

(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
2025年4月3日(03.04.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/070554 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 29/04 (2006.01) *C08K 3/11* (2018.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C08K 3/105* (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/034322

(22) 国際出願日: 2024年9月26日(26.09.2024)

(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 2023-169798 2023年9月29日(29.09.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 (JP).

(72) 発明者: 山本 信行 (YAMAMOTO Nobuyuki);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 富田 結
芙子 (TOMITA Yuuko); 〒1008251 東京都千代
田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株
式会社内 (JP). 矢野 友健 (YANO Tomotake);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番
1号 三菱ケミカル株式会社内 (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 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

規則4.17に規定する申立て:

一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関
する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** COMPOSITION, MOLDING MATERIAL, MULTILAYER STRUCTURE, MOLDED BODY, FOOD
PACKAGE, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITION AND MULTILAYER STRUCTURE

(54) 発明の名称: 組成物、成形材料、多層構造体、成形体、食品包装体、組成物
および多層構造体の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a composition excellent in thermal stability. This composition contains
an ethylene-vinyl alcohol copolymer, a titanium compound, and an alkali metal compound. At least a part of the ethyl-
ene-vinyl alcohol copolymer is derived from biomass, and mass ratio of the alkali metal element content of the alkali
metal compound to the titanium element content of the titanium compound is 500-280,000.

(57) 要約: 熱安定性に優れる組成物として下記を提供する。エチレンービニルアルコール共重合体、チ
タン化合物、およびアルカリ金属化合物を含有する組成物であって、前記エチレンービニルアルコール
共重合体の少なくとも一部がバイオマス由来であり、前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前
記アルカリ金属化合物の金属換算含有量の質量比が、500~280000である、組成物。

WO 2025/070554 A1

明 細 書

発明の名称：

組成物、成形材料、多層構造体、成形体、食品包装体、組成物および多層構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は組成物、成形材料、多層構造体、成形体、食品包装体、組成物および多層構造体の製造方法に関する。

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樹脂」と称することがある）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] 一方、近年、循環型社会を目指し、カーボンニュートラルなバイオマス由来の原料を用いたバイオプラスチックの需要が高まっている。しかし、バイオマス由来の合成樹脂は、化石燃料由来の合成樹脂と比べ性能が劣る場合が知られている。そこで、バイオマス由来の原料と、化石燃料由来の原料を組み合わせることにより、化石燃料由来の樹脂の性能と遜色がないバイオマス由来の樹脂が検討されている。

[0004] 例えば特許文献1，2には、EVOH樹脂の原料であるエチレンおよびビニルエステルの一部がバイオマス由来である、ガスバリア樹脂組成物が開示されており、化石燃料由来の原料のみを用いたようなガスバリア性およびロングラン性を有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2022-13857号公報

特許文献2：特開2022-27726号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 発明者らの検討によれば、上記特許文献1，2の開示技術では、熱安定性が不十分なものであり、熱安定性のさらなる改善の余地がある。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景の下において、バイオマス由来の原料を用いたEVOH樹脂であっても、熱安定性に優れる樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、EVOH樹脂の一部がバイオマス由来の原料からなるEVOH樹脂に、チタン化合物とアルカリ金属化合物とを特定質量比で含有することにより、熱安定性に優れることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1]

EVOH樹脂、チタン化合物、およびアルカリ金属化合物を含有する組成物であって、

前記EVOH樹脂の少なくとも一部がバイオマス由来であり、

前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量の質量比が、500～280000である、組成物。

[2]

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記組成物の質量に対し、0.0001ppm以上5000ppm未満である、[1]に記載の組成物。

[3]

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記組成物の質量に対し、0.0001ppm以上2ppm以下である、[1]または[2]に記載の組成物。

[4]

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記組成物の質量に対し、0.0

0.01 ppm以上1 ppm未満である、[1]～[3]のいずれかに記載の組成物。

[5]

前記EVOH樹脂のバイオベース度が0.01～100%である、[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6]

前記EVOH樹脂のバイオベース度が1～99%である、[1]～[5]のいずれかに記載の組成物。

[7]

[1]～[6]のいずれかに記載の組成物を含む、成形材料。

[8]

[1]～[6]のいずれかに記載の組成物を含む層を有する、多層構造体。

[9]

さらに接着性樹脂層を含む、[8]に記載の多層構造体。

[10]

[8]または[9]に記載の多層構造体を含む、成形体。

[11]

[8]または[9]に記載の多層構造体を含む、食品包装体。

[12]

[1]～[6]のいずれかに記載の組成物を製造する方法であって、
前記EVOH樹脂および前記チタン化合物を混合する工程を備える、組成物の製造方法。

[13]

[8]または[9]に記載の多層構造体を製造する方法であって、
前記組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の組成物は、熱安定性に優れる。また、本発明の組成物から形成された成形材料、および本発明の組成物を含む層を有する多層構造体、成形体、食品包装体も熱安定性に優れるものである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0012] なお、本明細書において「xおよび／またはy（x，yは任意の構成）」とは、xおよびyの少なくとも一方を意味するものであって、xのみ、yのみ、xおよびy、の3通りを意味するものである。

「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはX超過」または「好ましくはY未滿」の意も包含する。

「X以上」（Xは任意の数字）または「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「好ましくはX超過」または「好ましくはY未滿」旨の意も包含する。

本明細書において段階的に記載されている数値範囲については、ある段階の数値範囲の上限値または下限値を、他の段階の数値範囲の上限値または下限値と任意に組み合わせることができる。また、本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値または下限値は、実施例に示されている値に置き換えることもできる。

本明細書において「層」とは、厚みのある層に加え、「フィルム」、「テープ」、「シート」等の比較的薄い層をも含めた意味である。

[0013] <組成物>

本発明の一実施形態にかかる組成物（以下、「本組成物」と称することがある）は、EVOH樹脂を必須成分とし、チタン化合物とアルカリ金属化合物とを特定質量比で含有するものである。

すなわち、本組成物は、本組成物におけるEVOH樹脂の含有量が、通常1質量%以上であり、好ましくは10質量%以上、より好ましくは50質量

%以上、さらに好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上、殊に好ましくは80質量%以上、殊さらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上である。上限値は100質量%であり、99質量%であってもよく、例えば1～100質量%、10～99質量%であってもよい。

以下、各成分について説明する。

[0014] [EVOH樹脂]

本実施形態で用いるEVOH樹脂は、EVOH樹脂の少なくとも一部がバイオマス由来である。より具体的には、EVOH樹脂のエチレン構造単位、ビニルアルコール構造単位、およびビニルエステル構造単位の少なくとも一部がバイオマス由来であるEVOH樹脂を指す。

[0015] 前記EVOH樹脂は、少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレンおよびビニルエステルの共重合体である、エチレンービニルエステル共重合体をケン化することにより得られる、非水溶性熱可塑性樹脂である。

[0016] 原料として用いられるエチレンおよび／またはビニルエステルがバイオマス由来であることは、バイオベース度の測定により確認することができる。バイオベース度とは、バイオマス由来原料の割合を表す指標であり、本明細書では、加速器質量分析器（AMS）による放射性炭素 [^{14}C （以下、「炭素14」と称する）] の濃度測定により求められるバイオベース炭素含有率である。バイオベース度は、具体的にはASTM D6866-18に記載の方法に沿って測定することができる。すなわち、通常、EVOH樹脂のバイオベース度が0%超100%以下である場合は、原料として用いられたエチレンおよび／またはビニルエステルがバイオマス由来を含むといえる。

[0017] 「バイオマス」とは、動植物に由来する有機物である資源であって、化石燃料（化石資源）由来を除いたものをいう。バイオマスは、植物に由来する有機物である資源であること、すなわちバイオ原料由来であることがコストや環境の観点から好ましい。

[0018] バイオマス由来のエチレンは、例えばバイオマス原料からバイオエタノー

ルを精製し、脱水反応を行う等により、製造することができる。

バイオマス由来のビニルエステルは、例えば一般的な工業製法であるパラジウム触媒を用いてエチレンと酢酸と酸素分子とを反応させる方法等があげられる。

[0019] バイオマス原料としては、廃棄物系、未利用系、資源作物系等があげられ、例えば、セルロース系作物（パルプ、ケナフ、麦わら、稲わら、古紙、製紙残渣等）、木材、木炭、堆肥、天然ゴム、綿花、サトウキビ、おから、油脂（菜種油、綿実油、大豆油、ココナッツ油、ヒマシ油等）、炭水化物系作物（トウモロコシ、イモ類、小麦、米、粳穀、米ぬか、古米、キャッサバ、サゴヤシ等）、バガス、そば、大豆、精油（松根油、オレンジ油、ユーカリ油等）、パルプ黒液、植物油カス等があげられる。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。

[0020] バイオエタノールの製造方法としては、例えばバイオマス原料を必要に応じて前処理（加圧熱水処理、酸処理、アルカリ処理、糖化酵素を用いた糖化処理）した上で、酵母発酵させバイオエタノールを製造した後、蒸留工程および脱水工程を経てバイオエタノールを精製する方法等があげられる。バイオエタノール製造の際に、糖化処理を行う場合、糖化と発酵を段階的に行う逐次糖化発酵を用いてもよいし、糖化と発酵を同時に行う並行糖化発酵を用いてもよいが、製造効率の観点から並行糖化発酵にてバイオエタノールを製造することが好ましい。

[0021] 前記EVOH樹脂を構成する全エチレン構造単位におけるバイオマス由来のエチレン構造単位の割合は、全エチレン構造単位がバイオマス由来であってもよいが、通常0.001～100モル%であり、好ましくは5～98モル%、より好ましくは15～97モル%、さらに好ましくは25～96モル%、特に好ましくは35～95モル%である。EVOH樹脂を構成する全エチレン構造単位における化石燃料由来のエチレン構造単位の割合は、通常99.999モル%以下であり、好ましくは95モル%以下、より好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは75モル%以下、特に好ましくは65モ

ル％以下である。下限値は０モル％であり、例えば０～９９．９９９モル％である。全エチレン構造単位中に化石燃料由来のエチレン構造単位が含まれていなくてもよい。ＥＶＯＨ樹脂を構成する全エチレン構造単位におけるバイオマス由来のエチレン構造単位の割合が高くなると、本組成物におけるバイオベース度が高まり、環境負荷を低減できる傾向がある。なお、前記ＥＶＯＨ樹脂がバイオマス由来のビニルエステル構造単位および／またはビニルアルコール構造単位を含む場合、全エチレン構造単位におけるバイオマス由来のエチレン構造単位の割合は０であってもよい。

[0022] バイオマス由来のビニルエステル以外のビニルエステルとしては、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。酢酸ビニル以外の他のビニルエステルとしては、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るが、通常炭素数３～２０、好ましくは炭素数４～１０、より好ましくは炭素数４～７の脂肪族ビニルエステルが用いられる。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。

[0023] バイオマス由来のビニルエステルとしては、バイオマス由来のエチレンを用いて製造したビニルエステルがあげられる。具体的には、例えば、ビニル基部分の炭素がバイオマス由来である酢酸ビニル等があげられる。

[0024] バイオマス由来のビニルエステルの製造方法としては、例えば一般的な工業製法であるパラジウム触媒を用いてエチレンと酢酸と酸素分子とを反応させる方法等があげられる。また、バイオマス由来のビニルエステルは、バイオマス由来のカルボン酸を用いて製造されたビニルエステルであってもよい。ＥＶＯＨ樹脂のケン化度が１００モル％ではない場合、バイオマス由来のアシル基が残存することとなる。

[0025] 前記ＥＶＯＨ樹脂を構成する全ビニルアルコール構造単位（ビニルエステ

ル構造単位)におけるバイオマス由来のビニルアルコール構造単位の割合は、通常0.001~100モル%であり、好ましくは5~98モル%、より好ましくは15~97モル%、さらに好ましくは25~96モル%、特に好ましくは35~95モル%である。EVOH樹脂を構成する全ビニルアルコール構造単位における化石燃料由来のビニルアルコール構造単位の割合は、通常99.999モル%以下であり、好ましくは95モル%以下、より好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは75モル%以下、特に好ましくは65モル%以下である。下限値は0モル%であり、例えば0~99.999モル%である。全ビニルアルコール構造単位中に化石燃料由来のビニルアルコール構造単位が含まれていなくてもよい。EVOH樹脂を構成する全ビニルアルコール構造単位におけるバイオマス由来のビニルアルコール構造単位の割合が高くなると、本組成物におけるバイオベース度が高まり、環境負荷を低減できる傾向となる。

[0026] なお、前記EVOH樹脂がバイオマス由来のエチレン構造単位を含む場合、ビニルエステル構造単位とビニルアルコール構造単位との合計に対するバイオマス由来のビニルエステル構造単位とバイオマス由来のビニルアルコール構造単位との合計の割合は0であってもよい。

[0027] 前記EVOH樹脂がバイオマス由来であることは、本組成物中の「硫黄化合物」および／または「炭素14」の存在を確認することでバイオマス由来を確認することができる。

「硫黄化合物」および／または「炭素14」はバイオマス由来の不純物であり、石油由来のEVOH樹脂にはこれらの存在は確認できず、バイオマス由来のEVOH樹脂であることから存在を確認できるものである。

[0028] なお、EVOH樹脂においては熱安定性について課題があるとされており、特に熱分解は、水酸基を起点とした脱水反応により、EVOH樹脂における主鎖中に形成されるポリエン構造が主な要因であると推測されている。本組成物では、バイオマス由来のEVOH樹脂を用いることで、炭素14の一次の同位体効果(結合エネルギー増加)により、EVOH樹脂自体の熱分解

速度が下がり、熱安定性が向上すると推測される。

[0029] 前記EVOH樹脂のエチレン構造単位含有量は、通常20～60モル%であり、好ましくは25～50モル%、特に好ましくは25～35モル%である。かかる含有量が前記下限値以上であると高湿下のガスバリア性、溶融成形性に優れる傾向があり、逆に前記上限値以下であるとガスバリア性に優れる傾向がある。

なお、本実施形態においてEVOH樹脂のエチレン構造単位含有量は、ISO 14663に基づいて測定した値を意味する。

[0030] 前記EVOH樹脂のケン化度は、通常90～100モル%であり、好ましくは95～100モル%、より好ましくは99～100モル%である。かかるケン化度が前記下限値以上である場合には、ガスバリア性、熱安定性、耐湿性等に優れる傾向がある。

かかるEVOH樹脂のケン化度は、JIS K 6726（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。

[0031] 前記EVOH樹脂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、より好ましくは3～35g／10分である。かかるMFRが前記上限値以下である場合には、製膜時の安定性に優れる傾向があり、前記下限値以上である場合には適切な粘度となり溶融押出しに優れる傾向がある。

前記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。

[0032] 前記EVOH樹脂のバイオベース度は、通常0.001～100%であり、好ましくは1～99%、より好ましくは20～86%、さらに好ましくは38～76%、特に好ましくは58～66%である。上限値は、100%である。

[0033] また、前記EVOH樹脂には、本発明の効果を阻害しない範囲で、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（例えば EVOH 樹脂の 10 モル%以下）。

前記モノマーとしては、例えば、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シルビニリデン類；1, 3-ジアセトキシー-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-メチレンプロパン等のヒドロキシアシ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アルキル基の炭素数が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、アルキル基の炭素数が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、アルキル基の炭素数が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；アルキル基の炭素数が1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアシルビニルエーテル、アルコキシアシ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。

[0034] なかでも、ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類が好ましく、特に3-ブテン-1, 2-ジオール、5-ヘキセン-1, 2-ジオールが好ましい。前記ヒドロキシ基含有 α -オレフィン類を共重合した場合、得られるEVOH樹脂は、側鎖に1級水酸基を有することとなる。このような側鎖に1級水酸基を有するEVOH樹脂、特に側鎖に1, 2-ジオール構造を有する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い。

[0035] 前記EVOH樹脂が、側鎖に1級水酸基を有する場合、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%、好ましくは0.5～15モル%、特に好ましくは1～10モル%である。

[0036] また、前記EVOH樹脂としては、エステル化、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樹脂を用いることもできる。

[0037] 前記後変性されたEVOH樹脂を用いる場合、その変性率は、通常10モル%以下であり、好ましくは4モル%以下である。下限は通常0.01モル%以上、好ましくは0.1モル%以上であり、例えば、0.01～10モル%、好ましくは0.1～4モル%である。EVOH樹脂の変性率が前記範囲内である場合、熱劣化防止性、ロングラン性に優れる傾向がある。

[0038] さらに、前記EVOH樹脂は、エチレン構造単位の含有量、ケン化度、重合度、共重合成分等が異なるEVOH樹脂の混合物であってもよい。

[0039] 前述のように本実施形態で用いるEVOH樹脂は、少なくとも一部がバイオマス由来であるエチレンおよびビニルエステルの共重合体をケン化するこ

とにより得られる。共重合させる重合法としては、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。

[0040] 重合溶媒としては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコールやアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等があげられ、1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合溶媒は、工業的には、メタノールが好適に使用される。

[0041] 重合溶媒の使用量は、目的とする共重合体の重合度に合わせて、重合溶媒の連鎖移動定数を考慮して適宜選択すればよく、例えば、重合溶媒がメタノールの時は、 S （重合溶媒）/ M （モノマー）＝0.01～10（質量比）、好ましくは0.05～7（質量比）程度の範囲から選択される。

[0042] 重合触媒としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等の公知のラジカル重合触媒や低温活性ラジカル重合触媒があげられる。低温活性ラジカル重合触媒としては、例えば t -ブチルパーオキシネオデカノエート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 α , α' -ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル類、ジ- n -プロピルパーオキシジカーボネート、ジ- i s-o-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ- s e-c-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス（4- t -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ）ジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジイソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル

ル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等があげられる。なお、かかる低温活性ラジカル重合触媒とは、60℃での半減期が10~300分間である有機化合物を意味する。これらの重合触媒は、1種を単独で用いてもよく2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0043] 重合触媒の使用量は、触媒の種類により異なり一概には決められないが、重合速度に応じて任意に選択される。例えば、アゾビスイソブチロニトリルや過酸化アセチルを用いる場合、ビニルエステル系モノマー100質量部に対して0.001~0.2質量部が好ましく、0.005~0.1質量部がより好ましい。

[0044] 共重合体中にエチレンを導入する方法としては通常のエチレン加圧重合を行えばよく、その導入量はエチレンの圧力によって制御することが可能であり、目的とするエチレン構造単位含有量により一概にはいえませんが、通常は2.0~8.0MPaの範囲から選択される。

[0045] 共重合反応の反応温度は、使用する重合溶媒や圧力により一概にはいえませんが、通常は重合溶媒の沸点以下で行われ、通常は40~80℃が好ましく、特には55~80℃が好ましい。かかる温度が前記下限値以上であると重合が適切に進むことから、重合時間の短縮のため触媒量を多く設定する必要はなく、逆に前記上限値以下であると重合制御に優れる傾向がある。

[0046] また、重合時間は、回分式の場合、通常4~10時間、さらには6~9時間が好ましい。該重合時間が前記下限値以上であると重合温度を高くしたり、触媒量を多く設定する必要はなくなる傾向があり、逆に前記上限値以下であると生産性に優れる傾向がある。連続式の場合、重合缶内での平均滞留時間は通常2~8時間、さらには2~6時間が好ましい。該滞留時間が前記下限値以上であると重合温度を高くしたり、触媒量を多く設定する必要はなくなる傾向があり、逆に重合時間が前記上限値以下であると生産性に優れる傾向がある。

[0047] 重合率は生産性の面から重合制御が可能な範囲でできるだけ高く設定され

、好ましくは30～60%である。該重合率が前記下限値以上であると、生産性に優れ、未重合のビニルエステル系モノマーが多量に残存することを防止する傾向があり、逆に前記上限値以下であると、重合制御に優れる傾向がある。

[0048] このようにして得られたエチレンービニルエステル共重合体は、ケン化され、本実施形態であるEVOH樹脂を得ることができる。また、ケン化は、上記で得られたエチレンービニルエステル共重合体をアルコールまたは含水アルコールに溶解した状態で、ケン化触媒を用いて行われる。

[0049] 上記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～5の低級アルコールがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでもメタノールが好ましい。

[0050] アルコール中のエチレンービニルエステル共重合体の濃度は、粘度により適宜選択され、通常5～60質量%である。

[0051] 上記ケン化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、カリウムエチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラート等のアルカリ触媒；硫酸、塩酸、硝酸、メタスルホン酸、ゼオライト、カチオン交換樹脂等の酸触媒があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

なかでも、アルカリ金属の水酸化物やアルコラート等のアルカリ触媒が好ましい。

[0052] ケン化を行う温度は限定されないが、20～140℃が好ましく、ケン化時間は1～5時間が好ましい。

[0053] このようにして製造されるEVOH樹脂は、少なくとも一部がバイオマス由来であればよく、エチレン構造単位および／またはビニルアルコール構造単位がバイオマス由来であることが好ましく、より好ましくは入手容易性の観点から、ビニルアルコール構造単位がバイオマス由来である。かかるEVOH樹脂は、エチレン構造単位とビニルアルコール構造単位を主とし、必要

に応じて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。その他の前記モノマーを共重合した場合、当該モノマーに由来する構造単位がさらに含まれる。

[0054] 本明細書において「主とする」とは、対象物中の最も多い構成をさし、通常、対象物中の50質量%以上であることが好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上、殊に好ましくは90質量%以上、100質量%であってもよい。

[0055] また、前記製造方法により製造されるEVOH樹脂は、アルコール系溶媒中に含まれるものであり、EVOH樹脂溶液中のEVOH樹脂の含有率は、下記のEVOH樹脂ペレットを作製する観点から10～50質量%程度とすることが好ましい。

[0056] 本組成物に用いるEVOH樹脂は、前記製造方法により製造された、EVOH樹脂のアルコール溶媒をそのまま用いてもよいが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットの形状、大きさは、後記の組成物の形状、大きさと同様であることが好ましい。

[0057] また、作製されたペレットは、酸および／またはそれらの塩類等の薬剤の水溶液で浸漬させる等の方法で洗浄を行うことが好ましく、かかる薬剤としては、ギ酸、酢酸、アジピン酸、リン酸、ホウ酸あるいはそれらの塩類等があげられ、好ましくは酢酸が用いられる。さらに、その後水等で洗浄することが好ましい。

[0058] 次いで、化学処理および洗浄されたペレットは適宜乾燥すればよく、乾燥方法としては流動式熱風乾燥機あるいは静置式熱風乾燥機を用いて乾燥することが好ましい。

このようにしてEVOH樹脂のペレットを製造することができる。

[0059] [チタン化合物]

前記チタン化合物としては、例えば、無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物は単独でもしくは2種以上を併せて用

いてもよい。なかでも無機チタン化合物が好ましい。

[0060] 前記無機チタン化合物としては、例えば、チタン酸化物、チタン水酸化物、チタン塩化物、チタンの無機塩等があげられる。

[0061] 前記チタン酸化物としては、例えば、酸化チタン（II）、酸化チタン（III）、酸化チタン（IV）、亜鉛化チタン等があげられる。

前記チタン水酸化物としては、例えば、水酸化第一チタン、水酸化第二チタン等があげられる。

前記チタン塩化物としては、例えば、塩化第一チタン、塩化第二チタン等があげられる。

前記チタン無機塩としては、例えば、リン酸チタン、硫酸チタン等があげられる。

なかでも、チタン酸化物が好ましく、酸化チタン（IV）がより好ましく、ルチル型の酸化チタン（IV）が特に好ましい。

[0062] 前記有機チタン化合物としては、例えば、酢酸チタン、酪酸チタン、ステアリン酸チタン等のカルボン酸チタン等があげられる。

[0063] なお、前記チタン化合物は、組成物中でチタン化合物として存在する他、イオン化した状態、あるいはEVOH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もよい。

[0064] 前記チタン化合物の平均粒径は、通常0.001～100 μ mであり、好ましくは0.01～50 μ m、より好ましくは0.015～20 μ mである。チタン化合物の平均粒径が前記範囲であると、より着色抑制効果に優れる傾向がある。平均粒径の測定方法としては、動的光散乱法や(DLS)や沈降速度法などが挙げられ、所定の方法で求めることができる。

[0065] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、組成物の質量に対し、通常0.0001ppm以上5000ppm以下であり、好ましくは0.0001～2ppm、より好ましくは0.0005～1.5ppm、さらに好ましくは0.001～1ppm、特に好ましくは0.005ppm以上1ppm未満、殊に好ましくは0.01～0.8ppm、殊さらに好ましくは0.01～0

、5ppmである。チタン化合物の含有量が前記上限値以下であると、EVOH樹脂の熱分解を防ぎ、着色防止性に優れる傾向があり、前記下限値以上であると熱劣化を抑制する傾向がある。なお、チタン化合物の金属換算含有量とは、すなわち、チタン元素の含有量である。

[0066] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本組成物を白金るつばに秤取り、バーナーおよび電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸およびフッ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希フッ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置（Agilent Technologies社製、Agilent 8800）を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0067] 〔アルカリ金属化合物〕

前記アルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の塩、水酸化物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでも、アルカリ金属化合物としては、水溶性であることが好ましく、分散性の点からアルカリ金属塩が好ましい。

[0068] 前記アルカリ金属塩としては、例えば、アルカリ金属の無機塩や、アルカリ金属のカルボン酸塩等があげられる。なかでも、アルカリ金属のカルボン酸塩が好ましい。

[0069] 前記アルカリ金属の無機塩としては、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等があげられる。

前記アルカリ金属のカルボン酸塩としては、例えば、酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリン酸塩等の炭素数2～11のモノカルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸塩、セバチン酸塩等の炭素数2～11のジカルボン酸塩、ラウリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12-ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン酸塩、モンタン酸塩等の炭素数12以上のモノカルボン酸塩、EVOH樹脂の重合末端カルボキシ基とのカルボン酸塩等のカルボン酸塩等があげられる。なかでも、炭素数2～11のモノカルボン酸塩が好ましく、酢酸塩が

特に好ましい。

[0070] 前記アルカリ金属化合物のアルカリ金属種としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムがあげられる。なかでも、好ましくはナトリウムおよびカリウムであり、特に好ましくはナトリウムである。

[0071] 前記アルカリ金属化合物の分子量としては、通常20～10000であり、好ましくは20～1000、特に好ましくは20～500である。

[0072] なかでも、前記アルカリ金属化合物としては、酢酸ナトリウムが好ましい。また、アルカリ金属化合物は、経済性と分散性の点から、無機層状化合物や複塩を除くことが好ましい。

[0073] 前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量は、組成物の質量に対し5～50000ppmであることが好ましく、より好ましくは10～45000ppm、さらに好ましくは20～30000ppm、特に好ましくは40～20000ppm、殊に好ましくは80～10000ppmである。

アルカリ金属化合物の含有量が前記上限値以下である場合は熱安定性に優れる傾向があり、前記下限値以上である場合は組成物の成形性に優れる傾向がある。

なお、前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量は、例えば本組成物を、加熱灰化したものを塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することができる。なお、アルカリ金属化合物の金属換算含有量とは、すなわち、アルカリ金属元素の含有量である。

[0074] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量の質量比は、通常500～280000であり、好ましくは800～250000、より好ましくは1000～230000、特に好ましくは1000～200000である。前記質量比の値が前記上限値以下である場合には、着色を抑えやすくなる傾向があり、前記下限値以上である場合には、熱劣化の抑制する効果が得られる傾向がある。

[0075] 一般的に、EVOH樹脂にアルカリ金属化合物を配合することで、加熱時に経時的に減粘傾向を示すことが知られている。かかるメカニズムは明らかではないが、アルカリ金属化合物を配合することで組成物が塩基性となり、何らかのアニオンが求核剤となりEVOH樹脂の主鎖炭素に結合する水素を引き抜く等して主鎖の分解反応を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖が切断されるためと推測される。EVOH樹脂の加熱後の劣化は、上記反応の際にEVOH樹脂の主鎖に二重結合構造が生成し、かかる構造が再び反応起点となり脱水反応等を引き起こし、EVOH樹脂の主鎖にポリエン構造が形成されるためと推測される。

[0076] これに対し、本組成物は、アルカリ金属化合物とチタン化合物とを特定質量比で含有することにより、EVOH樹脂の熱安定性の低下が抑制されるものである。通常、組成物にチタン化合物を含有させた場合、チタンイオンにより、組成物が着色すると考えられるため、当業者であればチタン化合物の使用を避けることが技術常識である。

[0077] しかしながら、本実施形態では、このような技術常識に反して、チタン化合物とアルカリ金属化合物を含み、さらに特定質量比で用いることにより、熱安定性に優れた組成物が得られることを見出したのである。

[0078] すなわち、チタンは4価のイオンとして安定であり、EVOH樹脂の主鎖の二重結合に配位し、キレートを形成する等によって安定化することから、EVOH樹脂の主鎖中にポリエン構造が形成されることを抑制しているものと推測される。

一方で、チタン化合物の量が特定範囲内であるとチタンによって引き起こされるEVOH樹脂の熱分解による劣化を抑制できる傾向があると考えられる。

[0079] [その他の熱可塑性樹脂]

本組成物には、EVOH樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本組成物の通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下であ

る。前記下限値は0質量%であり、例えば0～50質量%である。)にて含有することができる。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、例えば、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、アイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、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、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。

[0080] [その他の配合剤]

また、本組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば5質量%以下、好ましくは3質量%以下、下限値は0質量%であり、例えば0～5質量%）において、一般にEVOH樹脂に配合する配合剤（但し、ここでいう配合剤はチタン化合物およびアルカリ金属化合物を除く意味で用いる。）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（例えばヒドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオ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、テルペン化合物、三級水素含有樹脂と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（ホウ酸、リン酸）、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、充填剤（例えばアルミニウム、無機フィラー等）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0081] 〔組成物の製造方法〕

本組成物は、例えば、前記EVOH樹脂、チタン化合物、およびアルカリ金属化合物を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記EVOH樹脂およびチタン化合物を混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0082] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のEVOH樹脂と、チタン化合物および／またはアルカリ金属化合物を、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。

[0083] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のEVOH樹脂と、チタン化合物および／またはアルカリ金属化合物をドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のEVOH樹脂にチタン化合物および／またはアルカリ金属化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0084] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のEVOH樹脂を用いて溶液を調製し、ここにチタン化合物および／またはアルカリ金属化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v)EVOH樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル共重合体溶液やEVOH樹脂の均一溶液(水／アルコール溶液等)にチタン化合物および／またはアルカリ金属化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0085] 前記含浸法としては、例えば(vi)ペレット状のEVOH樹脂を、チタン化合物および／またはアルカリ金属化合物を含有する水溶液と接触させ、EVOH樹脂中にチタン化合物および／またはアルカリ金属化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記チタン化合物を含有する水溶液としては、チタン化合物の水溶液や、チタン化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出さ

せたものを用いることができる。

[0086] なお、前記含浸法において、チタン化合物の含有量（金属換算）は、EVOH樹脂を浸漬する水溶液中のチタン化合物の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬温度、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。

[0087] 前記各製造方法における乾燥方法としては、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ることもできる。

[0088] 前述のとおり、本実施形態においては、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、熔融混合法が好ましく、特に(ii)の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0089] このような前記各製造方法によって得られる本組成物の形状は任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、ダイス形、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1～10mm、好ましくは2～6mm、さらに好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、さらに好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。また、ダイス形の場合は、1辺は通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

また、前記各製造方法で用いるペレット状のEVOH樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0090] 本組成物の含水率は、特に限定されないが、通常0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、特に好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0091] なお、本組成物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。

本組成物の乾燥前質量 (W_1) 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分間放冷後の質量 (W_2) を秤量し、下記式より算出する。

[式]

$$\text{含水率 (質量\%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0092] また、本組成物の形状がペレットである場合、溶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、本組成物の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限は通常0質量%であり、例えば0～5質量%である。

[0093] このようにして得られる本組成物は、熱安定性に優れるものであり、本組成物のビジュアルアナライザー I R I S VA400 (Alpha mos 社製) を用いて測定した、色番号「1314」(R:88、G:40、B:40) と色番号「1315」(R:88、G:40、B:56) との和に対する、色番号「1058」(R:72、G:40、B:40) と色番号「1059」(R:72、G:40、B:56) と色番号「1060」(R:72、G:40、B:72) との和が占める割合 (「1058」+「1059」+「1060」) / (「1314」+「1315」) は、通常 1.8 以下であり、好ましくは 1.4 以下、より好ましくは 1 以下である。下限値は通常 0 であり、例えば通常 0~1.8 である。

前記割合が小さいほど、熱劣化に伴う着色が抑制され、熱安定性が高い傾向がある。

なお、前記割合の 0.1 の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0094] <成形材料>

このようにして得られた本組成物は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本実施形態においては、溶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。

[0095] 前記成形物としては、例えば本組成物から成形された単層フィルムをはじめとして、本組成物からなる層を有する多層構造体等があげられる。

[0096] <多層構造体>

本発明の一実施形態にかかる多層構造体 (以下、「本多層構造体」と称する) は、本組成物を含み、本組成物からなる層を少なくとも 1 層有するものである。本多層構造体における本組成物からなる層 (以下、単に「本組成物層」という) は、単層であっても複層であってもよい。また、本組成物層は、EVOH 樹脂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、本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。

[0097] 前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、エチレンープロピレン（ブロックおよびランダム）共重合体、エチレンー 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、プロピレンー 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また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、エチレンー酢酸ビニル共重合体、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、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。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。

[0098] 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。

[0099] 本多層構造体の層構成は、本組成物層を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、本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熔融成形して得られる、本組成物とEVOH樹脂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。本多層構造体の層の数は延べ数にて通常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。

[0100] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「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。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0101] 本多層構造体において、本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、接着性樹脂層が本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。

[0102] 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、通常30質量%以下、好ましくは10質量%以下、下限値は0質量%であり、例えば0～30質量%）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、核剤、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでもよい。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。

[0103] 本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、基材樹脂層に本組成物を溶融押出ラミネートする方法、本組成物と基材樹脂とを共押出する方法、本組成物（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、基材樹脂上に本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、本組成物層を含む層を溶融成形する工程を備えることにより製造することが好ましく、具体的には共押出する方法が好ましい。

[0104] 本多層構造体は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。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。延伸温度が前記下限値以上である場合は延伸性に優れる傾向があり、前記上限値以下である場合は安定した延伸状態を維持しやすい傾向がある。

[0105] また、延伸処理後の本多層構造体は、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、例えば前記延伸処理された本多層構造体を、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。

[0106] 前記延伸処理された本多層構造体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、例えば延伸処理後の本多層構造体に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0107] 本多層構造体（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成する本組成物層、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、本多層構造体（延伸したものを含む）の厚みは、通常10～5000 μm 、好ましくは30～3000 μm 、特に好ましくは50～2000 μm である。本組成物層は通常1～500 μm 、好ましくは3～300 μm 、特に好ましくは5～200 μm であり、基材樹脂層は通常5～3000 μm 、好ましくは10～2000 μm 、特に好ましくは20～1000 μm であり、接着性樹脂層は通常0.5～250 μm 、好ましくは1～150 μm 、特に好ましくは3～100 μm である。

[0108] さらに、本多層構造体における本組成物層の基材樹脂層に対する厚みの比（本組成物層／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、本多層構造体における本組成物層の接着性樹脂層に対する厚み比（本組成物層／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。

[0109] <成形体>

また、本多層構造体を用いてカップやトレイ状の成形体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。さらに多層パリソン（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）等があげられる。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、溶液または溶融コート処理、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。

[0110] <包装体>

本組成物から成形された単層フィルムや、本多層構造体からなる袋、カップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材等の包装体は、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（例えば、食品包装体、薬品包装体、化粧品包装体）として有用である。

実施例

[0111] 以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、質量基準を意味する。

[0112] 実施例に先立ち下記のEVOH樹脂を製造準備した。

（エチレン-酢酸ビニル共重合体の製造）

重合缶にビニル基部分の炭素がバイオマス由来である酢酸ビニル100部、メタノール16部を仕込み、系内を窒化ガスで一旦置換した後、ついでエチレンで置換して、エチレン圧が4.12MPaとなるまで圧入した。エチレン加圧下で、攪拌しながら、67℃まで昇温し、パーオキシエステルを0.05部/hrの速度で4時間仕込みながら合計で6時間反応させ、エチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。この得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体の重合率は56%であった。

[0113] （EVOH樹脂の製造）

上記エチレン-酢酸ビニル共重合体を50%含むメタノール溶液100部に、該共重合体中の残存酢酸ビニル基に対して、0.02当量の水酸化ナト

リウムを含むメタノール溶液 70 部を供給し、80℃、80 分間ケン化反応を行った。

次に含水率が 50% のメタノール水溶液 100 部を、該 EVOH 樹脂のメタノール溶液に共沸下で供給し、EVOH 樹脂のメタノール／水溶液中の樹脂分濃度が 40% になるまでメタノールを留出させ、完全透明な EVOH 樹脂のメタノール／水均一溶液を得た。

ついで、得られた EVOH 樹脂のメタノール／水溶液を薄い板状に固化させた後、ナイフで切断することで、1 辺 3 mm のダイス状ペレットを得た。

この得られたダイス状ペレットを、ペレット 100 部に対し酢酸 5 部を含有する処理水 250 部にて、30 分間洗浄した。処理水を入れ替えて 3 回洗浄を行った。ついで、得られたダイス状ペレット 100 部に対し 250 部の水で 30 分間洗浄した。水を入れ替えて 2 回洗浄を行った。ついで、得られたダイス状のペレットを、酸素濃度 0.5 体積% 以下の窒化気流下で 118℃ で 8 時間乾燥を行い、EVOH 樹脂（エチレン構造単位含有量 32 モル%、ケン化度 99.7 モル%、バイオベース度 64%（ビニルアルコール構造単位全体のうちバイオビニルアルコール構造単位含有量 94%））のペレットを得た。

[0114] <実施例 1>

（チタン化合物およびアルカリ金属化合物含有組成物ペレットの製造）

得られた EVOH 樹脂ペレットと、チタン化合物として平均粒径 5 μm 以下のルチル型酸化チタン（IV）（富士フィルム和光純薬社製）、アルカリ金属化合物として酢酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬社製）を用いた。

前記 EVOH 樹脂ペレットにおいて、前記酸化チタンの金属換算含有量を組成物の質量に対し 0.04 ppm、および前記酢酸ナトリウムの金属換算含有量を組成物の質量に対し 8000 ppm となるように、下記混練条件で卓上混練機「X p l o r e - H T M C 1 5 H T（15 mL 容量）」（レオラボ社製）にて熔融混練し、押出、吐出されるストランドを空冷にて冷却、固化させることで組成物のペレットを得た。

〔混練条件〕

- ・ 小型混練機温度：200℃
- ・ スクリュー形状：二軸コニカル型
- ・ スクリュー回転：同方向
- ・ 混練時間：10分間

[0115] <実施例2>

実施例1において、酢酸ナトリウムの金属換算含有量を組成物の質量に対し、40ppmに変更した以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。

[0116] <実施例3>

実施例1において、酸化チタンの金属換算含有量を組成物の質量に対し、0.1ppmに変更し、酢酸ナトリウムの金属換算含有量を組成物の質量に対し、200ppmに変更した以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。

[0117] <比較例1>

実施例1において、酢酸ナトリウムの金属換算含有量を組成物の質量に対し、4ppmに変更した以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。

[0118] <比較例2>

実施例1において、酢酸ナトリウムの金属換算含有量を組成物の質量に対し、12000ppmに変更した以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。

[0119] <比較例3>

実施例3において、酢酸ナトリウムの金属換算含有量を組成物の質量に対し、40ppmに変更した以外は、実施例3と同様にして組成物を得た。

[0120] 得られた実施例1～3、および比較例1～3の組成物を用いて、下記の熱安定性評価を行った。結果を下記の表1に示す。

[0121] 〔熱安定性評価〕

得られた組成物をニッパーにて切断した粉碎物をサンプルとし、真空乾燥機 Vacuum Drying Over DP22（大平理化工業社製）

にて、150℃で5時間加熱を行ったのち、ビジュアルアナライザーIRIS VA400 (Alpha mos社製)を用い、色番号「1314」(R:88、G:40、B:40)と色番号「1315」(R:88、G:40、B:56)との和に対する、色番号「1058」(R:72、G:40、B:40)と色番号「1059」(R:72、G:40、B:56)と色番号「1060」(R:72、G:40、B:72)との和が占める割合(「1058」+「1059」+「1060」) / (「1314」+「1315」)を評価した。

色番号「1314」,「1315」は、薄い黄色味を有する色であり、色番号「1058」,「1059」,「1060」は、濃い黄色味を有する色である。この割合が小さい程、熱劣化に伴う黄色味の着色が抑制されており、熱安定性が高いことを意味する。

[0122]

[表1]

	バイオ EVOH (%)	チタン化合物の 金属換算含有量 (p p m)	アルカリ金属化合物の 金属換算含有量 (p p m)	アルカリ金属化合物 の金属換算含有量 ／チタン化合物の 金属換算含有量	熱安定性評価 (1058+1059+1060) ／(1314+1315)
実施例 1	100	0.04	8000	200000	1
実施例 2	100	0.04	40	1000	1
実施例 3	100	0.1	200	2000	1
比較例 1	100	0.04	4	100	2
比較例 2	100	0.04	12000	300000	2
比較例 3	100	0.1	40	400	2

[0123] 上記表 1 の結果より、チタン化合物とアルカリ金属化合物とを特定質量比で含有する実施例 1 ～ 3 の組成物は、チタン化合物とアルカリ金属化合物とを特定質量比の前記範囲外である比較例 1 ～ 3 の組成物に比べ、濃い黄色味を有する割合が低く（具体的には 50 % 低い）、熱安定性に優れたものである。

また、実施例 1 ～ 3 の組成物からなる層を有する多層構造体も、熱安定性に優れるものであり、かかる多層構造体を含んだ成形体、食品包装体も熱安

定性に優れるものである。

[0124] 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

[0125] 本組成物は、熱安定性に優れることから、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共重合体、チタン化合物、およびアルカリ金属化合物を含有する組成物であって、
- 前記エチレンービニルアルコール共重合体の少なくとも一部がバイオマス由来であり、
- 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ金属化合物の金属換算含有量の質量比が、500～280000である、組成物。
- [請求項2] 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記組成物の質量に対し、0.0001ppm以上5000ppm以下である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記組成物の質量に対し、0.0001ppm以上2ppm以下である、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記組成物の質量に対し、0.0001ppm以上1ppm未満である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項5] 前記エチレンービニルアルコール共重合体のバイオベース度が0.01～100%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記エチレンービニルアルコール共重合体のバイオベース度が1～99%である、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物を含む、成形材料。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物を含む層を有する、多層構造体。
- [請求項9] さらに接着性樹脂層を含む、請求項8に記載の多層構造体。
- [請求項10] 請求項8または9に記載の多層構造体を含む、成形体。
- [請求項11] 請求項8または9に記載の多層構造体を含む、食品包装体。

[請求項12] 請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物を製造する方法であって、

前記エチレンービニルアルコール共重合体および前記チタン化合物を混合する工程を備える、組成物の製造方法。

[請求項13] 請求項8または9に記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/034322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 29/04</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/28</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/11</i> (2018.01)i; <i>C08K 3/105</i> (2018.01)i FI: C08L29/04 A; C08K3/11; C08K3/105; B32B27/28 102 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) C08L29/04; B32B27/28; C08K3/11; C08K3/105 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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.
X	JP 2019-163378 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 26 September 2019 (2019-09-26) claim 1, paragraphs [0007], [0070], [0083]-[0085], [0088], [0094]-[0095], examples 2, 3, table 1	1-13
Y		1-13
Y	JP 2000-263712 A (KURARAY CO., LTD.) 26 September 2000 (2000-09-26) claims 1, 4, 5, paragraphs [0009], [0064], examples 1-8, table 1	1-13
Y	JP 2000-272066 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 03 October 2000 (2000-10-03) claims 1, 4, paragraphs [0003], [0007], examples 1-3, table 1	1-13
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 30 October 2024		Date of mailing of the international search report 19 November 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/034322

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-163378	A	26 September 2019	(Family: none)	
JP	2000-263712	A	26 September 2000	(Family: none)	
JP	2000-272066	A	03 October 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08L 29/04(2006.01)i; B32B 27/28(2006.01)i; C08K 3/11(2018.01)i; C08K 3/105(2018.01)i
FI: C08L29/04 A; C08K3/11; C08K3/105; B32B27/28 102

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））
C08L29/04; B32B27/28; C08K3/11; C08K3/105

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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
X	JP 2019-163378 A（三菱ケミカル株式会社） 26.09.2019（2019 - 09 - 26） 請求項1, [0007], [0070], [0083]-[0085], [0088], [0094]-[0095], 実施例2, 3, 表1	1-13
Y		1-13
Y	JP 2000-263712 A（株式会社クラレ） 26.09.2000（2000 - 09 - 26） 請求項1, 4, 5, [0009], [0064], 実施例1-8, 表1	1-13
Y	JP 2000-272066 A（住友ベークライト株式会社） 03.10.2000（2000 - 10 - 03） 請求項1, 4, [0003], [0007], 実施例1-3, 表1	1-13

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
30.10.2024

国際調査報告の発送日
19.11.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
今井 督 4W 5812
電話番号 03-3581-1101 内線 3495

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/034322

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-163378	A	26.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	2000-263712	A	26.09.2000	(ファミリーなし)	
JP	2000-272066	A	03.10.2000	(ファミリーなし)	