

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月3日(03.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/004261 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 29/04 (2006.01) **C08K 3/11** (2018.01)
B32B 27/18 (2006.01) **C08K 5/08** (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/024309

(22) 国際出願日: 2018年6月27日(27.06.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-124873 2017年6月27日(27.06.2017) JP

(71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社 (**THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 碓氷 真太郎 (**USUI Shintaro**); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 西村 大知 (**NISHIMURA Daichi**); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 池下 美奈子 (**IKESHITA Minako**); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦, 外 (**SAITOH Yukihiko et al.**); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 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:

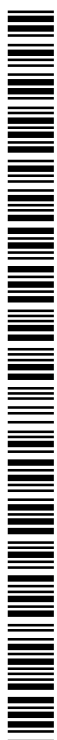
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER COMPOSITION, PELLET, AND MULTILAYER STRUCTURE

(54) 発明の名称: エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、ペレットおよび多層構造体

(57) **Abstract:** Provided are: an ethylene-vinyl alcohol copolymer composition which suppresses coloration after heating; and a multilayer structure. The ethylene-vinyl alcohol copolymer composition contains: (A) an ethylene-vinyl alcohol copolymer; (B) a quinone compound; and (C) an iron compound, wherein the content of (C) the iron compound is 0.01-20 ppm, in terms of metal, per the weight of the ethylene-vinyl alcohol copolymer composition.

(57) 要約: 加熱後の着色が抑制されたエチレンービニルアルコール系共重合体組成物および多層構造体として、エチレンービニルアルコール系共重合体(A)、キノン化合物(B)および鉄化合物(C)を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体組成物であって、上記鉄化合物(C)の含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の重量あたり、金属換算にて0.01~20ppmであるエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂組成物を提供する。



WO 2019/004261 A1

明 細 書

発明の名称：

エチレンービニルアルコール系共重合体組成物、ペレットおよび多層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体（以下、「EVOH樹脂」と略記することがある。）を主成分とするEVOH樹脂組成物、EVOH樹脂組成物からなるペレットおよび多層構造体に関するものであり、さらに詳しくは、加熱後の着色が抑制されたEVOH樹脂組成物、EVOH樹脂組成物からなるペレットおよび、かかるEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体に関するものである。

背景技術

[0002] EVOH樹脂は、透明性、酸素等のガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性、機械強度等に優れており、フィルム、シート、ボトル等に成形され、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料として広く用いられている。

[0003] しかし、EVOH樹脂は分子内に比較的活性な水酸基を有するため、熱により劣化しやすい傾向がある。したがって、溶融成形時に着色の問題が起こりやすい傾向がある。

[0004] 一方、溶融成形時のフィッシュアイやゲル、ストリーク等の欠点の発生を抑制することができるため、外観性に優れる容器、フィルム等の成形品を形成することができる樹脂組成物として、EVOH樹脂（A）及び不飽和アルデヒド（B）を含有し、上記不飽和アルデヒド（B）のEVOH樹脂組成物に対する含有量が0.01ppm以上100ppm以下である樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。かかる樹脂組成物には、共役ポリエン化合物をさらに含有することにより、溶融成形時の酸化劣化を抑制することができる。これにより、当該樹脂組成物は、フィッシュアイ等の欠点

の発生および着色をより抑制し、成形品の外観性を向上させることができると共に、ロングラン性にもより優れると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013／146901号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記不飽和アルデヒドのようなアルデヒド化合物は、微量であっても悪臭の原因となることがあり、特に高温に晒される成形工程にて揮発し作業環境の悪化が懸念されるため採用し難い。そこで、加熱後に着色しにくく、高品質な成形物が得られるEVOH樹脂が求められていた。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、微量の鉄化合物とキノン化合物を併用する場合に上記課題が解決することを見出した。従来、キノン化合物を微量の鉄化合物と併用することでEVOH樹脂の成形物の熱安定性が向上することは知られていない。しかし、本発明では、予想外にも、特定微量の鉄化合物とキノン化合物とを併用する場合に、EVOH樹脂組成物の加熱後の着色が抑制されることを見出し、高品質な成形物が得られることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、EVOH樹脂（A）、キノン化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、上記鉄化合物（C）の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり、金属換算にて0.01～20ppmであることを特徴とするEVOH樹脂組成物を第1の要旨とする。また、本発明は、上記EVOH樹脂組成物からなるペレットを第2の要旨とする。また、本発明は、上記EVOH樹脂組成物からなる層を有する多層構造体を第3の要旨とする。

発明の効果

- [0009] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）、キノン化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するEVOH樹脂組成物であって、上記鉄化合物（C）の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり、金属換算にて0.01～20ppmであるため、加熱後の着色を抑制することができる。
- [0010] また、本発明のなかでも、特に、上記キノン化合物（B）の含有量がEVOH樹脂組成物の重量あたり1～10000ppmであると、より加熱後の着色が抑制されたものとすることができる。
- [0011] さらに、本発明のなかでも、特に、上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する、上記キノン化合物（B）の含有量の重量比が、0.2～50000であると、より一層加熱後の着色が抑制されたものとすることができる。
- [0012] また、本発明のEVOH樹脂組成物からなるペレットは、加熱後の着色が抑制されていることから、各種成形物として、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料に好適に用いることができる。
- [0013] そして、本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を備える多層構造体は、品質が良好であるため、例えば、食品、薬品、農薬等の包装材料として特に有用である。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、これらの内容に限定されるものではない。
- [0015] 本発明のEVOH樹脂組成物は、EVOH樹脂（A）を主成分とし、キノン化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物は、ベース樹脂がEVOH樹脂（A）である。すなわち、EVOH樹脂組成物におけるEVOH樹脂（A）の含有量は、通常70重量%以上であり、好ましくは80重量%以上であり、より好ましくは90重量%以上であり、特に好ましくは95重量%以上である。
- 以下に各成分について説明する。

[0016] [EVOH樹脂（A）]

本発明で用いるEVOH樹脂（A）は、通常、エチレンとビニルエステル

系モノマーとの共重合体であるエチレンービニルエステル系共重合体をケン化させることにより得られる樹脂であり、非水溶性の熱可塑性樹脂である。上記ビニルエステル系モノマーとしては、経済的な面から、一般的には酢酸ビニルが用いられる。

[0017] エチレンとビニルエステル系モノマーとの重合法としては、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合等を用いて行うことができるが、一般的にはメタノールを溶媒とする溶液重合が用いられる。得られたエチレンービニルエステル系共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

[0018] このようにして製造されるEVOH樹脂(A)は、エチレン由来の構造単位とビニルアルコール構造単位を主とし、ケン化されずに残存する若干量のビニルエステル構造単位を含むものである。

[0019] 上記ビニルエステル系モノマーとしては、市場入手性や製造時の不純物処理効率がよい点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。他のビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、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、バーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等があげられ、通常炭素数3～20、好ましくは炭素数4～10、特に好ましくは炭素数4～7の脂肪族ビニルエステルを用いることができる。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

[0020] EVOH樹脂(A)におけるエチレン構造単位の含有量は、ビニルエステル系モノマーとエチレンとを共重合させる際のエチレンの圧力によって制御することができ、通常20～60モル%、好ましくは25～50モル%、特に好ましくは25～35モル%である。かかる含有量が低すぎる場合は、高湿下のガスバリア性、溶融成形性が低下する傾向があり、逆に高すぎる場合は、ガスバリア性が低下する傾向がある。

なお、かかるエチレン構造単位の含有量は、ISO14663に基づいて

測定することができる。

[0021] EVOH樹脂(A)におけるビニルエステル成分のケン化度は、エチレンービニルエステル系共重合体をケン化する際のケン化触媒(通常、水酸化ナトリウム等のアルカリ性触媒が用いられる)の量、温度、時間などによって制御でき、通常90~100モル%、好ましくは95~100モル%、特に好ましくは99~100モル%である。かかるケン化度が低すぎる場合にはガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下する傾向がある。

かかるEVOH樹脂(A)のケン化度は、JIS K6726(ただし、EVOH樹脂は水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶液として用いる)に基づいて測定することができる。

[0022] また、該EVOH樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、通常0.5~100g/10分であり、好ましくは1~50g/10分、特に好ましくは3~35g/10分である。かかるMFRが大きすぎる場合には、製膜時の安定性が損なわれる傾向があり、小さすぎる場合には粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となる傾向がある。

かかるMFRは、EVOH樹脂の重合度の指標となるものであり、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合する際の重合開始剤の量や、溶媒の量によって調整することができる。

[0023] 本発明で用いられるEVOH樹脂(A)には、本発明の効果を阻害しない範囲(例えば、EVOH樹脂(A)の10モル%以下)で、以下に示すモノマーに由来する構造単位が、さらに含まれていてもよい。

[0024] 上記モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-1,2-ジオール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類やそのエステル化物、アシル化物等の誘導体; 2-メチレンプロパン-1,3-ジオール、3-メチレンペンタン-1,5-ジオール等のヒドロキシアルキルビニリデン類; 1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、

1, 3-ジブチリルオキシ-2-メチルプロパン等のヒドロキシアルキルビニリデンジアセテート類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノまたはジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類；メタアクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類；アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類；炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物類；トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類；酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類；アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類；トリメチルー（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のモノマーがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0025] 特に、側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂は、ガスバリア性を保持しつつ二次成形性が良好になる点で好ましく、なかでも、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合したEVOH樹脂が好ましく、特に、1, 2-ジオール構造を側鎖に有するEVOH樹脂が好ましい。

特に、側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂である場合、当該1級水酸

基を有するモノマー由来の構造単位の含有量は、EVOH樹脂の通常0.1～20モル%、さらには0.5～15モル%、特には1～10モル%のものが好ましい。

[0026] また、本発明で用いるEVOH樹脂(A)としては、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の「後変性」されたEVOH系樹脂を用いることもできる。

[0027] さらに、本発明で用いるEVOH樹脂(A)は、異なる他のEVOH樹脂との混合物であってもよく、かかる他のEVOH樹脂としては、エチレン構造単位の含有量が異なるもの、ケン化度が異なるもの、重合度が異なるもの、共重合成分が異なるもの等をあげることができる。

[0028] [キノン化合物(B)]

本発明で用いるキノン化合物(B)は、ラジカルを共鳴安定化し捕捉する能力を有するキノン骨格を有する化合物またはその誘導体を意味する。キノン骨格を有する化合物とは、具体的には炭素骨格としてベンゼン環の、1位および4位、もしくは、1位および2位にケトン構造を有する環状ジケトン化合物である。キノン化合物(B)としては、例えば、キノン類、ハイドロキノン類等があげられる。

[0029] 上記キノン類としては、例えば、o-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、ジフェノキノン、1,4-ナフトキノン、アントラキノン等があげられ、なかでも、p-ベンゾキノンが好ましい。ハイドロキノン類としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジペンチルハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、p-ペントキシフェノール、モノベンゾン等があげられる。なかでも、生産性の点でハイドロキノン類が好ましく、特にはハイドロキノンを用いることが好ましい。また、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0030] 上記キノン化合物(B)の分子量は、通常100～100000、好ましくは100～10000、特に好ましくは100～1000、殊更に好ましくは100～300である。分子量が上記範囲である場合、本発明の効果が

より効果的に得られる傾向がある。

[0031] また、上記キノン化合物（B）の含有量は、本発明のEVOH樹脂組成物の重量あたり、通常1～10000ppm、好ましくは5～1000ppm、特に好ましくは10～500ppm、殊に好ましくは20～100ppmである。キノン化合物（B）の含有量が多すぎる場合は、生産性が低下する傾向があり、少なすぎる場合は、熱安定性が低下する傾向がある。

なお、上記キノン化合物（B）として、構造、組成、分子量等の異なるキノン化合物（B）を2種類以上併せて用いる場合は、その総重量（総含有量）が上記の範囲にあればよい。

[0032] 上記キノン化合物（B）の、EVOH樹脂組成物の重量あたりの含有量は、つぎのようにして測定することができる。まず、EVOH樹脂組成物を凍結粉碎したサンプル1gを、抽出溶媒にて抽出し、かかる抽出液を定容し、液体クロマトグラフー紫外分光検出器を用いて測定する。別途、キノン化合物（B）の標準溶液から検量線を作成し、絶対検量線法によって、キノン化合物（B）の含有量を定量することができる。

[0033] [鉄化合物（C）]

本発明は、EVOH樹脂（A）、キノン化合物（B）および鉄化合物（C）を含有し、かつ鉄化合物（C）の含有量が特定微量であることを特徴とする。かかる構成を採用することにより、得られる樹脂組成物が加熱後の着色が抑制されることを見出した。

[0034] 一般的にEVOH樹脂は、熱劣化によって着色が発生する。これは、熱によりEVOH樹脂が劣化してラジカルが発生し、EVOH樹脂が有する水酸基が脱水し、EVOH樹脂の主鎖に二重結合が生成し、かかる部位が反応起点となり脱水が促進され、共役ポリエン構造を形成するためと考えられる。

一方、本発明のEVOH樹脂組成物が、優れた耐劣化性を備えるのは、つぎのような理由によるものと推測される。通常、鉄は、2価および3価のイオンとして存在することが可能である。そして、本発明では、特定微量の鉄化合物（C）とともに上記キノン化合物（B）を併用することにより、キノ

ン化合物（Ｂ）がしばしば３価の鉄イオンを還元して、２価の鉄イオンが生成し、かかる２価の鉄イオンが、既にラジカルを捕捉したキノン化合物（Ｂ）を再び還元することにより上記キノン化合物（Ｂ）の活性を取り戻すというサイクルが生起しているためと推測される。

[0035] また、鉄化合物（Ｃ）を含有する場合、鉄イオンにより製品が着色すると考えられるため、通常、当業者であれば上記鉄化合物の使用は避けることが技術常識である。しかしながら、本発明では、そのような技術常識に反して、特定微量の鉄化合物（Ｃ）とキノン化合物（Ｂ）とを併用する場合に、加熱後の着色が抑制されたＥＶＯＨ樹脂組成物が得られることを見出したのである。

[0036] 上記鉄化合物（Ｃ）は、ＥＶＯＨ樹脂組成物中で、例えば、酸化物、水酸化物、塩化物、鉄塩として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいは樹脂や他の配位子と相互作用した錯体の状態で存在していてもよい。上記酸化物としては、例えば、酸化第二鉄、四三酸化鉄、亜酸化鉄等があげられる。上記塩化物としては、例えば、塩化第一鉄、塩化第二鉄等があげられる。上記水酸化物としては、例えば、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄等があげられる。上記鉄塩としては、例えば、リン酸鉄、硫酸鉄等の無機塩やカルボン酸（酢酸、酪酸、ステアリン酸等）鉄等の有機塩があげられる。これらは単独でもしくは２種以上併せて用いることができる。

[0037] ＥＶＯＨ樹脂組成物における分散性の点で、鉄化合物（Ｃ）は水溶性であることが好ましい。また、分散性と生産性の観点から、その分子量は通常１００～１００００、好ましくは１００～１０００、特に好ましくは１００～５００である。

[0038] 本発明のＥＶＯＨ樹脂組成物は、鉄化合物（Ｃ）の含有量が、ＥＶＯＨ樹脂組成物の重量あたり金属換算にて０．０１～２０ppmであることを特徴とするものである。かかる鉄化合物の含有量は、好ましくは０．０３～１５ppmであり、より好ましくは０．０５～３ppm、特に好ましくは０．０５～１．５ppmである。

鉄化合物の含有量が少なすぎると着色防止効果が低下する傾向があり、逆に多すぎると成形物が着色する傾向がある。

[0039] ここで、鉄化合物（C）の含有量は、EVOH樹脂組成物を凍結粉碎した測定用サンプル0.5gを赤外線加熱炉で灰化处理（酸素気流中650℃、1時間）後、残った灰分を酸溶解し純水で定容したものを試料溶液として、ICP-MS（Agilent Technologies社製、7500ce型；標準添加法）で測定することにより求めることができる。

[0040] 本発明のEVOH樹脂組成物における上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する、前記キノン化合物（B）の含有量の重量比は、通常0.2～50000であり、好ましくは1～10000であり、特に好ましくは5～5000、殊に好ましくは50～1000である。かかる値が大きすぎる場合、加熱後の着色抑制を妨げる傾向があり、小さすぎる場合成形物が着色する傾向がある。

[0041] [その他の熱可塑性樹脂]

本発明のEVOH樹脂組成物には、EVOH樹脂（A）以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば、EVOH樹脂組成物の通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下）にて含有することができる。

[0042] 他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができる。例えば、具体的には、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリル系樹脂、アイオノマー、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0043] [その他の配合剤]

また、本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤が含有されていてもよい。上記配合剤としては、例えば、無機複塩（例えば、ハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えば、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサングリコール等の脂肪族多価アルコール等）、酸素吸収剤〔例えば、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等の無機系酸素吸収剤；アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビスーサリチルアルデヒドイミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルトーシッフ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミンコバルト錯体等の含窒素化合物と鉄以外の遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等の有機化合物系酸素吸収剤；窒素含有樹脂と鉄以外の遷移金属との配位結合体（例えば、メチルキシリレンジアミン〔MXD〕ナイロンとコバルトの組合せ）、三級水素含有樹脂と鉄以外の遷移金属とのブレンド物（例えば、ポリプロピレンとコバルトの組合せ）、炭素－炭素不飽和結合含有樹脂と鉄以外の遷移金属とのブレンド物（例えば、ポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えば、ポリケトン）、アントラキノン重合体（例えば、ポリビニルアントラキノン）等や、さらにこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や、上記以外の酸化防止剤や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤〕、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤（ただし、滑剤として用いるものを除く）、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填材（例えば、無機フィラー等）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0044] [EVOH樹脂組成物の製造方法]

本発明のEVOH樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、ドライブレンド法、熔融混合法、溶液混合法、含浸法等の公知の方法があげられ、こ

れらを任意に組み合わせることも可能である。

[0045] ドライブレンド法としては、例えば (i) EVOH樹脂 (A) ペレットと、キノン化合物 (B) および鉄化合物 (C) をタンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

溶融混合法としては、例えば、(ii) EVOH樹脂 (A) ペレットと、キノン化合物 (B) および鉄化合物 (C) のドライブレンド物を溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法や、(iii) 溶融状態のEVOH樹脂 (A) にキノン化合物 (B) や鉄化合物 (C) を添加して溶融混練し、ペレットや成形物を得る方法等があげられる。

[0046] 溶液混合法としては、例えば、(iv) 市販のEVOH樹脂 (A) ペレットを用いて溶液を調製し、ここにキノン化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を配合し、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法や、(v) EVOH樹脂 (A) の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にキノン化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を含有させた後、凝固成形してペレット化し、固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0047] 含浸法としては、例えば (vi) EVOH樹脂 (A) ペレットを、キノン化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂 (A) ペレット中にキノン化合物 (B) および鉄化合物 (C) の少なくとも一方を含有させた後、乾燥する方法等をあげることができる。

[0048] 本発明においては、上記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、溶融混合法が好ましく、特に (ii) の方法が好ましい。

[0049] なお、上記各方法によって得られる本発明のEVOH樹脂組成物ペレット、各方法で用いられるEVOH樹脂 (A) ペレットの形状は任意である。例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、

オーバル形、または円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10 mm、好ましくは2～6 mmであり、更に好ましくは2.5～5.5 mmであり、長径は通常1.5～30 mm、好ましくは3～20、更に好ましくは3.5～10 mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmであり、長さは通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmである。

[0050] また、上記の各方法で用いられる鉄化合物（C）としては、前述のとおり、好ましくは、水溶性の鉄化合物が用いられ、例えば、酸化第二鉄、四三酸化鉄、亜酸化鉄等の酸化物、塩化第一鉄、塩化第二鉄等の塩化物、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄等の水酸化物、リン酸鉄、硫酸鉄等の無機塩やカルボン酸（酢酸、酪酸、ステアリン酸等）鉄等の有機塩等の鉄塩があげられる。なお、かかる鉄化合物（C）は、前述のとおり、EVOH樹脂組成物中で、上記の塩として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいは樹脂や他の化合物を配位子とした錯体の状態で存在していてもよい。

[0051] また、上記（vi）の方法で用いられる鉄化合物（C）を含有する水溶液としては、上記鉄化合物（C）の水溶液や、鉄鋼材料を各種薬剤を含む水に浸漬することで鉄イオンを溶出させたものを用いることができる。なお、その場合、EVOH樹脂組成物中の鉄化合物（C）の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂（A）ペレットを浸漬する水溶液中の鉄化合物（C）の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。上記浸漬温度、浸漬時間としては、通常、0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

かかるEVOH樹脂組成物ペレットは公知の手法にて固液分離し、公知の乾燥方法にて乾燥する。かかる乾燥方法として、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせて行うこともできる。

[0052] 本発明のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、通常、0.01～0.

5重量%であり、好ましくは0.05～0.35重量%、特に好ましくは0.1～0.3重量%である。

[0053] なお、本発明におけるEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

EVOH樹脂組成物ペレットの乾燥前重量(W1)を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の重量(W2)を秤量し、下記式より算出する。

$$\text{含水率(重量\%)} = [(W1 - W2) / W1] \times 100$$

[0054] このようにして得られたEVOH樹脂組成物のペレットは、そのまま熔融成形に供することが可能であるが、熔融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上的高级脂肪酸(例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等)、高级脂肪酸エステル(高级脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等)、高级脂肪酸アミド(例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高级脂肪酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等、またはその酸変性品)、炭素数6以上的高级アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、EVOH樹脂組成物の通常、5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

[0055] このようにして得られた本発明のEVOH樹脂組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態のEVOH樹脂組成物として

調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。なお、本発明のEVOH樹脂組成物には、本発明のEVOH樹脂組成物に用いられるEVOH樹脂(A)以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0056] そして、かかる成形物としては、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて成形された単層フィルムをはじめとして、本発明のEVOH樹脂組成物を用いて成形された層を有する多層構造体として実用に供することができる。

[0057] [多層構造体]

本発明の多層構造体は、上記本発明のEVOH樹脂組成物からなる層を有するものである。本発明のEVOH樹脂組成物を含む層（以下、単に「EVOH樹脂組成物層」という）は、本発明のEVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある。）と積層することで、さらに強度を付与したり、EVOH樹脂組成物層を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0058] 上記基材樹脂としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超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-プロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖および側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリ

ル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族または脂肪族ポリケトン類等があげられる。

[0059] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂およびこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0060] 多層構造体の層構成は、本発明のEVOH樹脂組成物層をa（a1、a2、・・・）、基材樹脂層をb（b1、b2、・・・）とすると、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、該多層構造体を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本発明のEVOH樹脂組成物と本発明のEVOH樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとすると、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。多層構造体の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0061] 上記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂「b」に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。上記カルボキシル基を含有する変

性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。そして、これらから選ばれた１種または２種以上の混合物を用いることができる。

[0062] 多層構造体において、本発明のEVOH樹脂組成物層と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層がEVOH樹脂組成物層の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0063] 上記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば、樹脂全体に対して、30重量%以下、好ましくは10重量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0064] 本発明のEVOH樹脂組成物層と上記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本発明のEVOH樹脂組成物のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本発明のEVOH樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、EVOH樹脂組成物と基材樹脂とを共押出する方法、EVOH樹脂組成物（層）と基材樹脂（層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、基材樹脂上にEVOH樹脂組成物の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等があげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して共押出する方法が好ましい。

[0065] 上記の如き多層構造体は、次いで必要に応じて（加熱）延伸処理が施される。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が低すぎた場合は延伸性が不良となり、高すぎた場合は安定した延伸状態を維持することが困難となる。

[0066] なお、延伸後に寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で通常2～600秒間程度熱処理を行う。また、本発明のEVOH樹脂組成物から得られた多層延伸フィルムをシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、上記の熱固定を行わず、例えば延伸後のフィルムに冷風を当てて冷却固定するなどの処理を行えばよい。

[0067] また、場合によっては、本発明の多層構造体を用いてカップやトレイ状の多層容器を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）などがあげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工

等を行うことができる。

[0068] 多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、更には多層構造体を構成するEVOH樹脂組成物層、基材樹脂層および接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により一概にいえませんが、多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000 μ m、好ましくは30～3000 μ m、特に好ましくは50～2000 μ mである。EVOH樹脂組成物層は通常1～500 μ m、好ましくは3～300 μ m、特に好ましくは5～200 μ mであり、基材樹脂層は通常5～3000 μ m、好ましくは10～2000 μ m、特に好ましくは20～1000 μ mであり、接着性樹脂層は、通常0.5～250 μ m、好ましくは1～150 μ m、特に好ましくは3～100 μ mである。

[0069] さらに、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（EVOH樹脂組成物層／基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常1／99～50／50、好ましくは5／95～45／55、特に好ましくは10／90～40／60である。また、多層構造体におけるEVOH樹脂組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（EVOH樹脂組成物層／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10／90～99／1、好ましくは20／80～95／5、特に好ましくは50／50～90／10である。

[0070] 上記の如く得られたフィルム、シート、延伸フィルムからなる袋およびカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

実施例

[0071] 以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、実施例の記載に限定されるものではない。

尚、例中「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0072] 実施例に先立って以下のEVOH樹脂(A)のペレットを準備し、そのEVOH樹脂(A)に含まれている鉄化合物(C)の含有量を測定した。

・EVOH樹脂(A):エチレン構造単位の含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.9g/10分(210℃、荷重2160g)のエチレンービニルアルコール共重合体

[0073] [鉄化合物(C)の含有量の測定]

上記EVOH樹脂(A)のペレットを粉砕したサンプル0.5gを赤外線加熱炉で灰化处理(酸素気流中650℃、1時間)し、灰分を酸溶解して純水で定容したものを試料溶液とした。この溶液を下記のICP-MS(Agilent Technologies社製 ICP質量分析装置 7500ce型)を用いて標準添加法で測定した。その結果、鉄化合物(C)の含有量は、金属換算にて0ppmであった。

[0074] [実施例1]

上記EVOH樹脂(A)ペレット100部、キノン化合物(B)としてハイドロキノン0.003部(EVOH樹脂組成物の重量あたり30ppm)、鉄化合物(C)としてリン酸鉄(III)n水和物(和光純薬工業社製、230℃乾燥減量20.9重量%)0.000034部(EVOH樹脂組成物の重量あたり金属換算にて0.1ppm)をプラストグラフ(ブラベンダー社製)にて、230℃において5分間予熱したのち5分間熔融混練し、EVOH樹脂組成物を得た。得られたEVOH樹脂組成物を、粉砕機(ソメタニ産業社製 型式:SKR16-240)にて650rpmにて粉砕して粉砕物を得た。かかる粉砕物は、1~5mm角の小片であった。

[0075] [実施例2]

実施例1において、リン酸鉄(III)n水和物の配合量を0.00034部(EVOH樹脂組成物の重量あたり金属換算にて1ppm)に変更した以外は、実施例1と同様にしてEVOH樹脂組成物およびその粉砕物を得た。

[0076] [実施例3]

実施例 1 において、リン酸鉄 (I I I) n 水和物の配合量を 0. 0 0 3 4 部 (E V O H 樹脂組成物の重量あたり金属換算にて 1 0 p p m) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物およびその粉碎物を得た。

[0077] [比較例 1]

実施例 1 において、リン酸鉄 (I I I) n 水和物を配合しなかった。それ以外は実施例 1 と同様にして E V O H 樹脂組成物およびその粉碎物を得た。

[0078] つぎに、下記に示す方法により実施例 1 ～ 3 および比較例 1 にて得られた E V O H 樹脂組成物の着色評価を行なった。その結果を下記の表 1 に示す。

[0079] [着色評価]

上記の E V O H 樹脂組成物の粉碎物をサンプルとし、日本電色工業社製分光色差計 S E 6 0 0 0 にて Y I 値を測定した。このとき、内径 3 2 m m 高さ 3 0 m m の円筒にサンプルを充填し擦りきった状態で測定に供した。また、かかるサンプルを空気雰囲気下のオーブン内で 1 5 0 ℃、5 時間加熱処理したサンプルについても同様に測定した。かかる加熱前の Y I 値に対する加熱後の Y I 値の比を算出した。かかる値が大きいほど、樹脂組成物が加熱後に黄色く着色していることを意味する。

[0080]

[表1]

	キノン化合物 (B) [ppm]	金属換算での 鉄化合物(C) の含有量 [ppm]	キノン化合物(B) の含有量／金属 換算での鉄化合 物(C)の含有量	YI 加熱前	YI 加熱後	YI 加熱後／ 加熱前
実施例1	30	0.1	300	33.2	55.0	1.7
実施例2	30	1	30	34.6	53.1	1.5
実施例3	30	10	3	33.7	51.6	1.5
比較例1	30	—	—	28.1	52.5	1.9

[0081] 上記結果、鉄化合物（C）を含有しない、キノン化合物（B）のみ配合された比較例1品は、加熱前後のYI値の比が1.9であった。これに対してキノン化合物（B）および特定微量の鉄化合物（C）を含有する実施例1～3では加熱前後のYI値の比が比較例1品よりも全て低い値となり、加熱後の着色が抑制されていることがわかる。

[0082] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業

者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明のEVOH樹脂組成物は、加熱後の着色が抑制されることから、各種食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種の包装材料として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンービニルアルコール系共重合体（A）、キノン化合物（B）および鉄化合物（C）を含有するエチレンービニルアルコール系共重合体組成物であって、上記鉄化合物（C）の含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の重量あたり、金属換算にて0.01～20ppmであることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項2] 上記キノン化合物（B）の含有量がエチレンービニルアルコール系共重合体組成物の重量あたり1～10000ppmであることを特徴とする請求項1記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項3] 上記鉄化合物（C）の金属換算含有量に対する、上記キノン化合物（B）の含有量の重量比が、0.2～50000であることを特徴とする請求項1または2に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。
- [請求項4] 上記請求項1～3のいずれか1項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなるペレット。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物からなる層を備える多層構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L29/04 (2006.01) i, B32B27/18 (2006.01) i, B32B27/28 (2006.01) i,
C08K3/11 (2018.01) i, C08K5/08 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L29/04, C08K3, C08K5/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/146533 A1 (KURARAY CO., LTD.) 03 October 2013, claims, paragraphs [0024], [0027], [0033]-[0036], [0039], [0058], [0066]-[0081], tables 1, 2 & CN 104185652 A & KR 10-2014-0145158 A & TW 201345929 A	1-5
Y	JP 2005-194292 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 July 2005, claims, examples & US 2005/0164021 A1 (claims, examples) & WO 2004/000934 A1	1-5
Y	JP 2013-224432 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 31 October 2013, claims & US 2009/0032773 A1 (claims) & WO 2006/000055 A1 & EP 1784472 A1 & CN 1984978 A & KR 10-2007-0051787 A	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

"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
04 September 2018 (04.09.2018)

Date of mailing of the international search report
02 October 2018 (02.10.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024309

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 2004-182868 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 02 July 2004, claims, paragraph [0001] (Family: none)	1-5
P, A	NO 2017/115848 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 06 July 2017, claims & TW 201736482 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C08K3/11(2018.01)i, C08K5/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L29/04, C08K3, C08K5/08

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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	WO 2013/146533 A1 (株式会社クラレ) 2013.10.03, 請求の範囲, [0024][0027][0033]-[0036][0039][0058][0066]-[0081], 表1, 表2 & CN 104185652 A & KR 10-2014-0145158 A & TW 201345929 A	1-5
Y	JP 2005-194292 A (日本合成化学工業株式会社) 2005.07.21, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0164021 A1(Claims, Examples) & WO 2004/000934 A1	1-5
Y	JP 2013-224432 A (コモンウェルス サイエンティフィック アン	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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.09.2018

国際調査報告の発送日

02.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

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
	ドインダストリアル リサーチ オーガナイゼーション) 2013.10.31, 特許請求の範囲 & US 2009/0032773 A1(Claims) & W0 2006/000055 A1 & EP 1784472 A1 & CN 1984978 A & KR 10-2007-0051787 A	
Y	JP 2004-182868 A (日本合成化学工業株式会社) 2004.07.02, 特許 請求の範囲、[0001] (ファミリーなし)	1 - 5
P A	W0 2017/115848 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2017.07.06, 請求 の範囲 & TW 201736482 A	1 - 5