

(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
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054848 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01) *C08L 77/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/036114
- (22) 国際出願日: 2019年9月13日(13.09.2019)
- (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 2018-171664 2018年9月13日(13.09.2018) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者:星加 里奈(HOSHIKA Rina); 〒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). 岡本 真人
(OKAMOTO Makoto); 〒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). 鈴木 真(SUZUKI Makoto);
〒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: 天 野 一 規 (AMANO Kazunori);
〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1
丁目 1 番 1 8 号 富士興業ビル 6 階 天
野特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, SECONDARY PROCESSED PRODUCT, AND METHOD FOR PRODUCING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、成形体、二次加工品及び樹脂組成物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a resin composition that has excellent gas barrier properties, retort resistance, and long run properties and also has exceptional hue and film thickness stability during continuous melt molding; a molded article and a secondary processed product that contain the resin composition; and a method for producing the resin composition. The resin composition contains an ethylene-vinyl alcohol copolymer (A), a polyamide resin (B), an alkaline earth metal salt (C), and an alkali metal salt (D); the mass ratio (A/B) of the ethylene-vinyl alcohol copolymer (A) and the polyamide resin (B) is 55/45-99/1; the alkaline earth metal salt (C) content in terms of metal atoms is 10-200 ppm relative to the total amount of the ethylene-vinyl alcohol copolymer (A) and the polyamide resin (B); and the ratio (Dm/Cm) of the mass (Dm) in terms of metal atoms of the alkali metal salt (D) to the mass (Cm) in terms of metal atoms of the alkaline earth metal salt (C) is 1-20.

(57) 要約: 良好なガスバリア性、耐レトルト性及びロングラン性を兼ね備え、連続溶融成形時の色相及び膜厚安定性にも優れる樹脂組成物、この樹脂組成物を含む成形体及び二次加工品、並びにこの樹脂組成物の製造方法を提供する。エチレンービニルアルコール共重合体(A)、ポリアミド樹脂(B)、アルカリ土類金属塩(C)およびアルカリ金属塩(D)を含み、エチレンービニルアルコール共重合体(A)とポリアミド樹脂(B)との質量比(A/B)が55/45~99/1であり、エチレンービニルアルコール共重合体(A)及びポリアミド樹脂(B)の合計量に対してアルカリ土類金属塩(C)を金属原子換算で10~200ppm含み、アルカリ土類金属塩(C)の金属原子換算の質量(Cm)に対するアルカリ金属塩(D)の金属原子換算の質量(Dm)の比(Dm/Cm)が1~20である樹脂組成物。

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)）

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、成形体、二次加工品及び樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、成形体、二次加工品、樹脂組成物の製造方法及び成形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」と略記する場合がある。）は、酸素、臭気、フレーバー等に対して優れたバリア性を有する樹脂である。そのため、EVOHは食品等の包装材料等に好適に用いられている。食品等の包装材料の分野においては、食品等の内容物を充填した後に、熱水又は水蒸気による加熱処理（レトルト処理又はボイル処理）がしばしば行われる。EVOHを含む包装材料を熱水又は水蒸気で長時間加熱処理すると、白化スジや部分的な白濁（白化等）が生じ、外観が低下するという不都合があり、かかる不都合を解消するための検討が種々なされている。例えば、特許文献1には、EVOH、ポリアミド樹脂（以下「PA」と略記する場合がある）及び炭素数6以下の脂肪族カルボン酸マグネシウム塩からなり、EVOH中にPA及び炭素数6以下の脂肪族カルボン酸マグネシウム塩が微分散している樹脂組成物ペレットを用いたフィルムが加熱処理後の外観に優れるフィルムとして開示されている。特許文献2には金属塩を含有するEVOHを主成分とする層と、PAを主成分とする層とを有する多層ペレットを用いた場合、ロングラン溶融成形時の熱安定性に優れ、加熱処理後の外観に優れるフィルムが得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015／174396号

特許文献2：特開2009－242591号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1及び特許文献2で開示されるフィルムはいずれも、EVOH及びPAを含む樹脂組成物である。このようなEVOH及びPAを含む樹脂組成物を溶融成形する場合、主にEVOHとPAとの反応に起因すると予測されるゲルが生成し、得られる多層構造体にブツが生じる場合がある。特許文献1記載の樹脂組成物は製膜時の熱安定性に優れる旨が記載されているものの、よりロングラン性に優れる樹脂組成物が求められている。また、特許文献2に記載の樹脂組成物は、ロングラン溶融成形時の熱安定性に優れる旨が記載されているが、成形時の溶融混練条件次第では、加熱処理後（レトルト処理後）に部分的な白濁や白化スジが発生する場合があります。ロングラン性が良くなる一方でレトルト処理後の外観特性が悪化してしまう場合があった。そのため、レトルト処理後の外観に優れる（耐レトルト性）フィルムを安定的に製造でき、より優れたロングラン性を有するEVOH及びPAを含む樹脂組成物が求められている。

[0005] 本発明の目的は、良好なガスバリア性、耐レトルト性及びロングラン性を兼ね備え、連続溶融成形時の色相及び膜厚安定性にも優れる樹脂組成物、該樹脂組成物を含む成形体及び二次加工品、並びに該樹脂組成物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、上記の目的は

[1] エチレンービニルアルコール共重合体（A）、ポリアミド樹脂（B）、アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含み、エチレンービニルアルコール共重合体（A）とポリアミド樹脂（B）との質量比（A/B）が55/45～99/1であり、エチレンービニルアルコール共重合体（A）及びポリアミド樹脂（B）の合計量に対してアルカリ土類金属塩（C）を金属原子換算で10～200ppm含み、アルカリ土類金属塩（C）の金属原子換算の質量（C_m）に対するアルカリ金属塩（D）の金属原子換

算の質量 (D_m) の比 (D_m/C_m) が 1 ~ 20 であり、下記要件 1 を満たす樹脂組成物

(要件 1)

前記樹脂組成物からなる厚さ $20\ \mu\text{m}$ のフィルムを、単軸押出機を用いて 230°C で連続製膜をした場合に、製膜開始から一時間後に製膜されるフィルムにおいて目視で観察される 10 個の欠点中、アルカリ土類金属の濃度が 0.1 at % 以上である欠点の個数が、2 個未満である；

[2] アルカリ土類金属塩 (C) を構成する金属がマグネシウムまたはカルシウムを含む、[1] の樹脂組成物；

[3] アルカリ金属塩 (D) を構成する金属がナトリウムまたはカリウムを含む、[1] または [2] の樹脂組成物；

[4] アルカリ土類金属塩 (C) が炭素数 6 以下の脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩である、[1] ~ [3] のいずれかの樹脂組成物；

[5] アルカリ金属塩 (D) が炭素数 6 以下の脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩である、[1] ~ [4] のいずれかの樹脂組成物；

[6] ポリアミド樹脂 (B) がナイロン 6 を含む、[1] ~ [5] のいずれかの樹脂組成物；

[7] ペレット状である、[1] ~ [6] のいずれかの樹脂組成物；

[8] [1] ~ [7] のいずれかの樹脂組成物を含む成形体；

[9] フィルムである、[8] の成形体；

[10] レトルト処理包装材料またはボイル処理包装材料である、[8] または [9] の成形体；

[11] [8] ~ [10] のいずれかの成形体の二次加工品；

[12] アルカリ土類金属塩 (C) およびアルカリ金属塩 (D) を含む水溶液にエチレンービニルアルコール共重合体 (A) およびポリアミド樹脂 (B) の少なくとも一方を浸漬させる工程と、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) およびポリアミド樹脂 (B) を溶融混練する工程とを含む、[1] ~ [7] のいずれかの樹脂組成物の製造方法；

[13] エチレンービニルアルコール共重合体（A）およびポリアミド樹脂（B）を含む溶融樹脂と、アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含む水溶液とを混合する工程を含む、[1]～[7]のいずれかの樹脂組成物の製造方法；を提供することにより達成される。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、良好なガスバリア性、耐レトルト性及びロングラン性を兼ね備え、連続溶融成形時の色相及び膜厚安定性にも優れる樹脂組成物、該樹脂組成物を含む成形体及び二次加工品、並びに該樹脂組成物及び成形体の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書におけるガスバリア性とは、酸素バリア性の測定結果に基づく。また、ロングラン性とは、長期間の溶融成形を続けても、ブツの発生が少なく、外観が良好な成形体を得られる性質をいう。

[0009] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール共重合体（A）（以下、「EVOH（A）」と略記することがある。）、ポリアミド（B）（以下、「PA（B）」と略記することがある）、アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含み、EVOH（A）とPA（B）との質量比（A/B）が55/45～99/1であり、EVOH（A）及びPA（B）の合計量に対してアルカリ土類金属塩（C）を金属原子換算で10～200ppm含み、アルカリ土類金属塩（C）の金属原子換算の質量（C_m）に対するアルカリ金属塩（D）の金属原子換算の質量（D_m）の比（D_m/C_m）が1～20であり、下記要件1を満たす。

（要件1）

前記樹脂組成物からなる厚さ20μmのフィルムを、単軸押出機を用いて230℃で連続製膜をした場合に、製膜開始から一時間後に製膜されるフィルムにおいて目視で観察される10個の欠点中、アルカリ土類金属の濃度が

0.1 at %以上である欠点の個数が、2個未満である。

[0010] <EVOH (A)>

本発明の樹脂組成物はEVOH (A)を含むことで、得られる成形体のガスバリア性を高めることができる。EVOH (A)は、通常、エチレンービニルエステル共重合体をケン化することで得られる。すなわち、EVOH (A)は、通常エチレンービニルエステル共重合体のケン化物である。エチレンとビニルエステルとの共重合、及びエチレンービニルエステル共重合体のケン化は公知の方法により行うことができる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的だが、他のビニルエステル、例えば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、ピバリン酸ビニル及びバーサティック酸ビニル等）であってもよい。

[0011] EVOH (A)のケン化度の下限は85モル%が好ましく、90モル%がより好ましく、96モル%がさらに好ましく、98モル%が特に好ましく、99モル%が最も好ましい。ケン化度の下限を85モル%以上とすると、成形体のガスバリア性を高めること等ができる。ケン化度の上限は100モル%であってもよく、99.99モル%であってもよい。

[0012] EVOH (A)におけるエチレン単位含量の下限は5モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、20モル%がさらに好ましく、25モル%が特に好ましい。エチレン単位含量の上限は70モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましく、35モル%がよりさらに好ましく、30モル%が特に好ましい。エチレン単位含量を5モル%以上とすると、フィルム等において加熱処理後の外観や溶融成形時のロングラン性をより良好にできる。一方、エチレン単位含量を70モル%以下とすると、フィルム等においてガスバリア性を高めることができる。

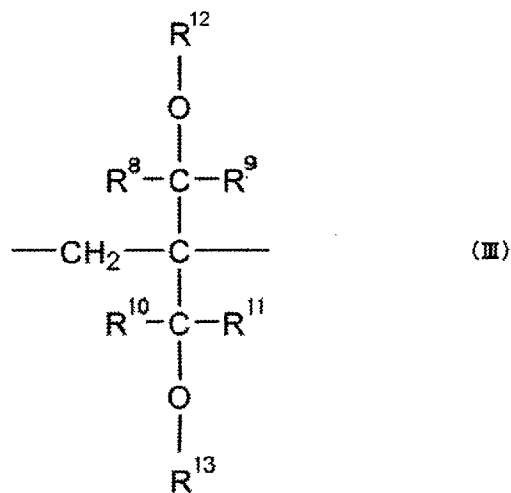
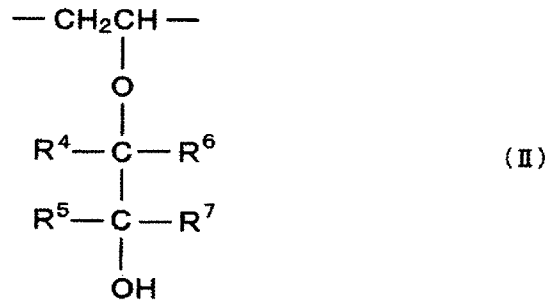
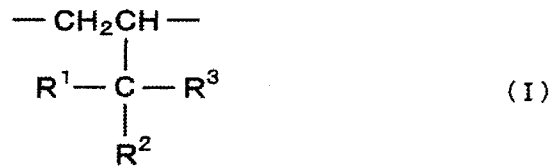
[0013] また、EVOH (A)は、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン、ビニルエステル及びそのケン化物以外の他の単量体由来の単位を有していてもよい。EVOH (A)が他の単量体由来の単位を有する場合、EVOH

(A) の全構造単位に対する他の単量体単位の含有量は 30 モル%以下が好ましく、20 モル%以下がより好ましく、10 モル%以下がさらに好ましく、5 モル%以下が特に好ましい。EVOH (A) が他の単量体単位を含む場合、その含有量を調整することで融点を調整することも可能である。また、EVOH (A) が他の単量体由来の単位を含む場合、その下限値は 0.05 モル%であっても、0.10 モル%であってもよい。上記他の単量体としては、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。

[0014] また、他の単量体由来の単位が下記一般式 (I) で表される構造単位 (I)、下記一般式 (II) で表される構造単位 (II)、及び下記一般式 (III) で表される構造単位 (III) の少なくともいずれか一種であってもよい。EVOH (A) がこのような構造単位を有すると、得られるフィルム等の耐屈曲性等をより高めることができる。

[0015]

[化1]



[0016] 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 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、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一対、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 は結合していてもよい。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、カルボキシル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] 構造単位 (I)、(II) 又は (III) において、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。

[0018] 構造単位 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子、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、中でも、本発明の樹脂組成物の延伸性及び熱成形性をさらに向上できる観点からは、それぞれ独立して水素原子、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。

[0019] EVOH (A) 中構造単位 (I) を含有させる方法は特に限定されず、例えば、エチレンとビニルエステルとの重合において、構造単位 (I) に誘導されるモノマーを共重合させる方法等が挙げられる。かかるモノマーとしては、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

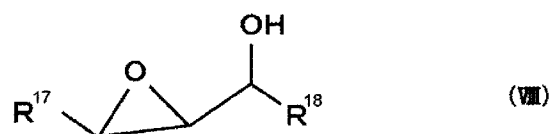
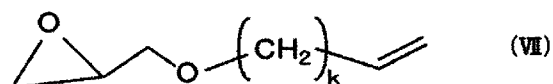
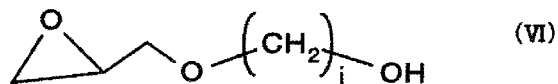
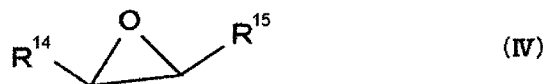
シ-1-ヘキセン等の水酸基やエステル基を有するアルケンが挙げられる。中でも、共重合反応性、及び得られるフィルム等のガスバリア性の観点からは、プロピレン、3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテンが好ましい。アシロキシはアセトキシであることが好ましく、具体的には3-アセトキシ-1-プロペン、3-アセトキシ-1-ブテン、4-アセトキシ-1-ブテン及び3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましい。エステルを有するアルケンの場合は、ケン化反応の際に、上記構造単位(Ⅰ)に誘導される。

[0020] 構造単位(ⅠⅠ)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、 R^6 及び R^7 のうち的一方が炭素数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。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。得られるフィルム等のガスバリア性を特に重視する観点からは、 R^6 及び R^7 のうち的一方がメチル基又はエチル基、他方が水素原子であることが特に好ましい。また上記 R^6 及び R^7 のうち的一方が $(CH_2)_hOH$ で表される置換基(但し、 h は1～8の整数であり、 h は1～4の整数であることが好ましく、1又は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)、他方が水素原子であることも特に好ましい。

[0021] EVOH(A)中に構造単位(ⅠⅠ)を含有させる方法は特に限定されない。例えば、ケン化反応によって得られたEVOH(A)に下記一般式(ⅠⅤ)～(ⅠⅩ)で示される一価エポキシ化合物を反応させる方法等が好適に用いられる。

[0022]

[化2]



[0023] 式中、 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）又は炭素数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} が水素原子である場合、 R^{18} は水素原子以外の置換基を有する。

[0024] 一般式（I V）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（エチレンオキシド）、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-エポキシプロパン、3-フェニル-1, 2-エポキシプロパン等が挙げられる。

[0025] 一般式(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。一般式(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。一般式(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。一般式(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キシアルカノールが挙げられる。一般式(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。一般式(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。

[0026] 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上記一般式のうち一般式(IV)で表される化合物及び(V)で表される化合物であることが特に好ましく、EVOH(A)との反応性及び得られるフィルム等のガスバリア性等の観点から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、エポキシエタン及びグリシドールが好ましく、中でもエポキシプロパン及びグリシドールが特に好ましい。

[0027] 構造単位(III)において、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は水素原子又はメチル基、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-ブチル基及びn-ペンチル基などの炭素数1～5の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

[0028] EVOH(A)中に構造単位(III)を含有させる方法は特に限定されず、例えば特開2014-034647号公報に記載の方法が挙げられる。

[0029] EVOH(A)の融点T_mAの下限は160℃が好ましく、170℃がより好ましく、180℃がさらに好ましく、185℃が特に好ましい。一方、融点T_mAの上限は210℃が好ましく、200℃がより好ましく、195℃がさらに好ましい。EVOH(A)の融点T_mAを上記範囲とすると、溶融成形時のロングラン性、ガスバリア性、耐レトルト性等をより高めることができる。

[0030] EVOH(A)の溶融粘度は、210℃、2160g荷重の条件下におけるMFRの下限が1g/10分であることが好ましく、3g/10分であることがより好ましい。一方、MFRの上限は15g/10分であることが好ましく、10g/10分であることがより好ましく、6g/10分であることがさらに好ましい。このような溶融粘度のEVOH(A)を用いることで、溶融成形性や耐レトルト性等をより高めることができる。なお、本明細書におけるMFRの値は、ASTM D1238に準拠して測定できる。

[0031] 本発明の樹脂組成物において、EVOH(A)の含有量の下限は、EVOH(A)及びPA(B)の合計量100質量部に対して55質量部であり、60質量部が好ましく、65質量部がより好ましく、70質量部がさらに好ましい。一方、かかる含有量の上限は99質量部であり、95質量部が好ましく、93質量部がより好ましく、90質量部が特に好ましい。EVOH(A)の含有量を上記範囲とすると、ガスバリア性、耐レトルト性、及びロングラン性等をバランスよくより高めることができる。

[0032] <PA(B)>

本発明の樹脂組成物はPA(B)を含むことで良好な耐レトルト性を発現することができる。PA(B)はアミド結合を主鎖に有する高分子である。

PA(B)の例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリ-ω-ア

ミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ- ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン106）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6／12）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6／9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6／66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12／66）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26／66）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6／66／610）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン26／66／610）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ヘキサメチレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体（ナイロン6I／6T）、11-アミノウンデカンアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン10T）、ポリヘキサメチレンシクロヘキシルアミド、ポリノナメチレンシクロヘキシルアミドあるいはこれらのポリアミドをメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものが挙げられる。また、メタキシリレンジアンモニウムアジペート等も挙げられる。

[0033] 中でも、ガスバリア性、耐レトルト性、溶融成形時のロングラン性等の観

点から、カプロアミドを主体とするポリアミドが好ましく、具体的には、ポリアミドの構成単位の75モル%以上がカプロアミド単位であることが好ましい。中でも、EVOH(A)との相溶性が良好で耐レトルト性により優れる等の観点からナイロン6、ナイロン6/66が好ましい。

[0034] PA(B)は、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、又はこれらを組み合わせた方法で得られる。

[0035] PA(B)の融点 $T_m B$ の下限は190℃が好ましく、200℃がより好ましく、205℃がさらに好ましく、210℃が特に好ましい。PA(B)の融点 $T_m B$ を上記下限以上とすると、耐レトルト性等をより高めることができる。一方、係る融点 $T_m B$ の上限は例えば250℃が好ましく、230℃がより好ましく、225℃がさらに好ましい。融点 $T_m B$ を250℃以下とすると、熔融成形時のロングラン性や膜厚安定性をより高めることができる。

[0036] 本発明の樹脂組成物において、PA(B)の含有量の下限は、EVOH(A)及びPA(B)の合計量100質量部に対して1質量部であり、5質量部が好ましく、7質量部がより好ましく、10質量部が特に好ましい。PA(B)の含有量を1質量部以上とすることで、耐レトルト性等を高めることができる。一方、かかる含有量の上限は45質量部であり、40質量部が好ましく、30質量部がより好ましく、20質量部がさらに好ましく、17質量部が特に好ましい。PA(B)の含有量を45質量部以下とすると、ガスバリア性及び熔融成形時のロングラン性を維持しつつ、良好な耐レトルト性を示す傾向にある。

[0037] 本発明の樹脂組成物においては、EVOH(A)の相中にPA(B)が微分散した状態で存在していることが好ましい。このような状態であることで、ガスバリア性、耐レトルト性、ロングラン性、色相及び膜厚安定性等がより改善される傾向にある。EVOH(A)の相中にPA(B)が微分散した状態で存在しているとは、後述する実施例に記載の方法において、PA(B)の平均粒子径が0.05 μm 未満であることをいう。なお、PA(B)の

平均粒子径とは、任意の10個のPA(B)粒子の径の平均値をいう。また、各PA(B)粒子の径とは、直径と、この直径に直交する径との平均値をいう。PA(B)の分散状態は、各成分の混合比率や混練条件を調整することにより調整することができる。

[0038] <アルカリ土類金属塩(C)>

本発明の樹脂組成物は、EVOH(A)及びPA(B)の合計量に対してアルカリ土類金属塩(C)を金属原子換算で10~200ppm含むことで、溶融成形時のロングラン性が良好となる。アルカリ土類金属塩(C)を構成する金属は、マグネシウムおよびカルシウムが好ましく、溶融成形時のロングラン性がより良好となる観点から、マグネシウムがより好ましい。

[0039] アルカリ土類金属塩(C)としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ケトジカルボン酸、アミノ酸などの有機酸の塩；硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の塩が挙げられる。中でも、脂肪族カルボン酸金属塩が好ましく、EVOH(A)等との相溶性の観点から炭素数6以下の脂肪族カルボン酸金属塩がより好ましい。脂肪酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸等の飽和脂肪酸；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸が挙げられる。中でも、EVOH(A)等との相溶性の観点等から、炭素数1~3の飽和脂肪酸が好ましく、酢酸がより好ましい。

[0040] 本発明の樹脂組成物において、アルカリ土類金属塩(C)を構成する金属は、アルカリ土類金属塩(C)を構成するアニオンのカウンターカチオンとして塩を形成していても良いし、EVOH(A)のアルコキシドのカウンターカチオンとして塩を形成していても良い。

[0041] 本発明の樹脂組成物におけるアルカリ土類金属塩(C)の含有量の下限は、EVOH(A)及びPA(B)の合計量に対して金属原子換算で10ppmであり、20ppmが好ましく、30ppmがより好ましい。アルカリ土類金属塩(C)の含有量が10ppm未満であると溶融成形時のロングラン

性及び製膜時の膜厚安定性が悪化する傾向となる。一方、かかる含有量の上限は200ppmであり、150ppmが好ましく、100ppmがより好ましい。アルカリ土類金属塩（C）の含有量が200ppmを超えると、連続製膜時の色相や膜厚安定性が悪化する傾向となる。

[0042] 本発明の樹脂組成物において、アルカリ土類金属塩（C）は樹脂組成物全体に均一に分散していることが好ましい。また、アルカリ土類金属塩（C）は一種を単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

[0043] <アルカリ金属塩（D）>

本発明の樹脂組成物はアルカリ金属塩（D）をアルカリ土類金属塩（C）に対して特定比率で含むことで、熔融成形時のロングラン性を顕著に改善できる。アルカリ金属塩（D）を構成するアルカリ金属としてはナトリウムおよびカリウムを挙げることができ、熔融成形時のロングラン性等の観点からナトリウムがより好ましい。

[0044] アルカリ金属塩（D）は、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ケトジカルボン酸、アミノ酸などの有機酸の塩；硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の塩が挙げられる。中でも、脂肪族カルボン酸金属塩が好ましく、EVOH（A）等との相溶性の観点から炭素数6以下の脂肪族カルボン酸金属塩がより好ましい。脂肪酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸等の飽和脂肪酸；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸が挙げられる。中でも、EVOH（A）等との相溶性の観点等から、炭素数1～3の飽和脂肪酸が好ましく、酢酸がより好ましい。

[0045] 本発明の樹脂組成物において、アルカリ金属塩（D）を構成する金属は、アルカリ金属塩（D）を構成するアニオンのカウンターカチオンとして塩を形成していても良いし、EVOH（A）のアルコキシドのカウンターカチオンとして塩を形成していても良い。

[0046] 本発明の樹脂組成物におけるアルカリ金属塩（D）の含有量の下限は、E

VOH (A) 及びPA (B) の合計量に対して金属原子換算で10ppmであり、100ppmがより好ましく、200ppmがさらに好ましく、250ppmが特に好ましい。アルカリ金属塩 (D) の含有量を10ppm以上とすると、熔融成形時のロングラン性をより良好にできる。一方、かかる含有量の上限は2000ppmが好ましく、1500ppmがより好ましく、1000ppmがさらに好ましく、700ppmが特に好ましい。アルカリ金属塩 (D) の含有量を2000ppm以下とすると、連続熔融成形時の色相や膜厚安定性の悪化を抑制できる傾向にある。また、アルカリ金属塩 (D) の含有量を上記上限以下とすると、本発明の樹脂組成物や得られる成形体の色相を改善し、黄変を抑制できる。

[0047] 本発明の樹脂組成物において、アルカリ金属塩 (D) は樹脂組成物全体に均一に分散していることが好ましい。また、アルカリ金属塩 (D) は一種を単独で用いても、二種以上を併用しても良い。

[0048] <混合比率>

本発明の樹脂組成物はEVOH (A) とポリアミド樹脂 (B) との質量比 (A/B) が55/45~99/1であることで、良好なガスバリア性、耐レトルト性及び熔融成形時のロングラン性を示す。質量比 (A/B) の下限は60/40が好ましく、70/30がより好ましく、80/20がさらに好ましく、83/17が特に好ましい。また、質量比 (A/B) の上限は99/1が好ましく、95/5がより好ましく、93/7がさらに好ましく、90/10が特に好ましい。

[0049] 本発明の樹脂組成物はアルカリ土類金属塩 (C) の金属原子換算の質量 (Cm) に対するアルカリ金属塩 (D) の金属原子換算の質量 (Dm) の比 (Dm/Cm) が1~20であることで、熔融成形時のロングラン性、色相及び膜厚安定性等を顕著に改善できる。質量比 (Dm/Cm) は2.0以上が好ましく、3.0以上がより好ましく、4.0以上がさらに好ましく、5.2以上が特に好ましい。また、質量比 (Dm/Cm) は20以下が好ましく、15以下がより好ましく、12以下がさらに好ましい。

[0050] 本発明の樹脂組成物は、アルカリ土類金属塩（C）が樹脂組成物中に良好に分散していることでロングラン性及び膜厚安定性が良好となる傾向となる。本発明の樹脂組成物におけるアルカリ土類金属塩（C）の分散性が良好であるかは、下記要件1を満たすかで判断できる。本発明の樹脂組成物が下記要件1を満たさない場合は、アルカリ土類金属塩（C）の分散性が不十分であり、ロングラン性及び膜厚安定性の改善効果が不十分となる。

（要件1）

本発明の樹脂組成物からなる厚さ20 μ mのフィルムを、単軸押出機を用いて230℃で連続製膜をした場合に、製膜開始から一時間後に製膜されるフィルムにおいて目視で観察される10個の欠点中、アルカリ土類金属の濃度が0.1at%以上である欠点の個数が、2個未満である。なお、本明細書中における欠点（欠陥点）とは、フィルムを光に透かした際に、周囲とは明度が異なる点として観測される点状物（点状領域）をいう。欠点は、未熔融樹脂（製膜の際に溶けきらずに残った樹脂）、劣化樹脂、異物混入または凝集物等に起因する不均一な組成分布などにより形成されるものであり、気泡の混入により生じるボイドや、フィルムに生じる小さい穴（ピンホール）とは異なる。

上記要件1の具体的な測定方法としては、実施例に記載の方法が採用される。

[0051] 本発明の樹脂組成物は、後述する樹脂組成物の製造方法に記載するようにアルカリ土類金属塩（C）を含む水溶液を用いて製造することで、要件1を満たすことができる傾向となる。

[0052] <他の成分>

本発明の樹脂組成物は、EVOH（A）及びPA（B）以外の、例えばポリオレフィン等の他の樹脂や、アルカリ金属塩（D）及びアルカリ土類金属塩（C）以外の添加剤（樹脂以外の成分）を他の成分としてさらに含有していてもよい。

[0053] 但し、本発明の樹脂組成物中の全樹脂成分に対するEVOH（A）及びP

A (B) の合計量の割合の下限は 90 質量%が好ましく、97 質量%がより好ましく、99 質量%がさらに好ましい。このように、樹脂成分が EVOH (A) 及び PA (B) のみから実質的に構成されていると、溶融成形時のロングラン性、ガスバリア性及び耐レトルト性をより良好なものとできる。

[0054] 添加剤としては、可塑剤、フィラー、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、乾燥剤等の公知の添加剤が挙げられる。但し、添加剤（樹脂以外の成分）の含有量は EVOH (A) 及び PA (B) の合計量 100 質量部に対して 2 質量部以下が好ましく、1 質量部以下がより好ましい。添加剤の含有量を少なくすると、溶融成形時のロングラン性、ガスバリア性、耐レトルト性、色相及び膜厚安定性等をより良好にできる。

[0055] 本発明の樹脂組成物の形状は特に限定されないが、通常、ペレット状である。また、本発明の樹脂組成物は、通常、乾燥物である。本発明の樹脂組成物における全樹脂成分に対する含水率は例えば 10 質量%以下であってもよく、1 質量%以下であってもよく、0.1 質量%以下であってもよい。本発明の樹脂組成物は、包装材料等の溶融成形材料として好適に用いることができる。

[0056] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法は特に限定されない。例えば、EVOH (A) と PA (B) とをドライブレンドする工程及び上記ドライブレンドで得られた混合物を溶融混練する工程を備える製造方法等が挙げられる。中でも、熱安定性、ガスバリア性及び耐レトルト性をより高めるためには、EVOH (A) と PA (B) とをドライブレンドする工程及び上記ドライブレンドで得られた混合物を溶融混練する工程を備える製造方法が好ましい。

[0057] なお、上記各ドライブレンド工程及び溶融混練工程に供される EVOH (A) 及び PA (B) は、通常、それぞれペレットである。これらのペレットにアルカリ土類金属塩 (C) 及びアルカリ金属塩 (D) を含有させる方法としては、予め調製したアルカリ土類金属塩 (C) 及びアルカリ金属塩 (D)

を含む水溶液に十分な時間、例えば1秒～1日浸漬又は接触させたものを用いることができる。また、溶融混練工程において、予め調製したアルカリ土類金属塩（C）及びアルカリ金属塩（D）を含む水溶液と共に溶融混練することもできる。すなわち、アルカリ土類金属塩（C）及びアルカリ金属塩（D）を含む水溶液にEVOH（A）及びPA（B）の少なくとも一方を浸漬させる工程、EVOH（A）およびPA（B）を含む溶融樹脂とアルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含む水溶液とを混合する工程等により、樹脂組成物にアルカリ土類金属塩（C）及びアルカリ金属塩（D）を含有させることができる。

[0058] 具体的な製造方法としては、以下の製造方法1及び製造方法2が挙げられる。

製造方法1：アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含む水溶液に、EVOH（A）およびPA（B）の少なくとも一方を浸漬させる工程と、EVOH（A）とPA（B）とをドライブレンドする工程と、EVOH（A）およびPA（B）を溶融混練する工程とをこの順に含む製造方法。

製造方法2：EVOH（A）とPA（B）とをドライブレンドする工程と、ドライブレンドで得られた混合物を溶融混練する工程とをこの順に含み、上記溶融混練する工程が、EVOH（A）およびPA（B）を含む溶融樹脂と、アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含む水溶液とを混合する工程を含む製造方法。

[0059] 一方、EVOH（A）、PA（B）、アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）をドライブレンドする工程により樹脂組成物を製造した場合は、特にアルカリ土類金属塩（C）の分散性が悪化し、上記要件1を満たさない傾向となり、ロングラン性及び膜厚安定性の改善効果が期待できなくなる傾向となる。

[0060] なお、溶融混練は、単軸押出機や二軸押出機等の公知の装置により行うことができる。また、各溶融混練工程において、単軸押出機や二軸押出機等で

溶融押出し、ペレタイズすることで、本発明の樹脂組成物をペレットとして得ることができる。

[0061] <成形体等及び成形体の製造方法>

本発明の成形体は、本発明の樹脂組成物からなり、通常、本発明の樹脂組成物の溶融成形物である。本発明の成形体の製造方法は、本発明の樹脂組成物を溶融成形する工程を備える。

[0062] すなわち、本発明の樹脂組成物は、溶融成形により、例えばフィルム、容器、その他の包装材料（食品用、医薬品用等）等の成形体に成形できる。溶融成形を行う際、本発明の樹脂組成物を溶融成形してもよいし、EVOH（A）及びPA（B）をドライブレンドして直接溶融成形を行っても良い。本発明の樹脂組成物は、良好なガスバリア性及び耐レトルト性を兼ね備え、さらには溶融成形時のロングラン性、連続成形時の色相及び膜厚安定性に優れる。このため、本発明の樹脂組成物の溶融成形物であるフィルム等の成形体は、レトルト処理包装材料又はボイル処理包装材料として用いるのに適している。なお、本明細書においてフィルムとは、特に厚さを限定するものではなく、シートと呼ばれるものも含む概念である。

[0063] 本発明の成形体（フィルム等）は、二次加工した成形品としてもよい。このような二次加工品としては、レトルトパウチ、熱成形容器、熱成形容器の蓋材、シュリンク容器等の食品包装容器、その他の包装容器等が挙げられる。本発明の成形体がフィルムである場合、該フィルムは単層であっても多層であってもよいが、水分による樹脂組成物のガスバリア性能の低下を防ぐ目的で、疎水性熱可塑性樹脂を含む層との多層構造体として用いることが好ましい。疎水性熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン樹脂（ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等）、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グラフト化ポリオレフィン樹脂、ハロゲン化ポリオレフィン樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレンーアクリル酸共重合体樹脂、エチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、アクリル

樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニルエステル樹脂、アイオノマー、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、芳香族又は脂肪族ポリケトン等が挙げられる。中でも機械的強度や成形加工性の点で、ポリオレフィン樹脂が好ましく、ポリエチレン樹脂及びポリプロピレン樹脂がさらに好ましい。また、これらの樹脂の他に、紙、金属箔、織布、不織布、金属綿条、木質面、アルミニウムやシリカ蒸着と組み合わせた多層構造体であってもよい。

[0064] 上記多層構造体の層構造としては、本発明の樹脂組成物から得られる層をF、疎水性熱可塑性樹脂からなる層をA、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性された疎水性熱可塑性樹脂からなる層をMAで表した場合、以下の層構成を例示できる。層構成は左側のものほど、外側（外部の環境にさらされる側）の層となることを表す。不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した疎水性熱可塑性樹脂からなる層MAは接着性樹脂層としても使用されるし、外層としても使用される。

2層 MA/F

3層 A/MA/F、MA/F/MA、F/MA/F、A/F/A

4層 A/MA/F/MA、MA/F/MA/F

5層 F/MA/A/MA/F、A/MA/F/MA/A

MA/F/MA/F/MA、A/MA/F/MA/F

A/F/A/MA/A

6層 A/MA/F/MA/A/MA

7層 A/MA/F/MA/F/MA/A

実施例

[0065] 以下、本発明を実施例と比較例とを挙げて具体的に説明するが、本発明は以下に示す実施例に限定されない。なお、測定、算出及び評価の方法はそれぞれ以下の方法に従った。

[0066] <使用した樹脂>

・EVOH（A）（株式会社クラレ製）

EVOH（A-1）：「エバール（登録商標）L171B」（EVOH、エ

チレン単位含有量 27 モル%、MFR (210℃、2160 g 荷重) 4.0 g/10 分、融点 191℃)

EVOH (A-2) : 「エバール (登録商標) F171B」 (EVOH、エチレン単位含有量 32 モル%、MFR (210℃、2160 g 荷重) 3.7 g/10 分、融点 183℃)

・ PA (B) (宇部興産株式会社製)

PA (B-1) : 「UBE NYLON SF1018A」 (ナイロン 6)

PA (B-2) : 「UBE NYLON 1024B」 (ナイロン 6)

PA (B-3) : 「UBE NYLON 1030B」 (ナイロン 6)

PA (B-4) : 「UBE NYLON 7024B」 (ナイロン 6, 12)

PA (B-5) : 「UBE NYLON 5023B」 (ナイロン 6, 66)

[0067] <評価方法>

(1) アルカリ土類金属及びアルカリ金属イオンの定量

各実施例及び比較例で得た樹脂組成物ペレット 0.5 g をアクタック社製のテフロン (登録商標) 製耐圧容器に添加し、和光純薬工業社製の精密分析用硝酸 5 mL を添加した。30 分放置後、ラプチャーディスク付きキャップリップにて容器に蓋をし、アクタック社製のマイクロウェーブ高速分解システム「スピードウェーブ MWS-2」にて 150℃10 分、次いで 180℃10 分の条件で分解処理を行った。乾燥 EVOH ペレットの分解が不十分な場合は、処理条件を適宜調節した。10 mL のイオン交換水で希釈し、すべての液を 50 mL のメスフラスコに移しとり、イオン交換水で定容し分解溶液を得た。

上記の分解溶液を、パーキンエルマージャパン社製の ICP 発光分光分析装置「Optima 4300 DV」を用いて、以下に示す各観測波長で定量分析することで、各アルカリ土類金属及びアルカリ金属イオンの量を定量した。

Mg : 285.213 nm

Ca : 317.933 nm

Na : 589.592 nm

K : 766.490 nm

[0068] (2) 酸素透過速度

各実施例及び比較例で得た厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の単層フィルムについて、MOC ON INC. 製の酸素透過率測定装置「OX-TRAN2/20型」（検出限界値 $0.01\text{ cc}\cdot 20\text{ }\mu\text{m}/(\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm})$ ）を用いて 20°C 、 $65\%\text{RH}$ の条件下で JIS K 7126（等圧法）に記載の方法に準じて測定した。以下の基準にて酸素バリア性を判定した。判定が A～B の場合、ガスバリア性は良好である。

判定：基準

A : 0.3 未満

B : 0.3 以上 0.5 未満

C : 0.5 以上

（単位は、 $\text{cc}\cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ ）

[0069] (3) 耐レトルト性

各実施例及び比較例で得た厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の単層フィルム、二軸延伸ナイロン6フィルム（ユニチカ社製の「エンブレム ONBC」、厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ ）及び無延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ社製の「トーセロCP」、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ ）をそれぞれ A4 サイズにカットし、該単層フィルムの両面にドライラミネート用接着剤を塗布し、外層がナイロン6フィルム、内層が無延伸ポリプロピレンフィルムとなるようドライラミネートを実施し、 80°C で3分間乾燥させて、3層からなる透明なラミネートフィルムを得た。上記ドライラミネート用接着剤としては三井化学株式会社の「タケラックA-520」を主剤、三井化学株式会社の「タケネートA-50」を硬化剤、希釈液として酢酸エチルを用いたものを使用した。該接着剤の塗布量は $4.0\text{ g}/\text{m}^2$ とし、ラミネート後、 40°C で3日間養生を実施した。

[0070] 上記得られたラミネートフィルムを用いて、 $12\text{ cm} \times 12\text{ cm}$ 内寸の四方をシールしたパウチを作製した。内容物は水とした。これをレトルト装置（株式会社日阪製作所の高温高圧調理殺菌試験機「RCS-40RTGN」）を使用して、 120°C で120分のレトルト処理を実施した。レトルト処理後、表面水を拭き 20°C 、 $65\% \text{RH}$ の恒温恒湿の部屋で1日放置してから耐レトルト性の評価として、以下の基準で外観特性を判定した。評価がA～Cまでは、耐レトルト性は良好である。

判定：基準

- A : 白化無し
- B : スジ状の白化が見られる
- C : やや白化している
- D : 白化している

[0071] (4) ロングラン性

実施例及び比較例で得た樹脂組成物を用いて、単軸押出装置（株式会社東洋精機製作所、D2020、 $D(\text{mm}) = 20$ 、 $L/D = 20$ 、圧縮比 $= 3.5$ 、スクリー：フルフライト）にて厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の単層フィルムを連続的に作製した。押出条件は以下のとおりである。

押出温度： 230°C

ダイス幅： 30 cm

引取りロール温度： 80°C

スクリー回転数： 40 rpm

引取りロール速度： 3.0 m/分

[0072] フィルム作製開始から後述する特定の時間後に作製された $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ のフィルムをサンプリングし、目視で $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上のブツの個数をカウントした。ブツの個数から以下の基準でロングラン性を判定した。

判定：基準

- A : $50\text{ 個}/100\text{ cm}^2$ 以下
- B : $50\text{ 個}/100\text{ cm}^2$ より多く、 $100\text{ 個}/100\text{ cm}^2$ 以下

C : 100個/100cm²より多く、150個/100cm²以下

D : 150個/100cm²より多く、200個/100cm²以下

E : 200個/100cm²より多い

[0073] (5) 色相

実施例及び比較例で作製される単層フィルムについて、12時間連続製膜を行い、製膜開始から12時間後に作製された単層フィルムを紙管に巻き取り、フィルム端面の着色度を肉眼で以下の基準で判定した。

判定：基準

A : 黄変なし

B : わずかに黄変

C : やや黄変

D : 黄変

[0074] (6) 膜厚安定性

実施例及び比較例で作製される単層フィルムについて、12時間連続製膜を行い、製膜開始から1時間後及び12時間後に作製された単層フィルムの厚みを測定し、下記式(1)を用いて膜厚の減少率を算出して、以下の基準で膜厚安定性を判定した。

$$\text{減少率} = \{ 1 - (\text{製膜開始12時間後に作製された単層フィルムの厚み} (\mu\text{m})) / (\text{製膜開始1時間後に作製された単層フィルムの厚み} (\mu\text{m})) \} \times 100\% \quad (1)$$

判定：基準

A : 減少率10%未満

B : 減少率10%以上20%未満

C : 減少率20%以上30%未満

D : 減少率30%以上

[0075] (7) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

樹脂組成物をエポキシ樹脂で包埋し、ウルトラミクロトームで横断方向の切片を作製した。得られた横断切片を5%リンタングステン酸水溶液に5分

間接触させ、乾燥した後、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡「JEM 2100」を用いて観測倍率5000倍で観察した。画像より観測されるPA(B)の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 未満である場合を微分散であると判定した。

[0076] (8) アルカリ土類金属塩(C)の分散性評価

前記(4)ロングラン性の評価と同様の条件で連続製膜を行い、製膜開始から1時間後に製膜されたフィルムを1m切り出し、長さ方向10cmごとに10個に区分けした。それぞれの区分けの中において目視で観察される最大の欠点について、横断方向にミクロトームにて切出し、欠点の断面が表出した切片を作製した。得られた横断切片の欠点部分について、株式会社日立製作所製のEDX(エネルギー分散型X線分析装置)付き走査型電子顕微鏡「S-3000N」を用いてアルカリ土類金属原子濃度を算出し、アルカリ土類金属原子濃度0.1at%以上となる欠点数を数えた。なお、目視で観察される欠点が無い区分けがあった場合、さらにフィルムを切り出して同様に区分けし、測定対象の欠点の数が10個になるまで繰り返すこととした。

判断：基準

A：0～1個

B：2個以上

[0077] [実施例1]

EVOH(A)としてEVOH(A-1)を90質量部及びPA(B)としてPA(B-1)を10質量部となるよう各々のペレットをドライブレンドした後に、株式会社日本製鋼所社製二軸押出機「TEX30 α 」(スクリー径30mm)に供給した。また、二軸押出機内でアルカリ土類金属塩(C)として酢酸マグネシウム水溶液を濃度1.5g/L、アルカリ金属塩(D)として酢酸ナトリウム水溶液を濃度7.5g/Lの水溶液としたものを液添ポンプで添加し、該添加よりも下流側に、スクリー構成として順ズラシニーディングディスク(Forward kneading disk)がL(スクリー長)/D(スクリー径)=3を有するスクリーを用い

て、熔融温度 $220\sim 230^{\circ}\text{C}$ 、押出速度 20 kg/h r の条件で熔融押出を行った。そして、押出したストランドを冷却槽で冷却固化した後に切断し、樹脂組成物ペレットを得た。

[0078] 得られた樹脂組成物ペレットを用い、単軸押出装置（株式会社東洋精機製作所、D2020、 $D(\text{mm})=20$ 、 $L/D=20$ 、圧縮比 $=3.5$ 、スクリー：フルフライト）にて $20\mu\text{m}$ の単層フィルムを作製した。押出条件は以下のとおりである。

押出温度： 230°C

ダイス幅： 30 cm

引取りロール温度： 80°C

スクリー回転数： 45 rpm

引取りロール速度： 3.4 m/分

[0079] 得られた樹脂組成物ペレット及び単層フィルムについて、上記（１）～（６）及び（８）に記載の方法に従って、アルカリ土類金属及びアルカリ金属イオンの定量、酸素透過度の測定、耐レトルト性、ロングラン性、色相、膜厚安定性及びアルカリ土類金属塩（Ｃ）の分散性の評価を行った。なお、（４）ロングラン性の評価の連続製膜時間は８時間とした。結果を表１に示す。

[0080] [実施例２～６、比較例１、２]

アルカリ土類金属塩（Ｃ）及びアルカリ金属塩（Ｄ）の含有量が表１に記載の通りとなるように水溶液の濃度を調整した以外は、実施例１と同様にし、樹脂組成物ペレット及び単層フィルムを作製し、評価を行った。結果を表１に示す。

[0081]

[表1]

	EVOH(A)		PA(B)		アルカリ土類金属塩(C)		アルカリ金属塩(D)		Dm/Gm	アルカリ土類金属濃度 0.1at%以上の欠点数	OTR		耐ヒット性	ロングラ ン性	色相	膜厚 安定性
	種類	含有量 質量部	種類	含有量 質量部	種類	含有量 ppm	種類	含有量 ppm			評価	(単位) *1				
実施例1	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	280	9.3	A	A	0.2	A	A	A	A
実施例2	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	160	5.3	A	A	0.2	A	A	B	B
実施例3	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	420	14.0	A	A	0.2	A	A	A	B
実施例4	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	70	2.3	A	A	0.2	A	A	A	A
実施例5	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	540	18.0	A	A	0.2	A	A	C	A
実施例6	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	50	1.7	A	A	0.2	A	A	C	A
比較例1	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	1000	33.3	A	A	0.2	A	A	B	D
比較例2	A-1	90	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	120	-	-	0.0	A	A	0.2	A	A	C	A

*1 cc・20μm/(m²・day・atm)

[0082] [実施例 7]

EVOH (A)、PA (B)、アルカリ土類金属塩 (C) 及びアルカリ金属塩 (D) の含有量を表 2 に記載した通りに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物ペレット及び単層フィルムを作製した。

[0083] 得られた樹脂組成物ペレット及び単層フィルムについて、上記 (1) ~ (6) 及び (8) に記載の方法に従って、アルカリ土類金属及びアルカリ金属イオンの定量、酸素透過度の測定、耐レトルト性、ロングラン性、色相、膜厚安定性及びアルカリ土類金属塩 (C) の分散性の評価を行った。なお、(4) ロングラン性の評価の連続製膜時間は 6 時間とした。結果を表 2 に示す。

[0084] [実施例 8 ~ 25、比較例 3 ~ 6、8、9]

EVOH (A)、PA (B)、アルカリ土類金属塩 (C) 及びアルカリ金属塩 (D) の種類及び含有量を表 2 に記載の通り変更した以外は、実施例 7 と同様にして、樹脂組成物ペレット及び単層フィルムを作製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0085] [比較例 7]

EVOH (A) として EVOH (A-1) を二軸押出機に供給し、二軸押出機内でアルカリ土類金属塩 (C) として酢酸マグネシウム水溶液をマグネシウム濃度が表 2 に記載した通りとなるように液添ポンプで添加した後、押出機の圧縮部で加熱熔融して、 170 kg/h r の条件で多層ダイの鞘層となるように供給した。続いて、PA (B) として PA (B-1) を単軸熔融押出機で 240°C に加熱熔融して、 30 kg/h r で多層ダイに芯層となるように供給した。当該多層ダイから、多層のストランドを吐出し、吐出したストランドを冷却槽で冷却固化した後に切断し、多層ペレットを製造した。得られたペレットは芯層に PA (B)、鞘層に EVOH (A) を有し、芯層と鞘層との質量比が $15/85$ である多層ペレットであった。

[0086] 得られた多層ペレットを用いて、実施例 1 と同様の条件で単層フィルムを作製した。得られた多層ペレット及び単層フィルムについて、実施例 7 と同

様の方法で評価を行った。結果を表2に示す。

[0087] [表2]

	EVOH(A)		PA(B)		アルカリ土類金属塩(C)			アルカリ金属塩(D)			Dm/Cm	アルカリ土類金属濃度 0.1at%以上の欠点数	OTR		ロングラ ン性	色相	膜厚 安定性
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量									
		質量部		ppm		ppm		ppm									
実施例7	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.2	A	A	A	
実施例8	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	250	5.6	A	A	0.2	A	A	A	
実施例9	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	600	13.3	A	A	0.2	A	B	B	
実施例10	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	100	2.2	A	A	0.2	A	B	A	
実施例11	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	900	20.0	A	A	0.2	A	B	B	
実施例12	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	80	1.8	A	A	0.2	A	B	A	
実施例13	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	75	酢酸ナトリウム	400	5.3	A	A	0.2	A	A	A	
実施例14	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	180	酢酸ナトリウム	400	2.2	A	A	0.2	A	B	C	
実施例15	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	30	酢酸ナトリウム	400	13.3	A	A	0.2	A	B	A	
実施例16	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	200	酢酸ナトリウム	400	2.0	A	A	0.2	A	B	C	
実施例17	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	22.5	酢酸ナトリウム	200	8.9	A	A	0.2	A	B	A	
実施例18	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	67.5	酢酸ナトリウム	600	8.9	A	A	0.2	A	B	A	
実施例19	A-2	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.3	A	A	A	
実施例20	A-1	85	B-2	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.2	A	A	A	
実施例21	A-1	85	B-3	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.2	A	A	A	
実施例22	A-1	85	B-4	Ny6.12	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.3	C	A	A	
実施例23	A-1	85	B-5	Ny6.66	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.2	A	A	A	
実施例24	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸カルシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.2	A	A	A	
実施例25	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.2	A	B	A	
比較例3	A-1	100	-	-	-	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.2	D	A	A	
比較例4	A-1	50	B-1	Ny6	50	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	400	8.9	A	A	0.6	A	E	A	
比較例5	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	酢酸ナトリウム	1000	22.2	A	A	0.2	A	B	D	
比較例6	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	45	-	-	0.0	A	A	0.2	A	E	B	
比較例7	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	100	-	-	0.0	A	A	0.2	B	E	A	
比較例8	A-1	85	B-1	Ny6	15	酢酸マグネシウム	250	酢酸ナトリウム	1600	6.4	A	A	0.2	A	B	D	
比較例9	A-1	85	B-1	Ny6	15	-	-	酢酸ナトリウム	300	-	A	-	0.2	A	E	B	
								酢酸ナトリウム								C	

*1 cc・20μm/(m²・day・atm)

[0088] [実施例 26]

EVOH (A)、PA (B)、アルカリ土類金属塩 (C) 及びアルカリ土類塩 (D) の含有量を表 3 に記載した通りに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物ペレット及び単層フィルムを作製した。

[0089] 得られた樹脂組成物ペレット及び単層フィルムについて、上記 (1) ~ (6) 及び (8) に記載の方法に従って、アルカリ土類金属及びアルカリ金属イオンの定量、酸素透過度の測定、耐レトルト性、ロングラン性、色相、膜厚安定性及びアルカリ土類金属塩 (C) の分散性の評価を行った。なお、(4) ロングラン性の評価の連続製膜時間は 4 時間とした。結果を表 3 に示す。

[0090] [実施例 27 ~ 31、比較例 10、11]

アルカリ土類金属塩 (C) 及びアルカリ金属塩 (D) の含有量が表 1 に記載の通りとなるように水溶液の濃度を調整した以外は、実施例 26 と同様にして樹脂組成物ペレット及び単層フィルムを作製し、評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0091] [比較例 12]

酢酸マグネシウムを液添ポンプにて添加する代わりに、EVOH (A-1) 80 質量部および PA (B-1) 20 質量部をドライブレンドする際に、酢酸マグネシウムの粉体を同時にドライブレンドして酢酸マグネシウムを添加した以外は、実施例 26 と同様の方法で樹脂組成物ペレット及び単層フィルムを作製し、評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0092]

[表3]

	EVOH(A)		PA(B)		アルカリ土類金属塩(C)		アルカリ金属塩(D)		Dm/Cm	アルカリ土類金属濃度 0.1at%以上の欠点数	OTR		耐レトル性	ロングラ ン性	色相	膜厚 安定性
	種類	含有量 質量部	種類	含有量 質量部	種類	含有量 ppm	種類	含有量 ppm			評価	(単位) *1				
実施例26	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	750	9.4	A	B	0.3	A	A	A	A
実施例27	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	430	5.4	A	B	0.3	A	A	B	B
実施例28	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	1300	16.3	A	B	0.3	A	B	A	B
実施例29	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	180	2.3	A	B	0.3	A	B	A	A
実施例30	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	1500	18.8	A	B	0.3	A	C	A	A
実施例31	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	120	1.5	A	B	0.3	A	C	A	A
比較例10	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	1800	22.5	A	B	0.3	A	C	D	D
比較例11	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	-	-	0.0	A	B	0.3	A	E	B	A
比較例12	A-1	80	B-1	Ny6	酢酸マグネシウム	80	酢酸ナトリウム	750	9.4	B	B	0.3	A	D	A	D

*1 cc・20μm/(m²・day・atm)

[0093] 実施例 1、7 及び 26 の単層フィルムについて、上記評価方法（7）に従い TEM 観察を行った結果、いずれも EVOH（A）中に PA（B）が微分散していることが確認された。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明の樹脂組成物は、包装材料、特にレトルト処理包装材料やボイル処理包装材料として好適に用いることができる。

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（A）、ポリアミド樹脂（B）、アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含み、エチレンービニルアルコール共重合体（A）とポリアミド樹脂（B）との質量比（A／B）が55／45～99／1であり、エチレンービニルアルコール共重合体（A）及びポリアミド樹脂（B）の合計量に対してアルカリ土類金属塩（C）を金属原子換算で10～200ppm含み、アルカリ土類金属塩（C）の金属原子換算の質量（Cm）に対するアルカリ金属塩（D）の金属原子換算の質量（Dm）の比（Dm／Cm）が1～20であり、下記要件1を満たす樹脂組成物。
- （要件1）
- 前記樹脂組成物からなる厚さ20μmのフィルムを、単軸押出機を用いて230℃で連続製膜をした場合に、製膜開始から一時間後に製膜されるフィルムにおいて目視で観察される10個の欠点中、アルカリ土類金属の濃度が0.1at％以上である欠点の個数が、2個未満である。
- [請求項2] アルカリ土類金属塩（C）を構成する金属がマグネシウムまたはカルシウムを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] アルカリ金属塩（D）を構成する金属がナトリウムまたはカリウムを含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] アルカリ土類金属塩（C）が炭素数6以下の脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] アルカリ金属塩（D）が炭素数6以下の脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] ポリアミド樹脂（B）がナイロン6を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] ペレット状である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成

物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む成形体。

[請求項9] フィルムである、請求項8に記載の成形体。

[請求項10] レトルト処理包装材料またはボイル処理包装材料である、請求項8または9に記載の成形体。

[請求項11] 請求項8～10のいずれか1項に記載の成形体の二次加工品。

[請求項12] アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含む水溶液にエチレンービニルアルコール共重合体（A）およびポリアミド樹脂（B）の少なくとも一方を浸漬させる工程と、エチレンービニルアルコール共重合体（A）およびポリアミド樹脂（B）を溶融混練する工程とを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] エチレンービニルアルコール共重合体（A）およびポリアミド樹脂（B）を含む溶融樹脂と、アルカリ土類金属塩（C）およびアルカリ金属塩（D）を含む水溶液とを混合する工程を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/036114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L29/04 (2006.01) i, C08K3/24 (2006.01) i, C08L77/00 (2006.01) i,
C08L77/02 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-29158 A (KURARAY CO., LTD.) 03 March 2016, claims, paragraphs [0073], [0077], [0078], [0083], examples & US 2017/0183426 A1 & EP 3168242 A1 (claims, paragraphs [0078]-[0088], [0129], examples) & TW 201615674 A & KR 10-2017-0029597 A & CN 106795232 A	1-13
Y	WO 2015/174396 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19 November 2015, claims, examples & US 2017/0267851 A1 (claims, examples) & EP 3144349 A1 & CN 106459548 A	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

"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
02 December 2019 (02.12.2019)

Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)

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/JP2019/036114

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 2003-63541 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 05 March 2003, claims, paragraph [0049] (Family: none)	1-13
A	JP 2001-200123 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 24 July 2001, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2002-146135 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 22 May 2002, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2002-321317 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 05 November 2002, entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2018/074473 A1 (KURARAY CO., LTD.) 26 April 2018, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2005-178324 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 07 July 2005, entire text & US 2007/0148481 A1 (whole document) & EP 1698458 A1 & CN 1898088 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L29/04(2006.01)i, C08K3/24(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L77/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-29158 A（株式会社クラレ）2016.03.03, 特許請求の範囲、 [0073][0077][0078][0083]、実施例 & US 2017/0183426 A1 & EP 3168242 A1 (Claims, [0078]-[0088][0129], Examples) & TW 201615674 A & KR 10-2017-0029597 A & CN 106795232 A	1-13
Y	WO 2015/174396 A1（株式会社クラレ）2015.11.19, 請求の範囲、実 施例 & US 2017/0267851 A1 (Claims, Examples) & EP 3144349 A1 & CN 106459548 A	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

02.12.2019

国際調査報告の発送日

17.12.2019

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

4 J

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 2003-63541 A (日本合成化学工業株式会社) 2003.03.05, 特許請求の範囲、[0049] (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2001-200123 A (日本合成化学工業株式会社) 2001.07.24, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2002-146135 A (日本合成化学工業株式会社) 2002.05.22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2002-321317 A (日本合成化学工業株式会社) 2002.11.05, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	WO 2018/074473 A1 (株式会社クラレ) 2018.04.26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2005-178324 A (日本合成化学工業株式会社) 2005.07.07, 全文 & US 2007/0148481 A1(whole document) & EP 1698458 A1 & CN 1898088 A	1 - 1 3