好ましい。また、ケン化度の上限は99.94モル%であってもよく、99.97モル%

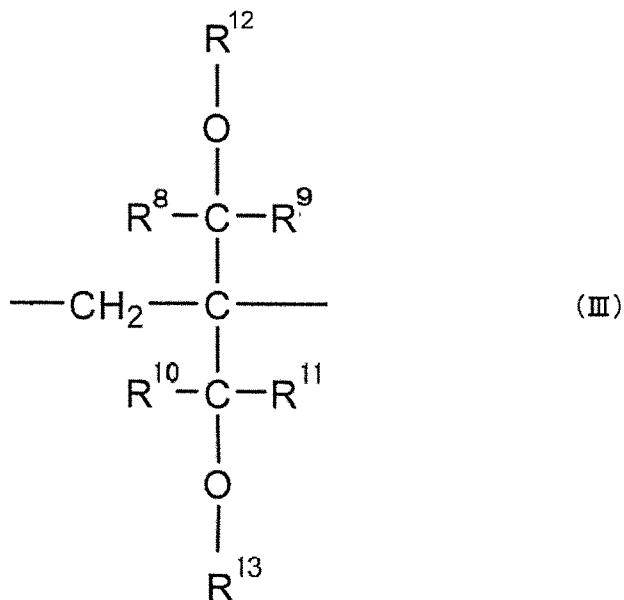
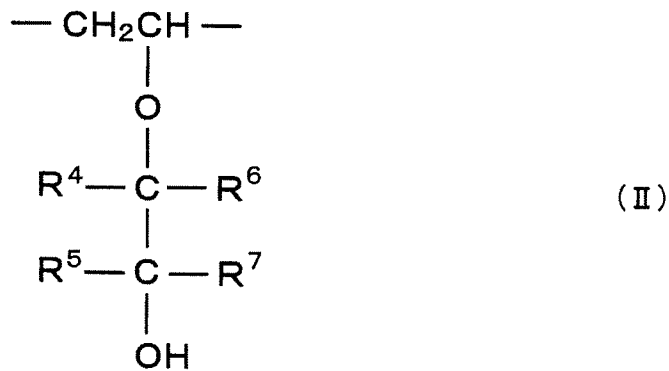
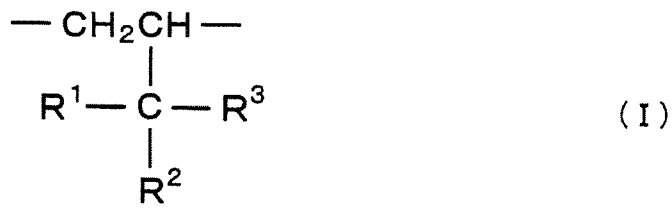
であってもよい。

[0011] また、EVOH(A)は、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレンとビニルエステル及びそのケン化物以外の他の単量体由来の単位を有していてもよい。EVOH(A)が前記他の単量体由来の単位を有する場合、EVOH(A)の全構造単位に対する含有量は、10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましく、3モル%以下がさらに好ましい。また、EVOH(A)が前記他の単量体由来の単位を有する場合、その下限値は0.05モル%であってもよい。前記他の単量体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和酸またはその無水物、塩、またはモノ若しくはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸またはその塩；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等ビニルシラン化合物；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

[0012] EVOH(A)は、本発明の目的が阻害されない範囲で、下記式(1)で表される構造単位(1)、下記式(11)で表される構造単位(11)、及び下記一般式(111)で表される構造単位(111)の少なくともいずれか一種を有してもよい。EVOH(A)がこのような構造単位を有することで、得られる成形体及び多層構造体の耐屈曲性等をより高めることができる。

[0013]

[化1]



[0014] 前記式 (I) 中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基または水酸基を表す。また、R¹、R²及びR³のうちの一対は、結合していてもよい。また、前記炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基及び炭素数6～10の芳香

族炭化水素基が有する水素原子の一部または全部は、水酸基、カルボキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0015] 前記式 (I I) 中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基または水酸基を表す。また、 R^4 と R^5 とは、または R^6 と R^7 とは、結合していてもよい。また、前記炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基及び炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基が有する水素原子の一部または全部は、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0016] 上記一般式 (I I I) 中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基又は水酸基を表す。また、上記炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基及び炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、ホルミル基又は炭素数 2 ~ 10 のアルカノイル基を表す。

[0017] EVOH (A) が前記構造単位 (I) 、 (I I) または (I I I) を含む場合、その含有量の下限は、0.5モル%が好ましく、1モル%がより好ましく、1.5モル%がさらに好ましい。一方、EVOH (A) が前記構造単位 (I) 、 (I I) または (I I I) を含む場合、その含有量の上限は、30モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましい。EVOH (A) が前記 (I) 、 (I I) または (I I I) に示す構造単位を前記範囲の割合で有することによって、樹脂組成物の柔軟性及び加工特性が向上する結果、得られる農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ等における延伸性及び熱成形性等を向上させることができる。

[0018] 前記構造単位 (I) 、 (I I) または (I I I) において、前記炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としてはアルキル基、アルケニル基等が挙げられ

、炭素数3～10の脂環式炭化水素基としてはシクロアルキル基、シクロアルケニル基等が挙げられ、炭素数6～10の芳香族炭化水素基としてはフェニル基等が挙げられる。

[0019] 前記構造単位(1)において、前記R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、ヒドロキシメチル基及びヒドロキシエチル基であることが好ましく、これらの中でも、それぞれ独立に水素原子、メチル基、水酸基及びヒドロキシメチル基であることがさらに好ましい。そのようなR¹、R²及びR³であることによって、得られる農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ等における延伸性及び熱成形性をさらに向上させることができる。

[0020] EVOH(A)中に前記構造単位(1)を含有させる方法については、特に限定されないが、例えば、前記エチレンとビニルエステルとの重合において、構造単位(1)に誘導される単量体を共重合させる方法等が挙げられる。この構造単位(1)に誘導される単量体としては、例えばプロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等のアルケン；3-ヒドロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-3-ヒドロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-ヒドロキシ-1-ペンテン、5-ヒドロキシ-1-ペンテン、4,5-ジヒドロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、4,5-ジヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-ジヒドロキシ-1-ヘキセン、4-ヒドロキシ-1-ヘキセン、5-ヒドロキシ-1-ヘキセン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン

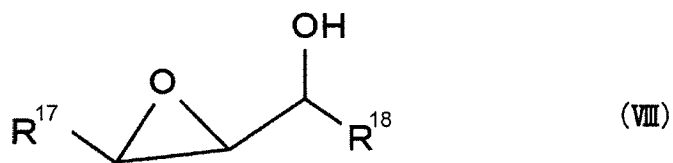
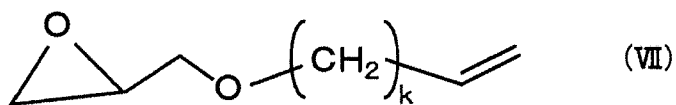
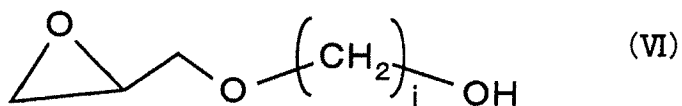
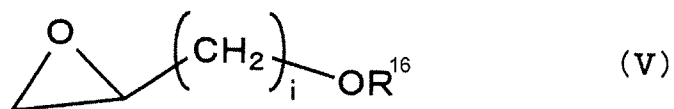
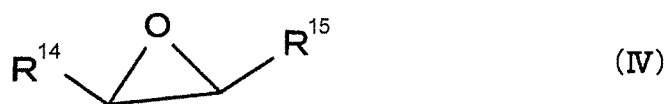
、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン等の水酸基あるいはエステル基を有するアルケンが挙げられる。中でも、共重合反応性、及び得られる農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ等におけるガスバリア性の観点からは、プロピレン、3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、が好ましい。アシロキシはアセトキシであることが好ましく、具体的には3-アセトキシ-1-プロペン、3-アセトキシ-1-ブテン、4-アセトキシ-1-ブテン及び3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましい。エステルを有するアルケンの場合は、ケン化反応の際に、前記構造単位(1)に誘導される。

[0021] 前記構造単位(11)において、 R^4 及び R^5 は共に水素原子であることが好ましい。特に R^4 及び R^5 が共に水素原子であり、前記 R^6 及び R^7 のうちの一方が炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、他方が水素原子であることがより好ましい。この脂肪族炭化水素基は、アルキル基及びアルケニル基が好ましい。得られる農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ等におけるガスバリア性を特に重視する観点からは、 R^6 及び R^7 のうちの一方がメチル基またはエチル基、他方が水素原子であることが特に好ましい。また前記 R^6 及び R^7 のうちの一方が $(CH_2)_hOH$ で表される置換基(但し、 h は1~8の整数)、他方が水素原子であることも特に好ましい。この $(CH_2)_hOH$ で表される置換基において、 h は、1~4の整数であることが好ましく、1または2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0022] EVOH(A)中に前記構造単位(11)を含有させる方法については、特に限定されないが、ケン化反応によって得られたEVOH(A)に一価エポキシ化合物を反応させることにより含有させる方法等が用いられる。一価エポキシ化合物としては、下記式(111)~(1X)で示される化合物が好適に用いられる。

[0023]

[化2]



[0024] 前記式 (IV) ~ (X) 中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基 (アルキル基、アルケニル基等)、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基 (シクロアルキル基、シクロアルケニル基等) または炭素数 6 ~ 10 の脂肪族炭化水素基 (フェニル基等) を表す。また、 i 、 j 、 k 、 p 及び q は、それぞれ独立して、1

～8の整数を表す。ただし、 R^{17} が水素原子であった場合 R^{18} は水素原子以外の置換基を有する。

- [0025] 前記式 (IV) で表される一価エポキシ化合物としては、例えばエポキシエタン (エチレンオキサイド)、エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、3-メチル-1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、3-メチル-1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、3-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、2, 3-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、2, 3-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、エポキシエチルベンゼン、1-フェニル-1, 2-プロパン、3-フェニル-1, 2-エポキシプロパン等が挙げられる。
- [0026] 前記式 (V) で表される一価エポキシ化合物としては、各種アルキルグリシジルエーテル等が挙げられる。
- [0027] 前記式 (VI) で表される一価エポキシ化合物としては、各種アルキレングリコールモノグリシジルエーテルが挙げられる。
- [0028] 前記式 (VII) で表される一価エポキシ化合物としては、各種アルケニルグリシジルエーテルが挙げられる。
- [0029] 前記式 (VIII) で表される一価エポキシ化合物としては、グリシドール等の各種エポシアルカノールが挙げられる。
- [0030] 前記式 (IX) で表される一価エポキシ化合物としては、各種エポキシシクロアルカンが挙げられる。
- [0031] 前記式 (X) で表される一価エポキシ化合物としては、各種エポキシシクロアルケンが挙げられる。
- [0032] 前記一価エポキシ化合物の中では炭素数が2～8のエポキシ化合物が好ましい。特に化合物の取り扱いの容易さ、及び反応性の観点から、一価エポキシ化合物の炭素数は、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。ま

た、一価エポキシ化合物は前記式のうち式（Ⅳ）で表される化合物または式（Ⅴ）で表される化合物であることが特に好ましい。具体的には、EVOH（A）との反応性及び得られる農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ等におけるガスバリア性等の観点からは、1，2-エポキシブタン、2，3-エポキシブタン、エポキシプロパン、エポキシエタンまたはグリシドールが好ましく、その中でもエポキシプロパンまたはグリシドールが特に好ましい。

[0033] 上記構造単位（ⅠⅠⅠ）において、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、当該脂肪族炭化水素基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基またはn-ペンチル基が好ましい。

[0034] EVOH（A）中に上記構造単位（ⅠⅠⅠ）を含有させる方法については、特に限定されないが、例えば、特開2014-034647号公報に記載の方法が挙げられる。

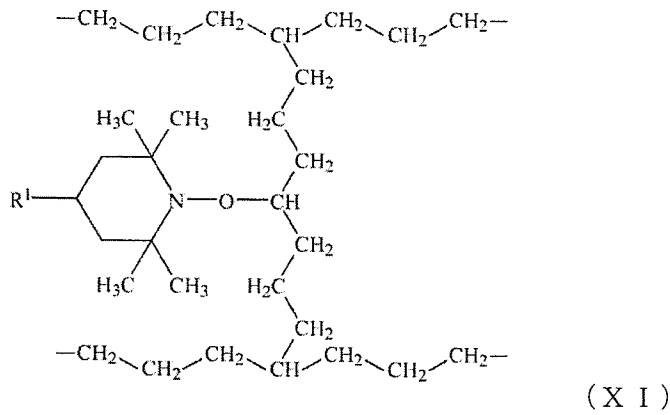
[0035] EVOH（A）は、1種単独で用いることもできるし、2種以上を併用してもよい。

[ヒンダードアミン系化合物（B）]

ヒンダードアミン系化合物（B）は、2，2，6，6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有する。ヒンダードアミン系化合物（B）としては、TINUVIN NOR 371（BASFジャパン社製、化学式名：1-Cyclohexyloxy-2，2，6，6-tetramethyl-4-octadecylaminopiperidine，bis（1-Octyloxy-2，2，6，6-tetramethylpiperidin-4-yl）sebacate、分子量：2800～4000）、Hostavin NOW（Clariant社製、化学式：下記式（X）、分子量：約2000）、FLAMESTAB NOR 116（BASFジャパン社製、化学式

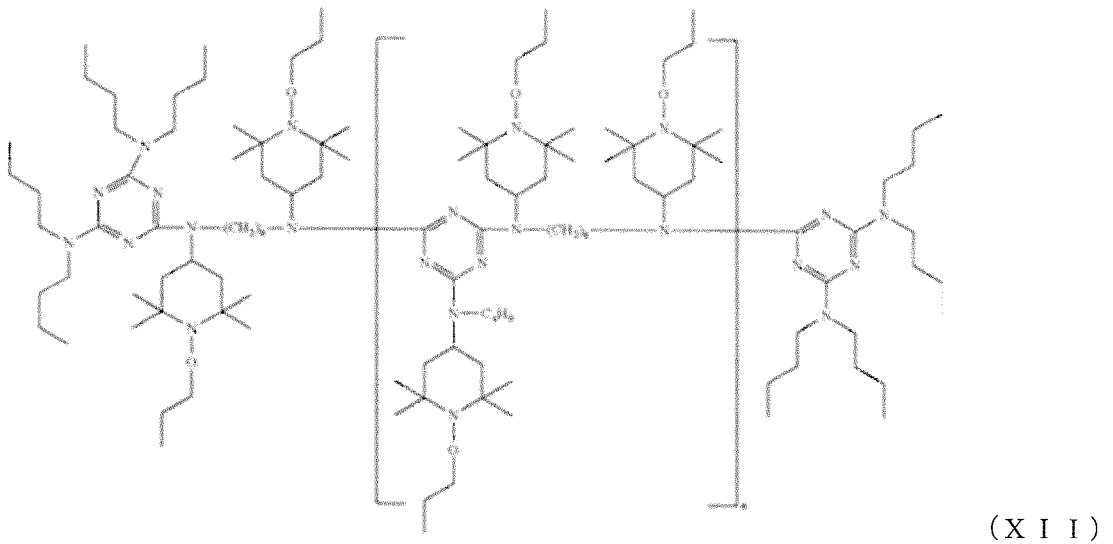
: 下記式 (X I)、分子量: 2261) 等が挙げられ、特に TINUVIN NOR 371 が好ましい。また、これらのヒンダードアミン系化合物 (B) は単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0036] [化3]



[0037] (上記式 (X I) 中、R¹は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基または炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基である。)

[0038] [化4]



[0039] ヒンダードアミン系化合物 (B) の分子量は、1000 以上であることが好ましい。分子量が 1000 より小さい場合は、長期間にわたり使用されると、ヒンダードアミン系化合物 (B) のブリードアウト、揮発等が起こり、耐候性効果が低下するという問題がある。さらに、ヒンダードアミン系化合

物（B）を含有する樹脂組成物を用いて成形品を製造すると、該ヒンダードアミン系化合物（B）がブリードアウトして成形機の金型が汚染されるため、成形品表面の外観不良等が起こり、表面のきれいな成形品を連続して製造することができなくなる。ヒンダードアミン系化合物（B）の分子量は、1400以上であることがより好ましく、1700以上であることがさらに好ましく、1900以上であることが特に好ましい。ヒンダードアミン系化合物（B）の分子量は5000以下であってもよい。

[0040] 本発明の樹脂組成物に用いられるヒンダードアミン系化合物（B）の含有量は、EVOH（A）100質量部に対して0.1～5質量部である。ヒンダードアミン系化合物（B）の含有量は、0.2質量部以上が好ましく、0.6質量部以上がより好ましい。ヒンダードアミン系化合物（B）の含有量が0.1質量部よりも少ない場合は、十分な耐候性を得ることができない。一方、ヒンダードアミン系化合物（B）の含有量が5質量部よりも多い場合は、耐候性試験後にフィルムに著しい着色が生じたり、製造時に樹脂が柔らかくなり安定して製造することができない。本発明の樹脂組成物に用いられるヒンダードアミン系化合物（B）の含有量は、4質量部以下が好ましく、2.5質量部以下がより好ましく、2.0質量部以下がさらに好ましい。

[0041] 本発明の樹脂組成物またはマスターバッチにヒンダードアミン系化合物（B）を含有させる方法は特に限定されない。例えば、EVOH（A）とヒンダードアミン系化合物（B）をドライブレンドしさらに押出機内で熔融混練させる方法、ヒンダードアミン系化合物（B）が溶解している溶液にEVOH（A）を浸漬させる方法、EVOH（A）を熔融してヒンダードアミン系化合物（B）を混合させる方法、押出機内でEVOH（A）とヒンダードアミン系化合物（B）とを熔融ブレンドさせる方法などが挙げられる。中でも、EVOH（A）とヒンダードアミン系化合物（B）をドライブレンドし、さらに押出機内で熔融混練させる方法が好ましい。

[0042] [ヒンダードフェノール系化合物（C）]

ヒンダードフェノール系化合物（C）は、エステル結合またはアミド結合

を有する。このようなヒンダードフェノール系化合物（C）としては、例えば Irganox 1010（BASF ジャパン社製、登録商標、化学式名：ペンタエリスリトールテトラキス [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]、分子量：1178）、Irganox 1076（BASF ジャパン社製、登録商標、化学式名：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、分子量：531）、Cyanox 1790（サイアナミド社製、登録商標、化学式名：1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌル酸、分子量：699）、Irganox 1098（BASF ジャパン社製、登録商標、化学式名：N, N'- (ヘキサン-1, 6-ジイル) ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、分子量：637）などが挙げられる。本発明の樹脂組成物は、農業用フィルムとして使用される場合、クロルピクリン、ジメチルジスルフィド等の農薬に曝され、フィルムが酸性条件下で使用されることがある。酸性条件下で使用される場合、ヒンダードフェノール系化合物（C）はアミド結合を有することが酸性条件下における安定性の観点から好ましく、例えばアミド結合を有する Irganox 1098 であることが好ましい。

[0043] 本発明の樹脂組成物に用いられるヒンダードフェノール系化合物（C）の含有量は、EVOH（A）100質量部に対して0.2～5質量部である。ヒンダードフェノール系化合物（C）の含有量は、0.3質量部以上が好ましく、0.4質量部以上がより好ましい。ヒンダードフェノール系化合物（C）の含有量が0.2質量部よりも少ない場合は、耐候性試験後のフィルムの変色が著しく、十分な効果を得ることができない。一方、ヒンダードフェノール系化合物（C）の含有量が5質量部よりも多い場合は、フィルム製膜時、ブツ等が多く発生し、良好なフィルムを得ることができない。ヒンダードフェノール系化合物（C）の含有量は3質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましく、1質量部以下がさらに好ましい。

[0044] 本発明の樹脂組成物における、ヒンダードアミン系化合物 (B) に対するヒンダードフェノール系化合物 (C) の質量比 (C) / (B) は、0.2 ~ 3.6 である。(C) / (B) が 0.2 より小さくなると、耐候性試験後のフィルムの変色が著しく、十分な効果を得ることができない。(C) / (B) は、0.3 以上であることが好ましく、0.4 以上であることがより好ましい。また、(C) / (B) が 3.6 より大きくなると、十分な耐候性を得ることができない。(C) / (B) は、3 以下であることが好ましく、1.9 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることがさらに好ましく、1.1 以下であることが特に好ましい。

[0045] さらに本発明の効果を阻害しない範囲でヒンダードアミン系化合物 (B)、ヒンダードフェノール系化合物 (C) 以外の熱安定化剤や酸化防止剤、可塑剤、着色剤、フィラー、増粘剤、他の樹脂などの添加剤を樹脂組成物に含有させてもよい。これら添加剤を樹脂組成物に含有させる方法は、特に制限はないが、例えば樹脂組成物を溶融させて添加剤を混合させる方法、押出機内で樹脂組成物と添加剤とを溶融ブレンドさせる方法、樹脂組成物の粉末、粒状、球状、円柱形チップ状などのペレットと、これらの添加剤の固体、液体または溶液とを混合して、樹脂組成物に含浸や展着させる方法などが挙げられ、添加剤の物性や樹脂組成物への浸透性を考慮して適宜方法を選択することができる。

[0046] 上記可塑剤としては、例えばフタル酸ジメチル、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が挙げられる。

[0047] 上記熱安定化剤は、例えば、リン酸、ピロリン酸、亜リン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、クエン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、酢酸などの酸または多塩基酸及びその塩が挙げられ、樹脂組成物にこれらを添加することにより溶融成形時の熱安定性を向上させることができる。これら熱安定化剤を溶液にして樹脂組成物に含浸させる場合、熱安定化剤を溶液にするために使用する溶媒は特に制限されないが、水が

好ましい。

[0048] 上記着色剤としては、例えばカーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリン系顔料、アゾ系顔料、ベンガラなどが挙げられる。

[0049] 上記フィラーとしては、例えばグラスファイバー、ウォラストナイト、ケイ酸カルシウム、タルク、モンモリロナイトなどが挙げられる。

[0050] <マスターバッチ>

本発明のマスターバッチは、EVOH (A)、ヒンダードアミン系化合物 (B) 及びヒンダードフェノール系化合物 (C) を高濃度で溶融混練したものであり、本発明の農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン及びパイプ成形時にEVOH (A) によって規定の倍率に希釈して使用されるものである。具体的には、EVOH (A) とヒンダードアミン系化合物 (B) とヒンダードフェノール系化合物 (C) とを含有するマスターバッチであって、EVOH (A) 100質量部に対し、ヒンダードアミン系化合物 (B) を2～20質量部、ヒンダードフェノール系化合物 (C) を1～14質量部含有し、さらに、ヒンダードアミン系化合物 (B) に対するヒンダードフェノール系化合物 (C) の質量比 (C) / (B) が0.2～3.6である。ヒンダードアミン系化合物 (B) 及びヒンダードフェノール系化合物 (C) の含有量が上述した範囲内であると、マスターバッチを安定的に生産できる。さらにマスターバッチにおけるヒンダードアミン系化合物 (B) に対するヒンダードフェノール系化合物 (C) の質量比 (C) / (B) が上記範囲内であるマスターバッチの製造を経て得られた農業用フィルム、穀物保管袋、ジオメンブレン及びパイプは良好な耐候性を有する。(C) / (B) は、0.3以上であることがより好ましく、0.4以上であることがさらに好ましい。また、(C) / (B) は、3以下であることがより好ましく、1.9以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましく、1.1以下であることが特に好ましい。また、本発明のマスターバッチに含まれるヒンダードアミン系化合物 (B) 及びヒンダードフェノール系化合物 (C) の合計量 ((B) + (C)) は、EVOH (A) 100質量部に対して7.5

質量部以上であることが好ましく、9.0質量部以上であることがより好ましく、10.0質量部以上であることがさらに好ましく、15.0質量部以上であることが特に好ましい。また、(B) + (C) はEVOH100質量部に対して30.0質量部以下であることが好ましく、25.0質量部以下であることがより好ましい。

[0051] <製造方法>

本発明の樹脂組成物は、EVOH(A)、ヒンダードアミン系化合物(B)及びヒンダードフェノール系化合物(C)を上記した濃度でドライブレンドし溶融混練する工程を含む製造方法や、マスターバッチを経る工程を含む製造方法等によって製造可能である。その中でも、前述のマスターバッチを経る工程を含む製造方法が好ましく、EVOH(A)100質量部と、ヒンダードアミン系化合物(B)2~20質量部と、ヒンダードフェノール系化合物(C)1~14質量部とを予め溶融混練してマスターバッチを得る工程と、得られたマスターバッチと、さらにEVOH(A)とを溶融混練する工程とを含む製造方法により製造されることが好ましい。マスターバッチを予め得る工程を設けることにより、その他の混合方法より、ヒンダードアミン系化合物(B)とヒンダードフェノール系化合物(C)の分散が良く、樹脂組成物からフィルム等を作製したときの混合ムラが無くなり、耐候性にムラのないフィルム等が得られる。なお、マスターバッチに含まれるEVOH(A)と、マスターバッチとさらに溶融混練する際に使用されるEVOH(A)は同じであっても異なってもよい。

[0052] マスターバッチを経る工程を含む製造方法により得られた樹脂組成物からフィルム等を作製したときの混合ムラは、フィルム引張試験における破断強度、破断伸度のSD値(標準偏差)により評価することができる。SD値が小さい程、混合ムラが少ないことを示す。混合ムラが少ないことにより、フィルム内の耐候性にばらつきが少なくなり好ましい。耐候性にばらつきが生じると、長期間屋外で使用した際、フィルムの一部が早く劣化し、土壌燻蒸用フィルムとして使用する際は、土壌燻蒸剤の漏れが生じる可能性がある。

SD値は、10以下が好ましく、8以下がさらに好ましい。またSD値は0より大きく、製造コストの観点からは1以上が好ましい。

[0053] <用途>

本発明の樹脂組成物は、耐候性が非常に良好であり、また製造安定性に優れるものであり、このような樹脂組成物からなるガスバリアー層を有する、土壌燻蒸用フィルム、サイレージフィルム、温室フィルム等の農業用フィルム；穀物保管袋；ジオメンブレン；温水循環用パイプ、燃料用パイプ等のパイプなどに好適である。本発明は、このような本発明の樹脂組成物からなるガスバリアー層を有する農業用フィルム（好ましくは土壌燻蒸用フィルム、サイレージフィルムまたは温室フィルム）、穀物保管袋、ジオメンブレン、パイプ（好ましくは温水循環用パイプまたは燃料用パイプ）についても提供する。

[0054] 本発明の樹脂組成物は、土壌燻蒸剤として使用されるクロロピクリン、臭化メチル等の蒸散防止のために使用される土壌燻蒸用フィルム、発酵により酸性を示すサイレージを包むサイレージフィルムとして使用される際、特に有用である。これらの条件下では、薬剤、或はサイレージにより本発明の樹脂組成物は、酸性条件下に曝されることとなる。酸性条件下で長期間屋外使用されると、フィルムの劣化がより促進されるが、そのような条件下でも、本発明の樹脂組成物からなる土壌燻蒸用フィルム、サイレージフィルムは、耐候性が非常に良好である。

実施例

[0055] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

[0056] [製造例1：マスターバッチペレット及びフィルムの作製]

エバルH171（株式会社クラレ社製、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレン単位含有率：38モル%、融点172℃、MFR（210℃、2160g荷重）：3.4g/10分、ケン化度：99.8モル%以上）100質量部、TINUVIN NOR 371（BASFジャパン社製

、N-アルコキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン構造を有するヒンダードアミン系化合物) 0.64質量部、Irganox 1098 (BASFジャパン社製、N, N'-(ヘキサン-1, 6-ジイル)ビス[(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]) 8.94質量部をドライブレンドし、下記条件で熔融混練したのちにペレット化し、マスターバッチペレットを得た。

[0057] ・押出機：2軸押出機 (ラボプラスミル、東洋精機製作所製)、25 mm φ

・ダイスホール数：2ホール (3 mm φ)

・設定温度：C1/C2/C3/C4/C5 = 175°C/225°C/225°C/220°C/220°C

・スクリー回転数：60 rpm

[製造例2~28]

表1にそれぞれ示すような配合としたこと以外は製造例1と同様にして、マスターバッチペレットを得た。

<エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) >

・EVOH1：エバーL171 (株式会社クラレ社製、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン単位含有率：38モル%、融点172°C、MFR (210°C、2160g荷重)：3.4g/10分、ケン化度：99.8モル%以上)

・EVOH2：エバーL171 (株式会社クラレ社製、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン単位含有率：27モル%、融点191°C、MFR (210°C、2160g荷重)：4.0g/10分、ケン化度：99.8モル%以上)

・EVOH3：エバーE171 (株式会社クラレ社製、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン単位含有率：44モル%、融点165°C、MFR (210°C、2160g荷重)：3.3g/10分、ケン化度：99.8モル%以上)

<ヒンダードアミン系化合物 (B) >

- ・ A1 : TINUVIN NOR 371 (BASFジャパン社製)
- ・ A2 : Hostavin NOW (Clariant社製)
- ・ A3 : FLAMESTAB NOR 116 (BASFジャパン社製)

<本発明のヒンダードアミン系化合物 (B) 以外の光安定剤>

- ・ A4 : Chimassorb 2020 (BASFジャパン社製、化学式名 : ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物)

<ヒンダードフェノール系化合物 (C) >

- ・ B1 : Irganox 1098 (BASFジャパン社製)
- ・ B2 : Irganox 1010 (BASFジャパン社製)

<本発明のヒンダードフェノール系化合物 (C) 以外の酸化防止剤>

- ・ B3 : Irgafos 168 (BASFジャパン社製、化学式名 : トリス(2, 4-ジ-第三ブチルフェニル)ホスフィット)
- ・ B4 : AO-412S (ADEKA社製、化学式名 : ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート))
- ・ B5 : Chimassorb 81 (BASFジャパン社製、化学式名 : 2-ヒドロキシ-4-(オクチルオキシ)-ベンゾフェノン)

[評価試験]

製造例1~28で得られた各マスターバッチペレットについて、以下のようにして評価した。結果を表1に示す。

[0058] (1) ペレット化時の目ヤニ発生具合評価

ペレット化時のダイに付着する樹脂(目ヤニ)の発生具合を以下の基準により評価した。

[0059] A : 目ヤニが発生しなかった

B : 目ヤニが少し発生した

C : 目ヤニが発生した

(2) ペレット化時のストランド安定性評価

ペレット化時のストランドの安定性を以下の基準により評価した。

[0060] A : ストランドは安定していた

B : ストランドの太さが細くなったり太くなったりし、安定しなかった

C : ストランドが柔らかくなり、ペレタイズ時、カッターでの切断に問題が発生した

D : ストランドが垂れてペレタイズできなかった

[0061]

[表1]

製造例	Master Batch No.	EVOH (A)		Hindered Amine(B)		Hindered Phenol (C)		マスターバッチ中の質量比			生産安定性試験	
		EVOH No.	銘柄	HA No.	種別	HP No.	種別	(A)	(B)	(C)	ストランド	目ヤニ
製造例1	MB-1	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	0.64 /	8.94	A	A
製造例2	MB-2	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	1.65 /	13.19	A	A
製造例3	MB-3	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	3.30 /	11.54	A	A
製造例4	MB-4	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	5.88 /	11.76	A	A
製造例5	MB-5	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例6	MB-6	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	13.41 /	2.23	A	A
製造例7	MB-7	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	19.13 /	1.71	A	A
製造例8	MB-8	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	14.37 /	7.19	A	A
製造例9	MB-9	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	19.48 /	9.74	B	B
製造例10	MB-10	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	15.00 /	5.00	A	A
製造例11	MB-11	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	19.39 /	4.85	A	A
製造例12	MB-12	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	10.61 /	9.55	A	A
製造例13	MB-13	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	9.46 /	11.35	A	A
製造例14	MB-14	EVOH1	H171	A2	Hostavin NOW	B1	Irganox 1098	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例15	MB-15	EVOH1	H171	A3	FLAMESTAB NOR 116	B1	Irganox 1098	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例16	MB-16	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B2	Irganox1010	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例17	MB-17	EVOH2	L171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例18	MB-18	EVOH3	E171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例19	MB-19	EVOH1	H171	-	-	B1	Irganox 1098	100 /	- /	7.98	A	A
製造例20	MB-20	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	-	-	100 /	7.98 /	-	A	A
製造例21	MB-21	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	25.08 /	12.54	C	C
製造例22	MB-22	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	10.46 /	15.69	D	-
製造例23	MB-23	EVOH1	H171	A4	Chimassorb 2020	B1	Irganox 1098	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例24	MB-24	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B3	Irgafos168	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例25	MB-25	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B4	AO-412S	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例26	MB-26	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B5	Chimassorb 81	100 /	11.76 /	5.88	A	A
製造例27	MB-27	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	15.48 /	1.03	A	A
製造例28	MB-28	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100 /	0.65 /	9.78	A	A

[0062] [実施例1]

得られたマスターバッチペレットMB-3 100質量部とエバルH171 200質量部をドライブレンドした後、下記条件で製膜し、膜厚20

μm の単層フィルムを得た。得られたフィルムにおけるEVOH (A) とヒンダードアミン系化合物 (B) とヒンダードフェノール系化合物 (C) との質量比 ((A) / (B) / (C)) を表2に示す。

[0063] ・押出機：単軸押出機（ラボプラスミル、東洋精機製作所製）、20 mm ϕ

・設定温度：C1 / C2 / C3 / D = 180°C / 210°C / 210°C / 210°C

[実施例2～14、比較例1～13]

表2にそれぞれ示すような配合としたこと以外は実施例1と同様にして、フィルムを得た。得られた各フィルムにおけるEVOH (A) とヒンダードアミン系化合物 (B) とヒンダードフェノール系化合物 (C) との質量比 ((A) / (B) / (C)) を表2に示す。

[0064] [評価試験]

実施例1～14、比較例1～13で得られた各フィルムについて、以下のようにして評価した。結果を表2に示す。

[0065] (1) 耐候性評価

上記で得られたフィルムについて、0.05M 希硫酸に室温で30分間浸漬後、フィルム表面に付着した液をキムタオル（商品名）で除去した後、アイ・スーパーUVテスター（SUV W-151、岩崎電気製）を用い、放射照度1000W/m²、ブラックパネル温度63°C、相対湿度50%の条件で50時間の促進耐候性試験を行い、試験前の破断強度、試験前後のYI、破断伸度、促進耐候性試験前後の伸度減少率を比較することで耐候性を評価した。YI測定、引張試験は下記の方法で行った。

[0066] (YI測定)

色差計（NF-902、日本電色工業製）を用いて行った。促進耐候性試験前のフィルムのYIをYI₀、試験後のフィルムのYIをYI₁としたとき、 ΔYI を以下の式により求めた。 ΔYI がマイナスの値となった時は、 ΔYI は、0とした。

[0067] $\Delta Y l = Y l_1 - Y l_0$

(引張試験)

オートグラフ (AGS-H、島津製作所製) を用い、温度 23℃、相対湿度 50%RH、引張速度 500mm/min の条件で行った。試験片は縦 50mm×横 15mm に裁断したものを用了。

[0068] (2) ブツ発生

上記で得られたフィルムのゲル状ブツ (肉眼で確認できる約 150μm 以上のもの) を数え、1.0m²あたりに換算した。ブツの個数によって以下のように判定した。

[0069] A : 20個未満

B : 20個以上40個未満

C : 40個以上60個未満

D : 60個以上

[0070]

[表2]

実施例	組成条件										耐候性試験前フィルム評価				耐候性試験後フィルム評価			
	マスターバッチ		EVOH(A)		Hindered Amine(B)		Hindered Phenol (C)		樹脂組成物中の質量比		ブツ	破断強度 (Mpa)	引張試験 (%)	破断伸び (%)	ΔYI	引張試験 (%)	減少率 (%)	
	MB No.	質量部	EVOH No.	銘柄	質量部	HA No.	種別	HP No.	種別	(A) / (B) / (C)								(C)/(B)
実施例1	MB-3	100	EVOH1	H171	200	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 3.5	3.50	B	58.0	349.66	0.00	139.89	60.0	
実施例2	MB-4	100	EVOH1	H171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 0.5 / 1	2.00	B	68.5	356.75	0.02	128.71	63.9	
実施例3	MB-5	100	EVOH1	H171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	70.2	341.65	0.00	137.71	59.7	
実施例4	MB-8	100	EVOH1	H171	1100	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	74.0	372.63	0.01	149.01	60.0	
実施例5	MB-9	100	EVOH1	H171	1430	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	81.2	394.20	0.00	158.58	59.8	
実施例6	MB-10	100	EVOH1	H171	750	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1.5 / 0.5	0.33	A	72.6	367.16	0.00	159.22	56.6	
実施例7	MB-11	100	EVOH1	H171	700	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 2 / 0.5	0.25	A	75.9	381.91	0.77	179.53	53.0	
実施例8	MB-12	100	EVOH1	H171	800	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.9	0.90	B	69.0	379.03	0.00	152.55	59.8	
実施例9	MB-13	100	EVOH1	H171	700	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 1.2	1.20	B	73.8	357.46	0.01	142.99	60.0	
実施例10	MB-14	100	EVOH1	H171	915	A2	Hostavin NOW	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	72.0	360.12	0.00	126.00	65.0	
実施例11	MB-15	100	EVOH1	H171	915	A3	FLAMESTAB NOR 116	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	71.5	355.32	0.00	113.60	68.0	
実施例12	MB-16	100	EVOH1	H171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B2	Irganox1010	100 / 1 / 0.5	0.50	A	69.5	344.98	1.51	141.45	59.0	
実施例13	MB-17	100	EVOH2	L171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	129.0	286.42	0.00	115.60	59.6	
実施例14	MB-18	100	EVOH3	E171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	98.0	371.85	0.00	149.76	59.7	
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100 / 0 / 0	-	A	98.0	386.24	0.41	2.00	99.5	
比較例2	MB-19	100	EVOH1	H171	400	-	-	B1	Irganox 1098	100 / 0 / 1.5	-	C	69.5	342.31	0.00	2.20	99.4	
比較例3	MB-20	100	EVOH1	H171	400	A1	TINUVIN NOR 371	-	-	100 / 1.5 / 0	-	A	71.2	355.32	3.39	153.94	56.7	
比較例4	MB-27	100	EVOH1	H171	800	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 1.5 / 0.1	0.07	A	72.1	360.10	2.64	156.16	56.6	
比較例5	MB-7	100	EVOH1	H171	200	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 5.6 / 0.5	0.09	A	70.7	338.69	8.89	248.05	26.8	
比較例6	MB-1	100	EVOH1	H171	200	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 0.2 / 2.8	14.00	C	62.8	337.40	0.00	114.35	66.1	
比較例7	MB-2	100	EVOH1	H171	200	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 0.5 / 4	8.00	C	57.6	300.56	0.00	108.44	63.9	
比較例8	MB-6	100	EVOH1	H171	300	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 3 / 0.5	0.17	A	68.4	350.74	3.02	190.43	45.7	
比較例9	MB-23	100	EVOH1	H171	915	A4	Chimassorb 2020	B1	Irganox 1098	100 / 1 / 0.5	0.50	A	71.2	354.87	0.00	100.00	71.8	
比較例10	MB-24	100	EVOH1	H171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B3	Irgafos168	100 / 1 / 0.5	0.50	A	70.1	348.34	2.76	135.23	61.2	
比較例11	MB-25	100	EVOH1	H171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B4	AO-4125	100 / 1 / 0.5	0.50	A	69.8	342.28	2.86	128.85	62.4	
比較例12	MB-26	100	EVOH1	H171	915	A1	TINUVIN NOR 371	B5	Chimassorb 81	100 / 1 / 0.5	0.50	A	71.1	351.85	2.26	132.82	62.3	
比較例13	MB-28	100	EVOH1	H171	500	A1	TINUVIN NOR 371	B1	Irganox 1098	100 / 0.1 / 1.5	15.00	C	70.0	345.22	0.00	2.00	99.4	

[0071] 比較例1、比較例2からヒンダードアミン系化合物(B)が含まれない場合、耐候性試験後の破断伸度が実施例と比較して悪化していることがわかる。比較例3から、ヒンダードフェノール系化合物(C)を含まない場合、耐候性試験後の $\Delta Y I$ が実施例と比較して悪化していることがわかる。比較例4~8、13から、(B)の添加量、又は(C) / (B)が本発明の範囲から外れる場合、実施例と比較して $\Delta Y I$ の悪化、ブツの発生、または破断伸度の悪化が見られることがわかる。比較例9から、ヒンダードアミン系化合物(B)以外のヒンダードアミン系化合物を用いた場合、実施例と比較して耐候性試験後の破断伸度が悪化していることがわかる。比較例10~12から、ヒンダードフェノール系化合物(C)以外のヒンダードフェノール系化合物を用いた場合、実施例と比較して $\Delta Y I$ が悪化していることがわかる。

[0072] [実施例15]

エチレン-ビニルアルコール共重合体(エバールH171(株式会社クラレ社製、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン単位含有率:38モル%、融点172℃、MFR(210℃、2160g荷重):3.4g/10分、ケン化度:99.8モル%以上))100質量部、N-アルコキシ-2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン構造を有するTINUVIN NOR 371(BASFジャパン社製:ヒンダードアミン系化合物)1.0質量部、N,N'-(ヘキサ-1,6-ジイル)ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド](BASFジャパン社製:Irganox1098)0.5質量部をドライブレンド後、下記条件で製膜し、膜厚20 μ mの単層フィルムを得た。得られたフィルムの耐候性試験前の引張試験において、実施例1~14と同様の評価試験を行い、SD値(標準偏差)を測定した。同じくSD値を測定した実施例5と対比して、表3に結果を示す。なお、SD値が0に近い程、製品間の製造安定性、及び耐候性のばらつきが小さくなるため好ましい。

[0073] ・押出機:単軸押出機(ラボプラストミル、東洋精機製作所製)、20mm ϕ

・ 設定温度 : C 1 / C 2 / C 3 / D = 1 8 0 ° C / 2 1 0 ° C / 2 1 0 ° C / 2
1 0 ° C

[0074]

[表3]

	組成条件										耐候性試験前フィルム評価				耐候性試験後フィルム評価				
	EVOH(A)		Hindered Amine(B)		Hindered Phenol (C)		Weight Ratio(phr)		ブツ	引張試験			ΔYI	Y評価	引張試験				
	EVOH No.	GRADE	HA No.	種別	HP No.	種別	EVOH	HA		HP	破断強度 (Mpa)	SD			破断伸度 (%)	破断伸度 (%)	減少率 (%)	評価	
実施例5	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100	1	0.5	A	81.20	3.08	395.20	7.85	0.00	A	158.58	59.9	A
実施例15	EVOH1	H171	A1	Tinuvin nor 371	B1	Irganox 1098	100	1	0.5	B	76.45	10.25	380.20	25.40	0.00	A	150.20	60.5	A

[0075] マスターバッチを経由している実施例5は、マスターバッチを経由しない実施例15よりSD値が低く、製品間のばらつきが小さいことがわかる。

[0076] 今回開示された実施の形態及び実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] エチレン単位含有率10～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)と、
2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物(B)と、
エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物(C)とを含有する樹脂組成物であって、
エチレンービニルアルコール共重合体(A)100質量部に対し、ヒンダードアミン系化合物(B)を0.1～5質量部、ヒンダードフェノール系化合物(C)を0.2～5質量部含有し、さらに、質量比(C)/(B)が0.2～3.6である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ヒンダードアミン系化合物(B)が分子量1000以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ヒンダードフェノール系化合物(C)がアミド結合を有する、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなるガスバリアー層を有する農業用フィルム。
- [請求項5] 土壌燻蒸用フィルム、サイレージフィルムまたは温室フィルムである、請求項4に記載の農業用フィルム。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなるガスバリアー層を有する穀物保管袋。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなるガスバリアー層を有するジオメンブレン。
- [請求項8] 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなるガスバリアー層を有するパイプ。
- [請求項9] 温水循環用パイプまたは燃料用パイプである、請求項8に記載のパイプ。

[請求項10] エチレン単位含有率10～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)と、

2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物(B)と、

エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物(C)とを含有するマスターバッチであって、

エチレンービニルアルコール共重合体(A)100質量部に対し、ヒンダードアミン系化合物(B)を2～20質量部と、ヒンダードフェノール系化合物(C)を1～14質量部含有し、さらに、質量比(C)/(B)が0.2～3.6である、マスターバッチ。

[請求項11] エチレン単位含有率10～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)100質量部と、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン環構造を有し、かつ、前記構造中の窒素原子に結合するアルコキシ基を有するヒンダードアミン系化合物(B)2～20質量部と、エステル結合またはアミド結合を有するヒンダードフェノール系化合物(C)1～14質量部とを予め溶融混練してマスターバッチを得る工程と、

得られたマスターバッチと、さらにエチレンービニルアルコール共重合体(A)とを溶融混練する工程とを含む、樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C08L29/04(2006. 01)i, A01G9/14(2006. 01)i, A01G13/02(2006. 01)i, C08J3/22(2006. 01)i, C08J5/18(2006. 01)i, C08K5/13(2006. 01)i, C08K5/3435(2006. 01)i, F16L57/00(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. C08L, C08J5, C08K5/13, C08K5/3435		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Japanese Published Examined Utility Model Applications		1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications		1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations		1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications		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.
Y	JP 2014-172928 A (KURARAY CO., LTD.) 22 September 2014, claims, paragraph [0031] (Family: none)	10, 11
Y	JP 2016-148056 A (KURARAY CO., LTD.) 18 August 2016, claims, paragraphs [0066], [0109], [0110] & US 2013/0040157 A1 (claims, paragraphs [0069], [0112], [0113]) & WO 2011/118762 A1 & EP 2554590 A1	10, 11
Y	JP 2015-27813 A (KURARAY CO., LTD.) 12 February 2015, claims, paragraphs [0054], [0055] & US 2013/0040087 A1 (claims, paragraphs [0064], [0065]) & WO 2011/125736 A1 & EP 2554592 A1 & CN 102906186 A	10, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "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 "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 06 November 2017 (06.11.2017)		Date of mailing of the international search report 05 December 2017 (05.12.2017)
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/JP2017/033016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-117361 A (ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 17 April 1992, claims, paragraphs [0082]-[0086] & US 5338853 A (claims, column 26, line 55 to column 29, line 42) & EP 434080 A1	10, 11
Y	JP 4-227744 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 17 August 1992, claims, paragraph [0024] & US 5032632 A (claims, column 5, lines 33-46) & EP 458509 A1 & CN 1056509 A	10, 11
A	JP 2016-27161 A (FUJIKURA LTD.) 18 February 2016, claims (Family: none)	1-11
A	JP 2006-289671 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 26 October 2006, claims (Family: none)	1-11
A	JP 2006-159784 A (SEKISUI FILM CO., LTD.) 22 June 2006, claims (Family: none)	1-11
A	JP 2000-263712 A (KURARAY CO., LTD.) 26 September 2000, claims (Family: none)	1-11
A	CN 102744943 A (BAISHAN XI FENG PLASTICS CO., LTD.) 24 October 2012, claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, A01G9/14(2006.01)i, A01G13/02(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/3435(2006.01)i, F16L57/00(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. C08L, C08J5, C08K5/13, C08K5/3435

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
Y	JP 2014-172928 A (株式会社クラレ) 2014.09.22, 特許請求の範囲, [0031](ファミリーなし)	10、11
Y	JP 2016-148056 A (株式会社クラレ) 2016.08.18, 特許請求の範囲、[0066][0109][0110] & US 2013/0040157 A1(claims, [0069][0112][0113]) & WO 2011/118762 A1 & EP 2554590 A1	10、11
Y	JP 2015-27813 A (株式会社クラレ) 2015.02.12, 特許請求の範囲、[0054][0055] & US 2013/0040087 A1(claims, [0064][0065]) & WO	10、11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.11.2017

国際調査報告の発送日

05.12.2017

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)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9279

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
	2011/125736 A1 & EP 2554592 A1 & CN 102906186 A	
Y	JP 4-117361 A (アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテツド) 1992.04.17, 特許請求の範囲、[0082]-[0086] & US 5338853 A(claims, column26 line55-column29 line42) & EP 434080 A1	10、11
Y	JP 4-227744 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1992.08.17, 特許請求の範囲、[0024] & US 5032632 A(claims, column5 line33-46) & EP 458509 A1 & CN 1056509 A	10、11
A	JP 2016-27161 A (株式会社フジクラ) 2016.02.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2006-289671 A (積水化学工業株式会社) 2006.10.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2006-159784 A (積水フィルム株式会社) 2006.06.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-263712 A (株式会社クラレ) 2000.09.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	CN 102744943 A (BAISHAN XI FENG PLASTICS CO. LTD.) 2012.10.24, claims (No Family)	1-11