

(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
2015年11月19日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/174396 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063587
- (22) 国際出願日: 2015年5月12日(12.05.2015)
- (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 2014-098431 2014年5月12日(12.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 山越 聡(YAMAKOSHI, Satoshi); 〒1008115 東京都千代田区大手町1丁目1番3号株式会社クラレ内 Tokyo (JP). 川上 直樹(KAWAKAMI, Naoki); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ETHYLENE-VINYL ALCOHOL RESIN COMPOSITION PELLETS

(54) 発明の名称: エチレンービニルアルコール樹脂組成物ペレット

(57) Abstract: These resin composition pellets include prescribed amounts of an ethylene-vinyl alcohol resin (A), a polyamide (B), and a lower fatty acid magnesium salt (C). A polyamide resin (B) having an average dispersed particle diameter of no more than 1 μm as observed through an electron microscope is dispersed in the ethylene-vinyl alcohol resin (A). The lower fatty acid magnesium salt (C) is dispersed in both the ethylene-vinyl alcohol resin (A) and the polyamide resin (B). As a result, resin composition pellets having an excellent hue can be obtained. In addition, a film having excellent thermal stability during film production, excellent external appearance immediately after film production, and excellent external appearance after heat treatment can be obtained.

(57) 要約: 本発明の樹脂組成物ペレットは、エチレンービニルアルコール樹脂 (A) と、ポリアミド (B) と、低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) を特定量ずつ含み、エチレンービニルアルコール樹脂 (A) 中にポリアミド樹脂 (B) が電子顕微鏡で観察した平均分散粒径 1 μm 以下で分散しており、エチレンービニルアルコール樹脂 (A) 中およびポリアミド樹脂 (B) 中の双方に低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) が分散している。これにより、色相に優れた樹脂組成物ペレットを得られる。また、製膜時の熱安定性、製膜直後の外観、加熱処理後の外観に優れたフィルムが得られる。



WO 2015/174396 A1

明 細 書

発明の名称：エチレンービニルアルコール樹脂組成物ペレット

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンービニルアルコール樹脂と、ポリアミド樹脂と、低級脂肪酸マグネシウム塩とを含有する樹脂組成物ペレット、当該樹脂組成物ペレットから製造されるフィルムまたはシート、当該フィルムまたはシートから製造される成形品、および当該樹脂組成物ペレット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樹脂（以下、EVOHと略記することがある）は酸素、臭気、フレーバーなどに対して優れたガスバリア性を示す樹脂であり、食品等の包装材料などに好適に用いられている。かかる包装材料は、食品などの内容物を充填した後に、熱水または水蒸気で加熱処理（レトルト処理またはボイル処理）を行うことがしばしば行われる。しかし、EVOHには熱水または水蒸気で長時間加熱処理すると、樹脂の白化や、真空パックした内容物の形態保持能力の低下という問題がある。

[0003] このような問題を改善するために、EVOHとポリアミド樹脂（以下、PAと略記することがある）とを混合して製造した樹脂組成物ペレットを材料とする成形品（フィルム、シート等）が、加熱処理用包装材料として利用されている。ここで、当該ペレットは、多層構造体の中間層の材料として用いられることが多く、通常、ポリプロピレン樹脂などとの多層構造体として用いられる。

[0004] しかし、当該多層構造体においても、加熱処理後のEVOH層の吸水により、多層構造体の一部分または全面が白化するという問題がある。

[0005] この多層構造体全面の白化の問題を解決するために、特許文献1には、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂とポリアミド系樹脂と、水溶性あるいはアルコール可溶性の金属化合物とを含有させた組成物の層を備える多層フィルムが記載されている。当該フィルムは、フィルムの表面に水滴が長時間

付着した場合に起こるフィルム全面の白化（一般に、再白化と呼ばれる現象である）を防止できる。しかし、当該フィルムでは、加熱処理後に生じるフィルムの一部の白化（部分的な白濁や白化スジ）の発生は防止できなかった。また、EVOHとPAとを溶融成形すると、両者の熱劣化物であるゲルが生成し、ゲルが残留したペレットが形成され、当該ペレットを材料とする多層構造体にブツが生じるという問題がある。

[0006] 上述のブツ発生の問題を解決するために、特許文献2には、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂とポリアミド系樹脂と、周期律表第ⅠⅠ族の金属塩の少なくとも2種とを含有させた組成物の層を備える多層フィルムが記載されている。しかし、後述の比較例8でも示すように、当該樹脂組成物を用いたフィルムは加熱処理後の外観全般に劣るという問題があった。

[0007] 他にも、上述のブツ発生の問題を解決するために、特許文献3には、金属塩を含有させたエチレンービニルアルコール共重合体を主成分とする層と、ポリアミドを主成分とする層とからなる多層ペレットを材料とする層を備える多層フィルムが記載されている。しかし、当該フィルムは、フィルム製造時のペレットの溶融混練条件次第で、特許文献1に記載の発明と同様に、加熱処理後に部分的な白濁や白化スジが発生する。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平4－131237号公報

特許文献2：特開平7－97491号公報

特許文献3：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

[0009] 本発明は、EVOHとPAとを含む従来の樹脂組成物ペレットを用いて製造したフィルムまたはシートに対し、製膜時の熱安定性に優れ（ブツの発生が少ない）、加熱処理後の外観に優れる（特に白化スジや部分的な白濁の少

ない) フィルムまたはシートを得ることを主な課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、EVOHと、PAと、低級脂肪酸マグネシウム塩とを特定量ずつ配合し、かつ、低級脂肪酸マグネシウム塩をEVOH中とPA中との双方に十分に分散させることで、上記課題を解決できる樹脂組成物ペレットを得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0012] (1) エチレンービニルアルコール樹脂(A)、ポリアミド樹脂(B)および低級脂肪酸マグネシウム塩(C)を含有する樹脂組成物からなり；

- ・エチレンービニルアルコール樹脂(A)とポリアミド樹脂(B)の合計100質量部に対し、エチレンービニルアルコール樹脂(A)を55~99質量部、ポリアミド樹脂(B)を1~45質量部、低級脂肪酸マグネシウム塩(C)を金属原子換算で0.001~0.05質量部含み、

- ・エチレンービニルアルコール樹脂(A)中に、ポリアミド樹脂(B)が電子顕微鏡で観察した平均分散粒径1 μ m以下で分散しており、

- ・エチレンービニルアルコール樹脂(A)中およびポリアミド樹脂(B)中の双方に低級脂肪酸マグネシウム塩(C)が分散している；

樹脂組成物ペレット。

- (2) 低級脂肪酸マグネシウム塩(C)が酢酸マグネシウム塩である、上記(1)に記載の樹脂組成物ペレット。

- (3) ポリアミド樹脂(B)がナイロン6である、上記(1)または(2)に記載の樹脂組成物ペレット。

- (4) 上記(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物ペレットを熔融成形してなるフィルム。

- (5) 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、上記(4)に記載のフィルム。

- (6) 上記(4)または(5)に記載のフィルムを二次加工してなる成形

品。

(7) 低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) を含む水溶液にエチレンービニルアルコール樹脂 (A) を浸漬させる工程と、低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) を含む水溶液にポリアミド樹脂 (B) を浸漬させる工程と、前記浸漬を経たエチレンービニルアルコール樹脂 (A) およびポリアミド樹脂 (B) を溶融押出する工程とを含む、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の樹脂組成物ペレットの製造方法。

(8) エチレンービニルアルコール樹脂 (A) およびポリアミド樹脂 (B) の混合物を溶融押出する際に、低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) を含む水溶液を添加する工程を含む、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の樹脂組成物ペレットの製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明の樹脂組成物ペレットは色相に優れる。また、当該樹脂組成物ペレットを用いて製造したフィルムは、製膜時の熱安定性に優れ（ブツの発生が少ない）、製膜直後の外観に優れ（押出方向に生じるスジや厚みムラが少ない）、特に加熱処理後の外観に優れる（フィルムの一部分または全面の白化が少ない）。

発明を実施するための形態

[0014] <樹脂組成物ペレット>

本発明の樹脂組成物ペレットは、エチレンービニルアルコール樹脂 (A) (以下、EVOH (A) と略記することがある) と、ポリアミド樹脂 (B) (以下、PA (B) と略記することがある) と、低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) とを含み、EVOH (A) 中にPA (B) が分散しており、EVOH (A) 中およびPA (B) 中の双方に低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) が分散しており、電子顕微鏡で観察した時のPA (B) の平均分散粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0015] 本発明の樹脂組成物ペレットは、上記の条件を満たすことで、従来の樹脂組成物ペレットと比較して、加熱処理後の外観、特にフィルムの一部の白

化が少ない（部分的な白濁や白化スジの少ない）点に特徴がある。

[0016] EVOHと、PAと、金属塩とからなる従来の樹脂組成物ペレットを用いたフィルムまたはシート（以下、フィルム等と略記することがある）において、加熱処理後に白化スジや部分的な白濁が発生する原因はわかっていないが、本発明者らは以下のように推測している。すなわち、フィルム等を構成するEVOH部分が、加熱処理時に吸湿することで膨潤し、その後、加熱処理が終わった後のフィルム等は水が抜けていくのに伴い収縮するが、水分が抜け続ける一方で、フィルム等の収縮はある段階で停止する。その結果、フィルム等の中で、物理的な力が局所的にかかる部分が生じ、そこを起点として、フィルム等に点状または点同士がつながったひび状の空隙が生じる。ここで、当該空隙をもつフィルム等に対し外から入ってきた光は、当該フィルム等を構成するEVOH部分と空隙との界面で乱反射を起こし、加熱処理後のフィルム等においては、一部分の白化が観察される。

[0017] 一方、本発明の樹脂組成物ペレットを用いて製造されたフィルム等は、EVOHに比べて吸水の少ないPAがEVOH中で高度に分散している。そのため、従来の樹脂組成物ペレットを用いたフィルム等に比べ、EVOHがフィルム等においてPAを含まずに局所的に塊になっている部分が無く、加熱処理後のフィルム等が均一に収縮する。その結果、加熱処理後にフィルム等から水分が抜け続けても、フィルム等の内部に微小な空隙が生じるような収縮応力のかかる部分が生じず、得られたフィルム等においては、加熱処理後に一部分の白化が観察されない。

[0018] <エチレンービニルアルコール樹脂（A）>

本発明において、EVOH（A）は、エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得ることができる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的であるが、その他のビニルエステル、例えば、脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバル酸ビニルなど）であってもよい。

[0019] 本発明において、EVOH（A）におけるエチレン単位含量エチレン単位含量の下限としては、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、23モル%が特に好ましい。エチレン単位含量の上限としては、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、38モル%が特に好ましい。エチレン単位含量が5モル%未満では、フィルム等において高湿度下におけるガスバリア性や加熱処理後の外観が不十分なものとなる。エチレン単位含量が70モル%を超えると、湿度によらず、フィルム等においてガスバリア性が不十分なものとなる。

[0020] 本発明において、EVOH(A)のビニルエステル成分のケン化度は、85モル%以上が好ましく、90モル%がより好ましく、96モル%がさらに好ましく、98モル%が特に好ましい。ケン化度が85モル%未満では、成形品の高湿度下におけるガスバリア性が低下する。

[0021] また、EVOH(A)は本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸またはそのエステル、ビニルシラン系化合物、およびN-ビニルピロリドン等を共重合することもできる。

[0022] EVOH(A)の溶融粘度は、210℃、2160g荷重の条件下で、MFRの下限が0.5g/10分であることが好ましく、1.0g/10分であることがより好ましく、上限が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い。このような溶融粘度のEVOH(A)を用いることで、最終的に得られる樹脂組成物ペレットの溶融成形性をより高めることができる。EVOH(A)が上述の他の単量体を含む場合であっても、上記範囲のMFRであることが好ましい。

[0023] 本発明において、樹脂組成物ペレットに含まれるEVOH(A)の含有量は、EVOH(A)とPA(B)の合計100質量部に対し、55~99質量部であることが必要である。含有量の下限としては、60質量部が好ましく、70質量部がより好ましい。含有量の上限としては、95質量部が好ましく、90質量部がより好ましい。含有量が55質量部未満では、ペレットの色相が悪くなるとともに、フィルム等においてガスバリア性、製膜直後の外

観、加熱処理後の外観が不十分なものとなる。含有量が99質量部を超えると、ペレットの色相が悪くなるとともに、フィルム等において加熱処理後の外観が不十分なものとなる。

[0024] EVOH (A) には、エチレン単位含量、ケン化度、重合度等が異なる2種類以上のEVOHを混合して用いてもよい。

[0025] <ポリアミド樹脂 (B)>

本発明において、PA (B) の具体例としては、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など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なども挙げられる。

[0026] これらの中でも、加熱処理後の外観性向上の観点から、カプロアミドを主体とするポリアミド樹脂であることが好ましく、具体的には、ポリアミド樹脂の構成単位の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)との相溶性の観点からナイロン6が好ましい。

[0027] PA(B)の重合方法としては、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、またはこれらを組み合わせた方法を採用することができる。

[0028] 本発明において、樹脂組成物ペレットに含まれるPA(B)の含有量は、EVOH(A)とPA(B)の合計100質量部に対し、1~45質量部であることが必要である。含有量の下限としては、5質量部が好ましく、10質量部がより好ましい。含有量の上限としては40質量部が好ましく、30質量部がより好ましい。含有量が1質量部未満では、ペレットの色相が悪くなるとともに、フィルム等において加熱処理後の外観が不十分なものとなる。含有量が45質量部を超えると、フィルム等においてガスバリア性、製膜直後の外観、加熱処理後の外観が不十分なものとなる。

[0029] <低級脂肪酸マグネシウム塩(C)>

本発明において、低級脂肪酸マグネシウム塩(C)における低級脂肪酸とは、炭素数6以下の脂肪酸のことであり、例えばカプロン酸などの飽和脂肪酸が挙げられ、EVOH(A)との相溶性の観点から炭素数3以下の飽和脂肪酸が好ましい。低級脂肪酸マグネシウム塩(C)の中でも、取扱い時の臭気の観点から酢酸マグネシウム塩が好ましい。

[0030] ここで、低級脂肪酸マグネシウム塩(C)をEVOH(A)とPA(B)とを含む樹脂組成物に含有させることで、製膜時の熱安定性（ブツの発生抑制

)に驚くべき効果を奏することがわかった。EVOH(A)、PA(B)、および低級脂肪酸マグネシウム塩(C)の組み合わせが当該効果を奏する理由については明らかにするに至っていないが、EVOH(A)とPA(B)との間で架橋反応が進んだとしても、低級脂肪酸マグネシウム塩(C)がEVOH(A)の主鎖の切断を触媒することで、PA(B)を起点とするゲル状物は大きくなり、製膜時の熱安定性が向上すると、本発明者らは推測している。

[0031] 本発明で用いられる低級脂肪酸マグネシウム塩(C)以外のマグネシウム塩は本発明の効果を奏するには不十分である。例えば、高級脂肪酸マグネシウム塩を用いた場合には、EVOH(A)との馴染みが低級脂肪酸マグネシウム塩(C)に比べて悪く、製膜時の熱安定性向上の効果が不十分であった。また、水酸化マグネシウムや酸化マグネシウムを用いると、得られるペレットの色相や製膜時の熱安定性が悪化するため、本発明に用いるには不適切である。

[0032] 本発明において、樹脂組成物ペレットに含まれる低級脂肪酸マグネシウム塩(C)の含有量は、EVOH(A)とPA(B)の合計100質量部に対し、金属原子換算で0.001~0.05質量部であることが必要である。含有量の下限としては、0.002質量部が好ましく、0.006質量部がより好ましい。含有量の上限としては、0.04質量部が好ましく、0.03質量部がより好ましい。含有量が0.001質量部未満では、フィルム等において製膜時の熱安定性不十分なものとなる。含有量が0.05質量部を超えると、フィルム等の形状が悪くなる。

[0033] 本発明において、樹脂組成物ペレットの主な部分を構成するEVOH(A)中にPA(B)が分散していることが必要である。ここで、EVOH(A)中にPA(B)が分散しているとは、EVOH(A)がマトリックス相であり、PA(B)が分散相であることをさす。

[0034] 本発明において、EVOH(A)中に分散しているPA(B)の平均分散粒径は1 μ m以下であることが必要である。ここで、平均分散粒径とは、本

発明の樹脂組成物ペレットの任意の切断面について電子顕微鏡で観察を行ったとき、視野に入る100個のPA(B)粒子のサイズを平均して算出したものをさす。PA(B)粒子が楕円形等の円形以外の形状をしている場合には、長径の値を用いて算出する。

[0035] 本発明において、EVOH(A)中およびPA(B)中の双方に低級脂肪酸マグネシウム塩(C)が分散していることが必要である。ここで、EVOH(A)中およびPA(B)中の双方に低級脂肪酸マグネシウム塩(C)が分散しているとは、EVOH(A)中およびPA(B)中の双方に低級脂肪酸マグネシウム塩(C)が各々、空間分解能1nmの電子顕微鏡で樹脂組成物ペレットを観察した際に低級脂肪酸マグネシウム塩(C)の塊状物を確認できないレベルの分散状態で存在していることをさす。ここでの観察で塊状物が観察されるほどに凝集している場合は、本発明の効果を奏しない。

[0036] 本発明の樹脂組成物ペレットは、本発明の効果を損なわない範囲で、EVOH(A)およびPA(B)以外の樹脂を1種以上含有してもよい。そのような樹脂としては、例えば、ポリオレフィン等が挙げられる。

[0037] 本発明の樹脂組成物ペレットは、低級脂肪酸マグネシウム塩(C)以外の金属塩を1種以上含有してもよい。そのような金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩などの各種アルカリ金属塩；カルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩などのアルカリ土類金属塩；さらに3価以上の各種金属塩が挙げられる。このような金属塩を含有する樹脂組成物ペレットを溶融成形した際には、フィルム等を製造する際のロングラン性が改善される。

[0038] 本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、上記成分以外に可塑剤、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を適宜配合することができる。その配合量としては、具体的には、EVOH(A)とPA(B)の合計100質量部に対し、2質量部以下であることが好ましく、1質量部以下であることがより好ましい。2質量部を超えた場合、PA(B)が塊状

物になる虞がある。

[0039] 本発明の樹脂組成物ペレットの製造方法は特に限定されず、公知の装置および方法を応用すればよいが、上述の分散性を達成するために、以下の方法が推奨される。

[0040] まず、EVOH (A) のペレットと、PA (B) のペレットをそれぞれ製造する。その後、EVOH (A) ペレットとPA (B) ペレットのそれぞれについて、あらかじめ調整した低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) を含む水溶液に十分な時間、例えば1秒～1日浸漬または接触した後に取り出し、双方のペレットを単軸押出機や二軸押出機などで溶融押出し、ペレタイズすることで、本発明のペレットを得る方法が挙げられる。

[0041] また、EVOH (A) ペレットとPA (B) ペレットをドライブレンドした後、あらかじめ調整した低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) またはそれを含む水溶液と共に単軸押出機や二軸押出機などで溶融押出し、ペレタイズすることで、本発明のペレットを得る方法も挙げられる。

[0042] 本発明の樹脂組成物ペレットは、溶融成形により、例えば、フィルム、シート、容器、その他の包装材料（食品用、医薬品用等）などに成形できる。特に、フィルムまたはシートで加熱処理後に問題となる一部分の白化を防止できることから、レトルト処理包装材料またはボイル処理包装材料として用いるのに適している。また、ここで得られたフィルムまたはシートを二次加工した成形品としてもよい。

[0043] 本発明において、フィルムまたはシート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。

[0044] 当該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）、不飽和カルボン酸また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-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、エチレン-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、芳香族また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、ポリエチレン樹脂またはポリプロピレン樹脂がさらに好ましい。

[0045] 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。

[0046] 当該多層構造体の層構造としては、本発明の樹脂組成物ペレットから得られる層をF、疎水性熱可塑性樹脂からなる層をA、不飽和カルボン酸また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で表わした場合、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。不飽和カルボン酸また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。

[0047] 2層 MA/F

3層 A/MA/F、MA/F/MA、F/MA/F

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

6層 A/MA/F/MA/A/MA

7層 A/MA/F/MA/F/MA/A

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例と比較例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、実施例および比較例の製造方法と、測定、算出および評価の方法はそれぞれ以下の方法に従った。

[0049] <樹脂組成物ペレット中の脂肪酸金属塩量の測定>

各実施例または比較例の樹脂組成物ペレット10gを0.01規定の塩酸水

溶液 50 mL 中に投入し、95℃で6時間攪拌した。イオンクロマトグラフィーを用いて、攪拌後の水溶液からマグネシウムイオン、ナトリウムイオンまたは亜鉛イオンの量を定量分析し、樹脂組成物ペレット中の脂肪酸金属塩の量を算出した。脂肪酸金属塩の量は、EVOHおよびPAからなる樹脂組成物ペレット100質量部に対する金属換算量で得た。カラムには横河電機株式会社製のICS-C25を使用し、溶離液には5.0 mMの酒石酸と1.0 mMの2,6-ピリジンジカルボン酸とを含む水溶液を用い、検量線は塩化マグネシウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液または硝酸亜鉛溶液で作成した。

[0050] <PAの平均分散粒径の算出>

各実施例または比較例の樹脂組成物ペレット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3分間電子染色したものを乾燥した後、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡(TEM)「JEM2100F」を用いて観察倍率20,000倍で観察した。観察に際し、100個のPAの粒子について分散粒径を測定し、その平均値を平均分散粒径として算出した。なお、TEMでの観察にあたって、EVOHは写真の明コントラスト部分として、PAは暗コントラスト部分として観察された。脂肪酸金属塩の分散は、同社製のEDX付き走査型電子顕微鏡による、EVOH相およびPA相での金属原子の検出により確認した。

[0051] <ペレットの色相の評価>

各実施例または比較例の樹脂組成物ペレットを目視観察し、以下の基準で評価した。

[0052] A : 黄変なし

B : 若干の黄変あり

C : 明らかな黄変あり

[0053] <製膜時の熱安定性の評価>

各実施例または比較例の樹脂組成物ペレットを、直径20 mmのフルフライ

ト型スクリーと300mm幅のコートハンガーダイを有する単軸溶融押出機に供給し、230℃で溶融押出して、厚さ20 μ mのフィルムの8時間連続製膜を実施した。製膜の状況を8時間にわたって欠点検出機（視野サイズ：8cm \times 100cm）で経時的に観察した。そして、フィルム中に存在する未溶融ブツ数（径が約20 μ m以上）の個数を測定し、以下の基準で評価した。

[0054] A：100個未満

B：100個以上～200個未満

C：200個以上

[0055] <製膜直後の外観の評価>

各実施例または比較例の樹脂組成物ペレットを製膜し（製膜条件は、上述の「製膜時の熱安定性の評価」の項目での製造方法に従い、製膜開始1時間後に得られたフィルムを用いた）、得られたフィルムを15cm四方にカットしたものを目視観察し、以下の基準で評価した。

[0056] A：押出方向に生じるスジ、厚みムラ共になし

B：細かいスジあり

C：厚みムラまたは穴あきあり

[0057] <加熱処理後の外観の評価>

各実施例または比較例の樹脂組成物ペレットを製膜して得られたフィルム（厚さ20 μ m）に、ドライラミネート用接着剤（武田薬品工業株式会社製「タケネートA-385/A-50」。二液型、ウレタン系。）を塗布（固形分4g/m²）し、80℃で溶剤を蒸発させた後に、無延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ株式会社製「RXC-18」、厚さ60 μ m。以下、PPと略記することがある。）を貼り合わせて積層体を得た。さらに、前記積層体の樹脂組成物の面に、前記ドライラミネート用接着剤を塗布（固形分4g/m²）し、80℃で溶剤を蒸発させた後にPA6フィルム（ユニチカ株式会社製「エンブレムONBC」厚さ15 μ m。）を張り合わせた後に40℃で4日間エージングを行うことで、PP/接着剤/EVOH組成物/接着剤/P

A6の多層フィルムを得た。次に、得られた多層フィルムに対して、株式会社日阪製作所製の高温高圧調理殺菌試験機「RCS-40RTGN」を用い、121℃にて30分間の熱水処理をした。熱水処理後、当該多層フィルムを20℃・65%RHの室内で1日保存し、多層フィルムの外観を目視観察し、以下の基準で評価した。

[0058] A：フィルム的一部分または全面に白化がない

B：フィルム的一部分にわずかに白化があるが、フィルムの透明性は保たれている

C：フィルム的一部分または全面に白化があり、フィルムの透明性が損なわれている

[0059] [実施例1]

EVOHとして株式会社クラレ製「エパール」（エチレン単位含量48モル%、ケン化度99.9%）を90質量部、PAとして宇部興産株式会社製「SF1018A」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、二軸押出機に供給し、脂肪酸金属塩として酢酸マグネシウム水溶液を濃度0.5g/Lの水溶液としたものを液添ポンプで添加し、熔融押出した。熔融押出は、熔融温度220~230℃、押出速度200kg/hrの条件で行った。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製造し、上述の方法で評価した。評価結果を表1に示す。

[0060]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
EVOH (質量部)	90	90	90	90	90	90	90
PA (質量部)	10	10	10	10	10	10	10
脂肪酸金属塩 (質量部)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
脂肪酸金属塩の種類	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg
EVOHのエチレン単位含量 (モル%)	48	44	38	35	32	27	24
PAの平均分散粒径 (μm)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
金属原子の検出	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)
ペレットの色相	A	A	A	A	A	A	A
製膜時の熱安定性	A	A	A	A	A	A	A
製膜直後の外観	A	A	A	A	A	A	A
加熱処理後の外観	A	A	A	A	A	A	A

※「金属原子の検出」の欄において、(A)はEVOH(A)中での金属原子の検出があったことを、(B)はPA(B)中での金属原子の検出があったことを表す。

[0061] [実施例2～7]

EVOHのエチレン単位含量を変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットを製造し、上述の方法で評価した。各実施例と各評価結果を表

1に示す。なお、各EVOHとして株式会社クラレ製「エバール」を用いた。
。

[0062] [実施例8～17]

EVOHとして株式会社クラレ製「エバール」（エチレン単位含量32モル%又は27モル%、ケン化度99.9%）を用い、EVOH、PA、および脂肪酸金属塩の配合量をそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットを製造し、上述の方法で評価した。各実施例と各評価結果を表2に示す。

[0063]

[表2]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
EVOH (質量部)	70	60	90	90	80	80	80	85	85	85	90	90
PA (質量部)	30	40	10	10	20	20	20	15	15	15	10	10
脂肪酸金属塩 (質量部)	0.012	0.012	0.022	0.044	0.012	0.015	0.022	0.012	0.015	0.022	0.012	0.012
脂肪酸金属塩の種類	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg
EVOHのエチレン単位含量 (モル%)	32	32	32	32	32	32	32	27	27	27	32	32
PAの平均分散粒径 (μm)	0.09	0.1	0.05	0.05	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
金属原子の検出	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)
ペレットの色相	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
製膜時の熱安定性	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
製膜直後の外観	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
加熱処理後の外観	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A

※「金属原子の検出」の欄において、(A)はEVOH(A)中での金属原子の検出があったことを、(B)はPA(B)中での金属原子の検出があったことを表す。

[0064] [実施例18]

EVOHとして、含水率20質量%のEVOHのペレット (エチレン単位含

量32モル%、ケン化度99.9%)を用意し、あらかじめ調整した酢酸マグネシウム水溶液を濃度0.5g/Lの水溶液と1時間接触させた後に、当該EVOHのペレットを窒素雰囲気下で熱風乾燥させ、酢酸マグネシウム含有EVOHペレットを得た。同様にしてPAとして、宇部興産株式会社製「SF1018A」から酢酸マグネシウム含有PAペレットを得た。その後、酢酸マグネシウム含有EVOHペレットを90質量部、酢酸マグネシウム含有PAペレットを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、二軸押出機に供給し、溶融押出した。溶融押出は、溶融温度200~250℃、押出速度200kg/hrの条件で行った。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製造し、上述の方法で評価した。評価結果を表2に示す。

[0065] [実施例19]

溶融押出に単軸押出機を用いた以外は、実施例18と同様に樹脂組成物ペレットを製造した。溶融押出は、溶融温度220~230℃、押出速度100kg/hrの条件で行った。そして、得られた樹脂組成物ペレットを上述の方法で評価した。評価結果を表2に示す。

[0066] [比較例1~3]

EVOHとして株式会社クラレ製「エバール」(エチレン単位含量32モル%、ケン化度99.9%)を用い、EVOH、PA、および脂肪酸金属塩の含有量をそれぞれ変更した以外は実施例1と同様に樹脂組成物ペレットを製造し、上述の方法で評価した。各比較例と各評価結果を表3に示す。

[0067]

[表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
EVOH (質量部)	100	40	90	90	90	90	90	80
PA (質量部)	0	60	10	10	10	10	10	20
脂肪酸金属塩 (質量部)	0.012	0.012	0	0.05	0.012	0.012	0.012	0.024
脂肪酸金属塩の種類	酢酸Mg	酢酸Mg	—	水酸化ヒMg	酢酸Na	ステアリン酸Mg	酢酸Mg	酢酸Mg 酢酸Zn
EVOHのエチレン単位含量 (モル%)	32	32	32	32	32	32	32	28
PAの平均分散粒径 (μm)	—	10<	5	3	0.05	0.05	—	1.2
金属原子の検出	(A)	(A), (B)	—	(A), (B)	(A), (B)	(A), (B)	(A)	(A), (B)
ペレットの色相	B	B	C	B	C	B	A	B
製膜時の熱安定性	A	A	C	C	C	C	A	A
製膜直後の外観	A	C	C	C	A	A	A	A
加熱処理後の外観	C	C	C	B	B	B	C	C

※「金属原子の検出」の欄において、(A)はEVOH(A)中での金属原子の検出があったことを、(B)はPA(B)中での金属原子の検出があったことを表す。

[0068] [比較例 4、5]

EVOHとして株式会社クラレ製「エバール」（エチレン単位含量32モル%、ケン化度99.9%）を用い、酢酸マグネシウム水溶液（濃度0.5g/Lの水溶液）の代わりに水酸化マグネシウム水溶液（濃度0.3g/Lの水溶液）又は酢酸ナトリウム水溶液（濃度0.3g/Lの水溶液）を用いた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットを製造し、上述の方法で評価した。評価結果を表3に示す。

[0069] [比較例 6]

EVOHとして株式会社クラレ製「エバール」（エチレン単位含量32モル%、ケン化度99.9%）を用い、酢酸マグネシウム水溶液（濃度0.5g/Lの水溶液）の代わりにステアリン酸マグネシウム分散液（濃度0.3g/Lの水溶液）を用い、液添ポンプで添加した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットを製造し、上述の方法で評価した。評価結果を表3に示す。

[0070] [比較例 7]

EVOHとして株式会社クラレ製「エバール」（エチレン単位含量32モル%、ケン化度99.9%）を二軸押出機に供給し、脂肪酸金属塩として酢酸マグネシウムを濃度0.5g/Lの水溶液としたものを液添ポンプで添加し、溶融押出した。添加量は、EVOHの押出機供給量に対して2質量%となるように調整した。溶融押出は、溶融温度220~230℃、押出速度170kg/hrの条件で行い、多層ダイに鞘層となるように供給した。続いて、PAを溶融温度240℃、押出速度30kg/hrの条件で、単軸溶融押出機で溶融押出し、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EVOHを主成分とする樹脂組成物からなる鞘層と、PAからなる芯層との芯鞘構造を有するストランド（鞘層と芯層との質量比が90/10）を押出した。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て、樹脂組成物ペレットを得た。得られた樹脂組成物ペレットを用いて、上述のとおり製膜し、評価した。評価結果を表3に示す。

[0071] [比較例 8]

EVOHとして株式会社クラレ製「エバール」（エチレン単位含量28モル%、ケン化度99.8%）80質量部、PAとして（PA-6/12共重合体。カプロラクタム単位とラウリルラクタム単位の重量比が80/20で、融点が196℃、相対粘度が2.5）20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、脂肪酸金属塩として酢酸マグネシウム及び酢酸亜鉛を金属換算で各々120ppm添加し、単軸押出機（ダイ温度230℃）で溶融押出した。溶融押出は、溶融温度220～230℃、押出速度40kg/hrの条件で行った。そして、押出したストランドを乾燥して樹脂組成物ペレットを製造し、上述の方法で評価した。評価結果を表3に示す。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の樹脂組成物ペレットは色相に優れる。また、当該樹脂組成物ペレットを用いて製造したフィルムは、製膜時の熱安定性、製膜直後の外観、加熱処理後の外観に優れる。従って、食品や医薬の分野における加熱処理包装材料としての使用に適している。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンービニルアルコール樹脂（A）、ポリアミド樹脂（B）および低級脂肪酸マグネシウム塩（C）を含有する樹脂組成物からなり；
- ・エチレンービニルアルコール樹脂（A）とポリアミド樹脂（B）の合計100質量部に対し、エチレンービニルアルコール樹脂（A）を55～99質量部、ポリアミド樹脂（B）を1～45質量部、低級脂肪酸マグネシウム塩（C）を金属原子換算で0.001～0.05質量部含み、
 - ・エチレンービニルアルコール樹脂（A）中に、ポリアミド樹脂（B）が電子顕微鏡で観察した平均分散粒径 $1\mu\text{m}$ 以下で分散しており、
 - ・エチレンービニルアルコール樹脂（A）中およびポリアミド樹脂（B）中の双方に低級脂肪酸マグネシウム塩（C）が分散している；
- 樹脂組成物ペレット。
- [請求項2] 低級脂肪酸マグネシウム塩（C）が酢酸マグネシウム塩である、請求項1に記載の樹脂組成物ペレット。
- [請求項3] ポリアミド樹脂（B）がナイロン6である、請求項1または2に記載の樹脂組成物ペレット。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物ペレットを溶融成形してなるフィルム。
- [請求項5] 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4に記載のフィルム。
- [請求項6] 請求項4または5に記載のフィルムを二次加工してなる成形品。
- [請求項7] 低級脂肪酸マグネシウム塩（C）を含む水溶液にエチレンービニルアルコール樹脂（A）を浸漬させる工程と、
- 低級脂肪酸マグネシウム塩（C）を含む水溶液にポリアミド樹脂（B）を浸漬させる工程と、
- 前記浸漬工程を経たエチレンービニルアルコール樹脂（A）およびポリアミド樹脂（B）を溶融押出する工程とを含む、

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物ペレットの製造方法。

[請求項 8]

エチレンービニルアルコール樹脂 (A) およびポリアミド樹脂 (B) の混合物を溶融押出する際に、低級脂肪酸マグネシウム塩 (C) を含む水溶液を添加する工程を含む、

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物ペレットの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/063587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L29/04(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L29/04, C08J3/20, C08K5/098, C08L77/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-225535 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 October 1987 (03.10.1987), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 6-345919 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 8-259757 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 08 October 1996 (08.10.1996), entire text (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 July 2015 (06.07.15)	Date of mailing of the international search report 14 July 2015 (14.07.15)
--	---

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/JP2015/063587

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-63541 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 05 March 2003 (05.03.2003), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-63428 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2010-59418 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text & US 2011/0135950 A1 & WO 2010/016595 A1 & EP 2322578 A1 & CN 102216392 A	1-8

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, C08J3/20(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L29/04, C08J3/20, C08K5/098, C08L77/00		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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） JSTPlus/JST7580（JDreamIII）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-225535 A（株式会社クラレ）1987.10.03, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 6-345919 A（日本合成化学工業株式会社）1994.12.20, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 8-259757 A（日本合成化学工業株式会社）1996.10.08, 全文（ファミリーなし）	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.07.2015	国際調査報告の発送日 14.07.2015	
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） 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-63541 A (日本合成化学工業株式会社) 2003.03.05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-63428 A (株式会社クラレ) 2007.03.15, 全文 (ファミリー なし)	1-8
A	JP 2010-59418 A (日本合成化学工業株式会社) 2010.03.18, 全文 & US 2011/0135950 A1 & WO 2010/016595 A1 & EP 2322578 A1 & CN 102216392 A	1-8