

明 細 書

発明の名称：

加工助剤、熱可塑性樹脂組成物及びフィルム並びにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、加工助剤、熱可塑性樹脂組成物及びフィルム並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 溶融加工可能な熱可塑性樹脂の加工において、生産性の向上及び低コスト化を実現するためには速い速度で押出する必要がある。しかしながら、溶融加工可能な熱可塑性樹脂組成物には必ず臨界剪断速度があり、この速度を上回るとメルトフラクチャーと呼ばれる表面が粗くなる状態が発生し、良好な成形品が得られなくなる。

[0003] 熱可塑性樹脂の加工性を改善する手法として、例えば、特許文献1では、所定量のエチレンービニルアルコール共重合体を使用する手法が提案されている。しかしながら、その効果は十分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平1－215840号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、熱可塑性樹脂の加工性を改善できる加工助剤、並びに、これを用いた熱可塑性樹脂組成物及びフィルム、並びに、それらの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示(1)は、エチレンービニルアルコール共重合体を含み、水分含有量が0.3質量%以下である加工助剤である。

- [0007] 本開示（２）は、前記エチレンービニルアルコール共重合体は、１９０℃、荷重２．１６ｋｇｆにおけるメルトフローレートが４０ｇ／１０分以下である本開示（１）記載の加工助剤である。
- [0008] 本開示（３）は、前記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン含有量が５～５０モル％である本開示（１）又は（２）記載の加工助剤である。
- [0009] 本開示（４）は、前記エチレンービニルアルコール共重合体は、１９０℃、荷重２．１６ｋｇｆにおけるメルトフローレートが１．５ｇ／１０分以上５０ｇ／１０分以下であり、前記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン含有量が３２～４８モル％である本開示（１）～（３）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0010] 本開示（５）は、熱可塑性樹脂（Ａ）を更に含むマスターバッチである本開示（１）～（４）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0011] 本開示（６）は、前記熱可塑性樹脂（Ａ）は、ポリオレフィン樹脂である本開示（５）記載の加工助剤である。
- [0012] 本開示（７）は、前記ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンである本開示（６）記載の加工助剤である。
- [0013] 本開示（８）は、前記熱可塑性樹脂（Ａ）及び前記エチレンービニルアルコール共重合体の質量比（熱可塑性樹脂（Ａ）：エチレンービニルアルコール共重合体）が９９：１～４０：６０である本開示（５）～（７）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0014] 本開示（９）は、前記熱可塑性樹脂（Ａ）は、低密度ポリエチレン、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン及びチーグラ－・ナツタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレンからなる群より選択される少なくとも１種であり、前記熱可塑性樹脂（Ａ）及び前記エチレンービニルアルコール共重合体の質量比（熱可塑性樹脂（Ａ）：エチレンービニルアルコール共重合体）が９３：７～２５：７５である本開示（５）～（８）のいずれかに記載の加工助剤である。

- [0015] 本開示（１０）は、フッ素を実質的に含まない本開示（１）～（９）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0016] 本開示（１１）は、１９０℃、荷重２．１６ｋｇｆにおけるメルトフローレートが０．０１～１００ｇ／１０分である本開示（５）～（９）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0017] 本開示（１２）は、本開示（１）～（１１）のいずれかに記載の加工助剤と、熱可塑性樹脂（Ｂ）とを含む熱可塑性樹脂組成物である。
- [0018] 本開示（１３）は、前記熱可塑性樹脂（Ｂ）は、ポリオレフィン樹脂である本開示（１２）記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0019] 本開示（１４）は、前記ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンである本開示（１３）記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0020] 本開示（１５）は、前記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量が０．００１～２質量％である本開示（１２）～（１４）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0021] 本開示（１６）は、前記熱可塑性樹脂（Ｂ）は、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン及びチーグラ－・ナッタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレンからなる群より選択される少なくとも１種であり、前記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量が０．０４～０．２質量％である本開示（１２）～（１５）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0022] 本開示（１７）は、本開示（１２）～（１６）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を用いたフィルムである。
- [0023] 本開示（１８）は、混合工程及び吐出工程を含む本開示（１）～（１１）のいずれかに記載の加工助剤の製造方法である。
- [0024] 本開示（１９）は、混合工程及び吐出工程を含む本開示（１２）～（１６）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法である。
- [0025] 本開示（２０）は、成形工程を含む本開示（１７）記載のフィルムの製造方法である。

発明の効果

[0026] 本開示によれば、熱可塑性樹脂の加工性を改善できる。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本開示を具体的に説明する。

[0028] <加工助剤>

本開示の加工助剤は、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）を含み、水分含有量が0.3質量%以下である。

[0029] 後述の実施例で示されているように、熱可塑性樹脂の加工時にエチレンービニルアルコール共重合体を添加すると、未添加のものと比較して、メルトフラクチャーの状態が改善されるが、圧力安定性が低下する傾向があった。これに対し、本開示の加工助剤では、メルトフラクチャーを改善しながら、圧力安定性を良好な水準まで改善することができる。

[0030] 上記エチレンービニルアルコール共重合体のメルトフローレート（MFR）は、好ましくは0.001g/10分以上、より好ましくは0.1g/10分以上、更に好ましくは0.5g/10分以上、更により好ましくは1.5g/10分以上であり、また、好ましくは50g/10分以下、より好ましくは40g/10分以下、更に好ましくは20g/10分以下、更により好ましくは10g/10分以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、MFRは、ASTM D 1238に準拠して、190℃、荷重2.16kgfの条件で測定する。

[0031] 上記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上、更により好ましくは32モル%以上であり、また、好ましくは50モル%以下、より好ましくは48モル%以下、更に好ましくは40モル%以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、エチレン含有量は、核磁気共鳴（NMR）法により求める。

[0032] 上記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンービニルエステル共

重合体をケン化して得られるものが好ましく、中でも、エチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるものが特に好ましい。

[0033] 上記エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度は、好ましくは80～100モル%である。

[0034] エチレンと酢酸ビニルを共重合する際に、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も併用することもできる。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体は共重合成分としてビニルシラン系化合物0.0002～0.2モル%を含有することもできる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、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が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

[0035] エチレンと酢酸ビニルを共重合する際は、上述の脂肪酸ビニルエステルやビニルシラン化合物以外の単量体、例えば、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン等の α -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、あるいはモノ又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類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、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又はその塩；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、塩化ビニリデン等を少量共存させることも可能である。

[0036] 上記エチレン-ビニルアルコール共重合体において、エチレン及びビニルアルコール以外の単量体に基づく重合単位の含有量は、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、更に好ましくは1モル%以下である。下限は特に限定されず、0質量%であってもよい。

本明細書において、エチレン及びビニルアルコール以外の単量体に基づく重合単位の含有量は、核磁気共鳴（NMR）法により求める。

[0037] 本開示の加工助剤において、上記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上である。上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

本開示の加工助剤において、上記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量は、70質量%以上であってもよく、80質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよい。上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

[0038] 本開示の加工助剤は、融点80℃以下のポリオール、及び、ポリカプロラクトン、及び、シリコーン、及びポリアミドーポリエーテルブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも一種であるシナジストを含むことが好ましい。これにより、加工性の改善効果がより良好となる。また、加工性の改善効果に優れるという点から、シナジストとしては、上記ポリオールが好ましい。

[0039] 上記ポリオールの融点は、80℃以下であればよいが、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは68℃以下であり、また、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、更に好ましくは25℃以上である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

[0040] 上記ポリオールは、例えば、 $A[(OR^{11})_{x2}OR^{12}]_{y2}$ により表すことができ、式中、Aは、通常、1つ以上のエーテル結合を有するアルキレンであり、 $y2$ は、2又は3であり、 $(OR^{11})_{x2}$ は、オキシアルキレン基である OR^{11} を複数($\times 2$)有するポリ(オキシアルキレン)鎖であり、 R^{11} はそれぞれ、独立して $C_2 \sim C_5$ アルキレンであり、一部の実施形態では、 $C_2 \sim C_3$ アルキレンであり、 R^{12} は、水素、アルキル、アリール、アリールアルケニル、アルキルアリーレニル、 $-C(O)-$ アルキル、 $-C(O)-$ アリール、 $-C(O)-$ アリールアルケニル又は $-C(O)-$ アルキルアリーレニルであり、 $-C(O)-$ は、 OR^{12} のOに結合している。 $\times 2$ は、10～230、000である。

- [0041] 上記ポリオールは、 R^{11} が、 $-CH_2CH_2-$ であるポリ（オキシエチレン）のホモポリマー、又は、 R^{11} が、 $-C_3H_6-$ であるポリ（オキシプロピレン）のホモポリマー等とすることができる。
- [0042] 上記ポリオールは、ランダム分布しているオキシアルキレン基（例えば、コポリマーである $-OC_2H_4-$ 及び $-OC_3H_6-$ 単位）の鎖、又はオキシアルキレン基の繰り返しからなる交互ブロック（例えば、 $(-OC_2H_4-)_{a1}$ ブロック及び $(-OC_3H_6-)_{b1}$ ブロックを含むポリマーであり、 $a1 + b1$ は、10～230，000である）を有する鎖とすることもできる。
- [0043] 上記ポリオールの一部の実施形態では、Aは、エチレン、 $-CH_2-CH(-)-CH_2-$ （グリセロールに由来）、 $CH_3CH_2C(CH_2-)_3$ （1，1，1-トリメチロールプロパンに由来）、ポリ（オキシプロピレン）、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 又は $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ であり、 R^2 は、水素、メチル、ブチル、フェニル、ベンジル、アセチル、ベンゾイル又はステアリルである。
- [0044] 上記ポリオールは、ジカルボン酸、及びA $[(OR^{11})_{x2}OR^{12}]_{y2}$ によって表されるポリ（オキシアルキレン）ポリマーから調製されるポリエステルであり、A、 R^{11} 及び $x2$ は、上で定義されているとおりであり、 R^{12} は水素であり、 $y2$ は2である形態であってもよい。
- [0045] 上記ポリオールは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。加工性の改善効果に優れるという点から、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドが好ましく、ポリエチレングリコールが特に好ましい。
- [0046] 上記ポリエチレングリコールの数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは1，000以上、より好ましくは3，000以上、更に好ましくは5，000以上であり、また、好ましくは50，000以下、より好ましくは45，000以下、更に好ましくは40，000以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。
- 本明細書において、数平均分子量は、JIS K0070に準拠して測定される水酸基価より計算して求める。

[0047] 上記ポリエチレンオキシドの粘度平均分子量 (M_v) は、好ましくは 100, 000 以上、より好ましくは 120, 000 以上、更に好ましくは 140, 000 以上であり、また、好ましくは 10, 000, 000 以下、より好ましくは 1, 600, 000 以下、更に好ましくは 500, 000 以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、粘度平均分子量は、以下のように算出する。

オストワルド粘度計を用いて、純水中種々の高分子濃度 c (g/dl) の水溶液の比粘度 η_{sp} を 35℃ にて測定し、比粘度を高分子濃度で割って得られた還元粘度 (η_{sp}/c) と高分子濃度 c との関係に基づき高分子濃度 c を 0 に補外することによって $[\eta]$ を算出する。 $[\eta]$ を下記式に挿入し、粘度平均分子量 M を算出する。

$$\text{式: } [\eta] = 6.4 \times 10^{-5} M^{0.82}$$

[0048] 上記ポリカプロラク톤は、 ϵ -カプロラク톤のホモポリマーであってもよいし、変性ポリカプロラク톤であってもよい。上記変性ポリカプロラク톤としては、例えば、 ϵ -カプロラク톤を開環重合させる際に 1, 4-ブタンジオール等と共存させて変性したものや、重合体の末端をエーテルやエステル基等で変性したものが挙げられる。

[0049] 上記ポリカプロラク톤の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 2, 000 以上、より好ましくは 10, 000 以上、更に好ましくは 25, 000 以上であり、また、好ましくは 100, 000 以下、より好ましくは 95, 000 以下、更に好ましくは 90, 000 以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法によるポリスチレン換算により測定する。

[0050] 上記ポリカプロラク톤の融点は、好ましくは 80℃ 以下、より好ましくは 75℃ 以下、更に好ましくは 70℃ 以下、更により好ましくは 68℃ 以下であり、また、好ましくは 10℃ 以上、より好ましくは 20℃ 以上、更に好ましくは 45℃ 以上である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良

好となる。

[0051] 上記シリコーンは、原則として、シリコーンポリマーという用語で当業者に知られている全ての有機ケイ素化合物が可能である。シリコーンの適切な定義は、Winnacker/Kuchler: 「Chemische Technik」 [Chemical Technology]、R. Dittmeyer、W. Keim、G. Kreysa、A. Oberholz (編集)、5巻: 「Organische Zwischenverbindungen、Polymere」 [Organic Intermediates, Polymers]、章: 「Silicones」、Wiley-VCH、Weinheim、2005に見出される。

[0052] シリコーンは、置換もしくは非置換直鎖オリゴもしくはポリジオルガノシロキサン、分枝状シリコーンポリマー、シリコーン樹脂または架橋シリコーンポリマーであることができる。当然に、種々のシリコーンポリマーからなる混合物を使用することもできる。既に述べたように、シリコーン含有コポリマー、例えば、ポリエーテル官能性シリコーン、尿素もしくはウレタン単位を含むシリコーンまたは有機ポリマーとのシリコーンブロックコポリマーも使用することができる。より良好な相加性の目的のために非シリコーン成分、例えば、微粒子ケイ酸、チョーク、タルクおよびシート状ケイ酸塩のような充填剤を含有することもできる高分子量ポリジオルガノシロキサンの使用が特に好ましい。

[0053] 好ましくは、シリコーンポリマーは、式Aに相当し、 $[R^{13}_3SiO_{1/2}]_{a2}$
 $[SiR^{13}_2O_{2/2}]_{b2}$ $[R^{13}SiO_{3/2}]_{c2}$ $[SiO_{4/2}]_{d2}$ 、ここで R^{13}
 は水素、 $-OH$ または非置換もしくは置換C1からC18炭化水素残基であり、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ は、それぞれ0または整数を意味し、 $a2 + b2 + c2 + d2$ は、5から10000の整数である。

[0054] C1からC18炭化水素残基 R^{13} の例は、アルキル残基、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、2-ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、 te

ｒｔ－ペンチル残基、ヘキシル残基、例えば、ｎ－ヘキシル残基、ヘプチル残基、例えば、ｎ－ヘプチル残基、オクチル残基、例えば、ｎ－オクチル残基およびイソオクチル残基、例えば、2, 2, 4－トリメチルペンチル残基、ノニル残基、例えば、ｎ－ノニル残基、デシル残基、例えば、ｎ－デシル残基、シクロアルキル残基、例えば、シクロペンチル残基、シクロヘキシル残基、4－エチルシクロヘキシル残基およびシクロヘプチル残基、ノルボルニル残基およびメチルシクロヘキシル残基である。アルキル残基の中では、C 1 からC 6 残基、例えば、メチルおよびエチル残基、特にメチル残基が好ましい。

[0055] R^{13} の例はまた、不飽和C 1 からC 18炭化水素残基、例えば、アルケニル残基、例えば、ビニル残基、2－プロペン－2－イル残基、アリル残基、3－ブテン－1－イル残基、5－ヘキセン－1－イル残基、10－ウンデセン－1－イル残基、ならびにシクロアルケニル残基（2－シクロヘキセニル残基、3－シクロヘキセニル残基、シクロペンタジエニル残基、2－（シクロヘキサ－3－エン－1－イル）エチル残基）；アリール残基、例えば、フェニル残基、ビフェニリル残基およびナフチル残基；アルカリール残基、例えば、o－、m－およびp－トリル残基およびフェネチル残基（2－フェニルエチル残基、1－フェニルエチル残基）ならびにアラルキル残基、例えば、ベンジル残基である。好ましい不飽和C 1 からC 18炭化水素残基 R^{13} は、ビニル残基およびフェニル残基である。

[0056] 残基 R^{13} としての置換炭化水素残基の例は、ハロゲン化炭化水素、例えば、クロロメチル残基、3－クロロプロピル残基、3－ブロモプロピル残基、3, 3, 3－トリフルオロプロピル残基および5, 5, 5, 4, 4, 3, 3－ヘプタフルオロペンチル残基、ならびにクロロフェニル残基、ジクロロフェニル残基およびトリフルオロトリル残基である。

[0057] 残基 R^{13} は、好ましくは、Si－C結合を介して式Aで表されるシリコーンポリマーと結合するが、酸素原子－O－を介してシリコーンポリマーに結合することもできる。

- [0058] R^{13} は、好ましくは1から6個の炭素原子を有する。エチル残基、フェニル残基、ビニル残基およびメチル残基が特に好ましい。
- [0059] 好ましくは、 $a^2 + b^2 + c^2 + d^2$ は、少なくとも10、特に好ましくは少なくとも100、特には少なくとも1000および最大で15000、特に好ましくは最大で10000、特に最大で7000の数を意味する。
- [0060] 好ましくは、 $c^2 + d^2$ は $<0.1 \times (a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ 、特に $c^2 + d^2 < 0.05 \times (a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ を意味する。
- [0061] 好ましくは、全ての残基 R^{13} の少なくとも50%、特に好ましくは少なくとも70%、特には少なくとも80%がメチル残基を意味する。
- [0062] 原則として、式Aに対応する全てのシリコーンポリマーを使用することができる。しかし、開口角 2° 、直径50mmのプレートコーンシステム（コーンCP50-2）を使用し、測定温度は $25.00^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$ 、剪断速度は 1 sec^{-1} であるAnton Paarの「MCR 302」レオメーターを用いて、好ましくはDIN EN ISO 3219:1994およびDIN 53019に従って測定された $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超える動的粘度を有するシリコーンポリマーが好ましい。
- [0063] シリコーンのうち、非常に高い分子量を有するシリコーンポリマー、例えば、UHMWポリシロキサン（超高分子量；K. J. Ryanら、Journal of Vinyl & Additive Technology、2000年3月、第6巻、第1号、7から19頁に記載）を使用しても良い。
- [0064] UHMWポリシロキサンの重合度は、 >1000 から約 14000 までの範囲にあり、これは $74\text{ kg}/\text{mol}$ から $1000\text{ kg}/\text{mol}$ の間の数平均分子量に相当する。
- [0065] 典型的なUHMWポリシロキサンは、好ましくはDIN EN ISO 3219:1994およびDIN 53019に従って空中浮遊回転式レオメーターで測定された $10\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $50\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間、好ましくは $15\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $30\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間の動的粘度を有し、ここで、 0.5 m

mの測定ギャップを有するプレート-プレートシステム（直径25mm）が使用される。測定温度は、 $25.00^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ である。剪断速度勾配は、 0.1 s e c^{-1} である。粘度の記載は、独立して実行された3つの個別測定値の算術平均値を表す。

[0066] 安価で且つ効果的であることから、上記UHMWポリシロキサンのうち、動的粘度が $1\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $50\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間、好ましくは10から $40\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間、特に好ましくは15から $30\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間にある（好ましくは上記の方法で測定される）高分子量ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

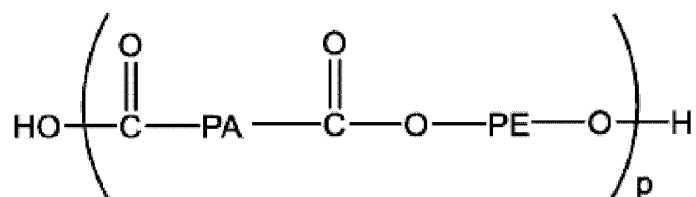
[0067] 上記UHMWポリシロキサンは、DuPont社製のMULTIBASE（登録商標）MB50-001、MULTIBASE（登録商標）MB50-002、旭化成ワッカーシリコン社製のGENIOPLAST（登録商標）PELLET S、GENIOPLAST（登録商標）PELLET PLUS、GENIOPLAST（登録商標）PE50S08、GENIOPLAST（登録商標）PP50S12およびそれらの混合物等の市販のUHMWポリシロキサンが挙げられ、MB50-002及びGENIOPLAST（登録商標）PELLET Sが好ましい。

[0068] シリコンポリマーは、ペレット／顆粒またはマスターバッチをすぐに使用できるように商業的に入手可能であり、例えば、これらのさらなる加工の前に熱可塑性プラスチック顆粒に混合することができる。

[0069] 上記ポリアミド-ポリエーテルブロック共重合体は、ポリマー骨格中にポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを有する共重合体である。本開示では、ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを有するこのようなブロック共重合体は、「ポリアミド／ポリエーテルブロック共重合体」とも呼ぶことができる。また、「PEBA共重合体」、「PEBA」と略することができる。

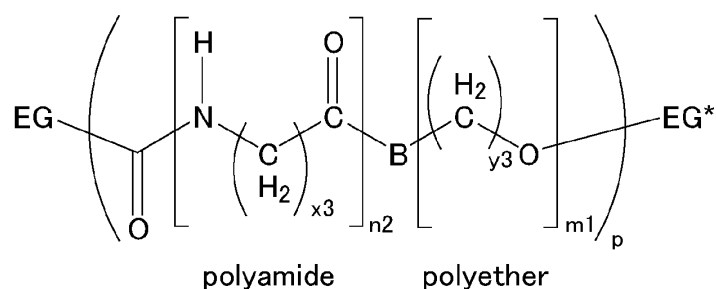
本開示のいくつかの実施形態において、PEBA共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

[化1]



[0070] ここで、PAはポリアミドブロック、PEはポリエーテルブロック、pはPEBA共重合体の長さを示し、ポリアミドおよびポリエーテルブロックの総数を示す。本開示のいくつかの実施形態において、PEBA共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

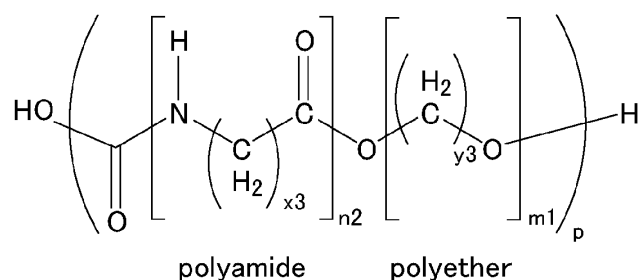
[化2]



[0071] ここで、EGは第1の特定されていない末端基、Bは特定されていない架橋基、EG*は第2の特定されていない末端基であり、EG、BおよびEG*はPEBA共重合体を製造するために用いられる合成法によって決定される。ここで、n2はポリアミドブロックの長さを示し、x3はポリアミドブロック内のアミド成分の長さを示し、m1はポリ（エーテル）ブロックの長さを示し、y3はポリ（エーテル）ブロック内のエーテル成分の長さを示し、pはPEBA共重合体の長さを示し、ポリアミドおよびポリエーテルブロックの総数を示す。

本開示のいくつかの実施形態において、PEBA共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

[化3]



[0072] ここで、 $n2$ はポリアミドブロックの長さを示し、 $x3$ はポリアミドブロック内のアミド成分の長さを示し、 $m1$ はポリ（エーテル）ブロックの長さを示し、 $y3$ はポリ（エーテル）ブロック内のエーテル成分の長さを示し、 p はPEBA共重合体の長さを示し、ポリアミドおよびポリエーテルブロックの総数を示す。

[0073] 上記PEBA共重合体におけるポリアミドブロックは、ポリアミドー12（PA-12）、ポリアミドー11（PA-11）、ポリアミドー6（PA-6）、またはポリアミドー66（PA-66）に由来する。

[0074] PEBA共重合体の重量平均分子量（例えば、 M_w および M_n ）は、例えば、当技術分野で公知の技術を用いた狭い分子量ポリマー標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィー（すなわち、サイズ排除クロマトグラフィー）によって測定することができる。

[0075] 実施形態では、PEBA共重合体におけるポリアミドブロックの数平均分子量 M_n は、約100から約15,000 g/mol、または約300から約15,000 g/mol、または約600から約10,000 g/mol、または約600から約5,000 g/molである。

上記PEBA共重合体におけるポリエーテルブロックの数平均分子量 M_n は、約100から約15,000 g/mol、約100から約10,000 g/mol、約100から約6,000 g/mol、約100から約3,000 g/mol、約200から約6,000 g/mol、約200から約3,000 g/mol、約250から約2,000 g/mol、約750から約3,500 g/mol、または約1,000から約3,000 g/molで

ある。

[0076] 上記PEBA共重合体の数平均分子量 M_n は、この範囲内のサブレンジ及びこの範囲内の任意の数を含めて、10,000から500,000g/molである。例えば、本開示の実施形態では、PEBA共重合体の数平均分子量 M_n は、10,000から400,000g/mol、または10,000から300,000g/mol、10,000から250,000g/mol、または15,000から300,000g/mol、または20,000から300,000g/mol、または15,000から200,000g/mol、または20,000から200,000g/mol、または30,000から250,000g/mol、または約25,000から約75,000g/mol、または約50,000から約75,000g/mol、または約100,000から約150,000g/molである。

上記PEBA共重合体の数平均分子量 M_n は、少なくとも10,000g/mol、少なくとも20,000g/mol、少なくとも25,000g/mol、25,000g/molを超える、少なくとも30,000g/mol、30,000g/molを超える、少なくとも35,000g/mol、35,000g/molを超える、少なくとも50,000g/mol、または50,000g/molを超える。

[0077] 実施態様において、PEBA共重合体の重量平均分子量 M_w は、この範囲内のサブレンジ及びこの範囲内の任意の数を含めて、25,000から500,000g/molである。例えば、本開示の実施形態では、PEBA共重合体の重量平均分子量 M_w は、約100,000から約250,000g/mol、又は約100,000から約150,000g/mol、又は約125,000から約150,000g/molである。

上記PEBA共重合体内のポリアミドおよびポリエーテルのブロックは、ランダムに分配され得る。

[0078] 上記PEBA共重合体は、ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを含み、ポリアミドブロックは、共重合体の少なくとも50質量%を占めてい

てもよい。上記PEBA共重合体は、ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを含み、ポリエーテルブロックは、共重合体の少なくとも50質量%を占めていてもよい。さらに、PEBA共重合体は、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含み、ポリエーテルブロックに対するポリアミドブロックのモル比は、1:3~3:1、または1:2~2:1、または3:2~1:3、または2:3~3:1、または約1:1の範囲であってもよい。

[0079] 上記ポリアミドおよびポリエーテルブロック前駆体の反応によって、ポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを有するPEBA共重合体を調製することができる。例えば、ラクタム、ポリエーテルジオール、および鎖制限二酸を少量の水の存在下で一緒に反応させて、長さが可変で、ブロック共重合体鎖内に統計的にランダムな分布を有するポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを有するPEBA共重合体を得ることができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリ（オキシエチレン）、ポリ（オキシプロピレン）、またはポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールから誘導され、それぞれが自然状態で、カルボン酸鎖末端を含むポリアミドブロックと共縮合されてもよい。重縮合反応中には鎖制限剤も存在して、ブロック共重合体内にランダムに分布するポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを含むPEBA共重合体を与えることができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリ（オキシエチレン）、ポリ（オキシプロピレン）、またはポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールから誘導され、これらは、最初にアミノ化によってポリエーテルジアミンに変換され、次に、カルボン酸鎖末端を含むポリアミドブロックと共縮合される。重縮合反応中には鎖制限剤も存在して、ブロック共重合体内にランダムに分布するポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを含むPEBA共重合体を与えることができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリエチレングリコール（PEG）としても知られるポリ（オキシエチレン）から誘導することができる。

上記ポリエーテルブロックはポリプロピレングリコール（PPG）としても知られるポリ（オキシプロピレン）に由来することができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリテトラメチレンオキシド（PTMO）またはポリテトラヒドロフラン（PTHF）としても知られるポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（PTMG）から誘導され得る。

- [0080] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12（PA-12）、ポリアミドー11（PA-11）、ポリアミドー6（PA-6）、またはそれらの混合物から選択されるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリテトラヒドロフラン（PTHF）、またはそれらの混合物から選択されるポリエーテルブロックを含む。
- [0081] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12（PA-12）、ポリアミドー11（PA-11）、ポリアミドー6（PA-6）、またはそれらの混合物から選択されるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（PEG）であるポリエーテルブロックを含む。本開示の一実施形態において、PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12（PA-12）であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（PEG）であるポリエーテルブロックを含む。
- [0082] 上記PEBA共重合体は、10から20のポリアミドブロックおよび10から20のポリエーテルブロックを含む。
- [0083] 上記PEBA共重合体は、1種類のポリアミドブロックと1種類のポリエーテルブロックのみを含む。
- [0084] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12（PA-12）であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（PEG）であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約30質量%～70質量%を占め、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約70質量%～30質量%を占める。
- [0085] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12（PA-12）であるポリ

アミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミド-12 ブロックは共重合体の約 40 質量%~60 質量%を占め、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約 60 質量%~40 質量%を占める。

[0086] 上記 PEB A 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックと i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックとを含み、ここで、ポリアミド-12 ブロックは共重合体の約 45 質量%を表し、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約 55 質量%を表す。

[0087] 上記 PEB A 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) である 10 から 20 のポリアミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) である 10 から 20 のポリエーテルブロックを含む。

[0088] 上記 PEB A 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、数平均分子量 M_n が約 25,000 から約 75,000 g/mol である。

[0089] 上記 PEB A 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、数平均分子量 M_n が約 50,000 から約 75,000 g/mol である。上記 PEB A 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックと i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックとを含み、数平均分子量 M_n が約 66,100 g/mol である。

[0090] 上記 PEB A 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、重量平均分子量 M_w が約 100,000 ~ 約 150,000 g/mol である。

[0091] 上記 PEB A 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリ

アミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、重量平均分子量 M_w が約 125,000 ~ 約 150,000 g/mol である。

[0092] 上記 PEB 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックと i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックとを含み、重量平均分子量 M_w が約 134,000 g/mol である。

[0093] 本開示の一実施形態において、PEB 共重合体は、i) ポリアミド-6 (PA-6) であるポリアミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含む。

上記 PEB 共重合体は、i) ポリアミド-6 (PA-6) であるポリアミドブロックと i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックとを含み、ここで、ポリアミド-6 ブロックは共重合体の約 30 質量%から 60 質量%を表し、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約 70 質量%から 40 質量%を表す。

[0094] 上記 PEB 共重合体は、i) ポリアミド-6 (PA-6) であるポリアミドブロックと i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックとを含み、ここで、ポリアミド-6 ブロックは共重合体の約 50 質量%から 35 質量%を表し、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約 50 質量%から 65 質量%を表す。

[0095] 上記 PEB 共重合体は、i) ポリアミド-6 (PA-6) である 10 から 20 のポリアミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) である 10 から 20 のポリエーテルブロックを含む。

[0096] 上記 PEB 共重合体は、i) ポリアミド-11 (PA-11) であるポリアミドブロック、および i i) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含む。本開示の一実施形態において、PEB 共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、および i i) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロッ

クを含む。

[0097] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約75質量%から10質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約25質量%から90質量%を表す。

[0098] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約80質量%から60質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約20質量%から40質量%を表す。

[0099] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約40質量%から60質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約60質量%から40質量%を表す。

[0100] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約30質量%から10質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約70質量%から90質量%を表す。

上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12 (PA-12) である10から20のポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) である10から20のポリエーテルブロックを含む。

[0101] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー12 (PA-12) であるポリアミドブロックとii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックとを含み、数平均分子量Mnが約25,000から約75,000 g/molである。

上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリ
アミドブロックとii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエ
ーテルブロックとを含み、数平均分子量Mnが約40,000から約60,
000 g/molである。本開示の実施形態において、PEBA共重合体は
、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックとii)
ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックとを含み
、数平均分子量Mnが約50,000 g/molである。

[0102] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-6 (PA-6) であるポリアミ
ドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリ
エーテルブロックを含む。

上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-11 (PA-11) であるポリ
アミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) である
ポリエーテルブロックを含む。

上記PEBA共重合体は市販のエラストマーであり、PEBAX (登録商標
) という商品名で販売されている。

[0103] 上記PEBA共重合体は、以下からなる群から選択される市販のエラストマ
ーである：PEBAX 2533 SA 01、PEBAX 2533 S
A 01 MED、PEBAX 2533 SD 02、PEBAX 35
33 SA 01、PEBAX 3533 SA 01 MED、PEBA
X 3533 SP01、PEBAX 4011、PEBAX 4033
SA 01、PEBAX 4033 SA 01 MED、PEBAX 4
033 SP01、PEBAX 4533 SA 01、PEBAX 45
33 SA 01 MED、PEBAX 4533 SP01、PEBAX
5513 SA 01、PEBAX 5513 SP01、PEBAX
5533 SA 01、PEBAX 5533 SA 01 MED、PE
BAX 5533 SN 70 BLACK、PEBAX 5533 SP
01、PEBAX SA 01、PEBAX 6333 SA 01 ME
D、PEBAX SP01、PEBAX 6333 SP01、PEBAX

6333 SA 01、PEBAX、PEBAX 3533 SA 01
、 PEBAX 3533 SA 01 MED、 PEBAX 3533
SP01、 PEBAX 4011 SA 01、 PEBAX 403
3 SA 01 MED、 PEBAX 4033 SP01、 PEBA
X 4033 SA 01 MED、 PEBAX Clear 2533
、 PEBAX ES 2533 UV、 PEBAX MH 2533、
PEBAX MH2030、 PEBAX MV 5513 SA 01
、 PEBAX MV 5513 SA 01 MED、 PEBAX M
V 5533 SP01、 PEBAX MV 5533、 PEBAX
MV 5533 SP01、 PEBAX RNEW（登録商標） 30R
51 SA 01、 PEBAX RNEW 35R53 SP01、 P
EBAX RNEW 70R53 SP01、 PEBAX RNEW 5
5R53 SP01、 PEBAX RNEW 63R53 SP01、
PEBAX RNEW 70R53 SP01、 PEBAX RNEW
70R53 SP01、 PEBAX、PEBAX RNEW 72R53
SP01、PEBAX RNEW 80R53 SP 02およびこれら
の混合物があげられる。

上記PEBA共重合体は市販のエラストマーであり、商標名VESTAMID（登録商標）またはVESTAMID Eとして販売される。

[0104] 上記PEBA共重合体は、VESTAMID D、VESTAMID DX、VESTAMID E、VESTAMID EX、VESTAMID Care、VESTAMID Care ML、VESTAMID Care ME、VESTAMID Care ME-B、VESTAMID L、VESTAMID LX、VESTAMID NRG、VESTAMID Terra、VESTAMID X、およびそれらの混合物からなる群から選択される市販のエラストマーである。なかでも、Pebax MV1072が好ましい。

[0105] 上記PEBA共重合体は、半固体または粘性液体の形態で、または粉末、ペ

レットまたは顆粒として使用することができる。

- [0106] 本開示の加工助剤において、上記シナジストの含有量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

本開示の加工助剤において、上記シナジストの含有量は、好ましくは0.1質量%以上であってもよく、0.5質量%以上であってもよく、1質量%以上であってもよく、また、40質量%以下であってもよく、30質量%以下であってもよく、20質量%以下であってもよい。

- [0107] 本開示の加工助剤において、上記エチレンービニルアルコール共重合体及び上記シナジストの質量比（上記エチレンービニルアルコール共重合体：シナジスト）は、99.9：0.1～10：90であることが好ましい。上記質量比は、99.5：0.5～70：30であることがより好ましく、99：1～85：15であることが更に好ましく、98：2～92：8が特に好ましい。

- [0108] 本開示の加工助剤において、上記エチレンービニルアルコール共重合体及び上記シナジストの合計含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは85質量%以上、特に好ましくは90質量%である。

本開示の加工助剤において、上記エチレンービニルアルコール共重合体及び上記シナジストの合計含有量は、80質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよく、95質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

- [0109] 本開示の加工助剤は、上記エチレンービニルアルコール共重合体及び上記シナジスト以外の成分を含んでいてもよい。

- [0110] 本開示の加工助剤は、フッ素を実質的に含まないことが好ましい。「フッ素を実質的に含まない」とは、上記加工助剤におけるフッ素の含有量が10 ppm以下（好ましくは1 ppm以下、より好ましくは0.1 ppm以下）で

あることを意味する。本開示の加工助剤は、フッ素を含まないこと（フッ素の含有量が0質量%であること）がより好ましい。

[0111] 本開示の加工助剤は、熱可塑性樹脂（A）を更に含むマスターバッチであってもよい。

[0112] 上記熱可塑性樹脂（A）としては、例えば、ポリオレフィンポリマー（ポリエチレン（PE）・ポリプロピレン（PP）・エチレン・プロピレン共重合体）、ポリスチレン（PS）、AS（アクリロニトリルスチレン）樹脂（AS）、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂（ABS）、メタクリル樹脂（PMMA）、ポリメチルペンテン（PMP）、ブタジエン樹脂（BDR）、ポリブテンー1（PB-1）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリルスチレン（MS）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル（PVC）等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。加工性の改善効果がより良好となるという点から、ポリオレフィンポリマー（ポリオレフィン樹脂）が好ましい。

[0113] ポリオレフィンポリマーのうち、例えば、ホモポリマー（例えば、C₂～C₁₀ α -オレフィン、好ましくはC₂～C₆ α -オレフィンのホモポリマー）が挙げられる。ホモポリマーの具体例としては、ホモポリエチレンおよびポリプロピレン（hPP）が挙げられる。例えば、ホモポリエチレンを例にとると、このようなポリマーは、例えば、高圧プロセスにおけるフリーラジカル重合によって製造することができ、典型的には、高度に分岐したエチレンホモポリマー、しばしばLDPE（低密度ポリエチレン）として知られ、密度が0.945 g/cm³未満、しばしば0.935 g/cm³以下、例えば、0.900、0.905、または0.910 g/cm³から0.920、0.925、0.927、0.930、0.935、または0.945 g/cm³の範囲内である。本明細書に別段の記載がない限り、すべてのポリマー密度値はASTM D1505に従って決定される。サンプルをASTM

D 4 7 0 3 - 1 0 a、手順Cの下で成形し、テスト前にASTM D 6 1 8 - 0 8 ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ および相対湿度 $50 \pm 10\%$) の下で40時間静置する。

[0114] 別の例では、エチレンモノマーは、公知のガス、スラリー、および／または溶液相重合、例えば、クロム系触媒のような触媒、またはチーグラール・ナッタおよび／またはメタロセン触媒のような単一サイト触媒を使用して重合することができるが、これらはいずれも重合技術においてよく知られており、本明細書ではこれ以上議論しない。より高度に直線状のエチレンホモポリマーが製造される場合（例えば、上記の触媒のいずれかとの気相またはスラリー相重合の使用）、それはHDPE（高密度ポリエチレン）と呼ばれ、典型的には、 0.945 から 0.970 g/cm^3 の範囲内のように、 0.945 g/cm^3 以上の密度を有する。

[0115] さらにポリマーの例としては、2以上のC₂～C₄₀ α -オレフィンの共重合体、例えばC₂～C₂₀ α -オレフィン、例えばエチレン- α -オレフィン共重合体、またはプロピレン- α -オレフィン共重合体（例えば、プロピレン-エチレン共重合体またはプロピレン-エチレン-ジエン三元重合体（EPDMまたはPEDMとして知られることもある））が挙げられる。本明細書で意図される特定の例としては、エチレンの共重合体およびC₄～C₁₂ α -オレフィンモノマー（1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、またはそれらの2つ以上の混合物が種々の実施形態において好ましい）のような1以上のC₃～C₂₀ α -オレフィンモノマーが挙げられる。エチレン共重合体（例えば、エチレンと1以上のC₃～C₂₀ α -オレフィンとの共重合体）は、少なくとも90、94、95、または96 wt %（例えば、80、85、90、80、85、93、93、95、96、または97 wt %の低い値から94、95、95.5、91、92、97、94、97.5、または98 wt %の高い値までの範囲で、少なくとも96 wt %、または96.5 wt %の量のエチレン由来単位を含むことができ、エチレン由来単位およびモノマー由来単位の総量に基づいて、上記のいずれかの低い値か

ら上記のいずれかの高い値までの範囲を含むことができる。例えば、エチレン共重合体は、エチレン由来単位及びモノマー由来単位の総量に基づいて、94又は95質量%～97又は98質量%のエチレン由来単位を含むことができる。共重合体のバランス（エチレン由来単位とモノマー由来単位に基づく）は、モノマー由来単位からなる。例えば、モノマー単位（例えば、ブテン、ヘキセンおよび／またはオクテンに由来するユニットのようなC₂～C₂₀ α -オレフィンに由来するユニット）は、エチレン共重合体中に、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、または6質量%という低い値から、3、4、5、6、7、8、9、10、15、または20質量%という高い値まで存在することができ、その範囲は、上記の低い値から意図される上記の高い値までである（ただし、高い値が低い値より大きい場合）。

[0116] エチレン系、プロピレン系、または他の α -オレフィンベースの共重合体については、いくつかの適切なモノマーがすでに知られているが、様々な実施形態では、他の α -オレフィンモノマーが意図されている。例えば、 α -オレフィンモノマーは、直線状または分岐状であってもよく、必要に応じて、2つ以上のモノマーを使用することができる。適切なモノマーの例としては、直鎖状C₃～C₂₀ α -オレフィン類（既に述べたようにブテン、ヘキセン、オクテンなど）、および1つ以上のC₁～C₃アルキル分岐またはアリール基を有する α -オレフィン類が挙げられる。例えば、プロピレン；3-メチル-1-ブテン；3, 3-ジメチル-1-ブテン；1-ペンテン；1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ペンテン；1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ヘキセン；1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ヘプテン；1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-オクテン；1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ノネン；エチル、メチルまたはジメチル置換1-デセン；1-ドデセン；スチレンを含む。上記のモノマーのリストは単なる例示であり、限定することを意図していない。いくつかの実施態様において、モノマーは、プロピレン、1-ブテ

ン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよびスチレンを含む。

[0117] 特定の実施形態では、ポリマーは、エチレン共重合体を含むことができるか、または（上述したものに従って）エチレン共重合体であり得る。エチレン共重合体は、ガス、スラリーまたは溶液相重合で製造することができ、いくつかの特に好ましいエチレン共重合体は、ガスまたはスラリー相重合で製造することができる。特定の例は、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレンと1つ以上の α -オレフィンとの共重合体であり、1つ以上の単一サイト触媒、例えば1つ以上のチーグラ-ナッタ触媒、1つ以上のメタロセン触媒、およびそれらの組み合わせの存在下で重合される。このようなLLDPEは、0.900、0.905、0.907、0.910 g/cm³の低濃度から0.920、0.925、0.930、0.935、0.940、または0.945 g/cm³の高濃度の範囲内の密度を有することができる。LLDPEの密度は0.902~0.945であってもよく、0.906~0.932であってもよく、0.908~0.926であってもよい。LLDPEは、いくつかの点で上述のLDPEと区別することができ、その多くは、製造されたポリマーにおける分岐の程度（あったとしてもほとんどないことが多い）を含めて当技術分野でよく知られており、LLDPEは実質的に少ない長鎖分岐を有することに留意する。特定の実施態様において、ポリマー組成物のポリマーは、メタロセン触媒LLDPE（mLLDPE）であるか、またはそれを含む。さらに他の実施形態では、ポリマー組成物のポリマーは、チーグラ-ナッタ触媒LLDPE（ZN-LLDPE）であるか、またはそれを含む。

[0118] また、ポリマーの密度は、いくつかの実施形態では、0.905から0.945 g/cm³の範囲内、例えば、0.905、0.907、0.908、0.910、0.911、0.912、0.913、0.914、または0.915 g/cm³のいずれかの低値から0.916、0.917、0.918、0.919、0.920、0.924、0.926、0.930、0.9

35、0.940、または0.945 g/cm³のいずれかの高値までの範囲内であり、その範囲は、本明細書で意図される上記の低値から高値までである（例えば、0.910から0.925または0.935 g/cm³、例えば0.912から0.925または0.915から0.918 g/cm³）。さらに他の実施形態では、ポリマーは、0.945 g/cm³から0.970 g/cm³の範囲内の密度を有する、より高い密度（例えばHDPE）であってもよい。

[0119] さらに、ポリマーのレオロジー特性は、成形物を成形する加工助剤組成物に影響を及ぼすことができる。一般に、PPA組成物は、0.1、0.2、または0.5 g/10分から1.0、1.2、5.0、10、2.5、10、4.0、または5.0 g/10分の範囲内など、1.5 g/2.0分以下、好ましくは2.5 g/3.0分以下のメルトインデックス（MIまたはI2は、ASTM D1238に従って190°C、2.16 kgの負荷で測定）を有するポリマー中に使用されることが好ましい。メルト指数比（MIR）は、（MIRは、本明細書では、溶融指数に対する高負荷溶融指数（HLM I）（190°C、21.6 kgの負荷でASTM D1238ごとに測定）の比率、またはHLM I/MIとして定義される）、いくつかの実施形態のポリマーにおいて、一般に10、12、または15から19、20、21、22、25、27、30、35、40、45、50、60、65、70、75、80、85、90、95、または100の範囲内のMIRを有することができる。必要に応じて、このようなポリマー中のMIは、1.0 g/10分以下（例えば、0.1、0.2、または0.5 g/10分から1.0；または1.1、1.2、1.3、1.4のいずれか、または1.5 g/10分未満）のように、1.5 g/10分未満であり得る。

[0120] また、上記LLDPEは、チーグララー・ナッタ触媒型LLDPE及びメタロセン触媒型LLDPEからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。特にメタロセン触媒型LLDPEが好ましい。

[0121] 上記熱可塑性樹脂（A）は、結晶性を有するものであってもよいし、結晶性

を有しないものであってもよい。上記熱可塑性樹脂（A）が結晶性を有するものである場合、融点が80～300℃であるものが好ましく、融点が100～200℃であるものがより好ましい。結晶性を有しない熱可塑性樹脂（A）は、結晶性で融点範囲が示されている熱可塑性樹脂（A）とほぼ同等の加工温度を有するものが好ましい。

[0122] 本開示の加工助剤がマスターバッチである場合、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記エチレンービニルアルコール共重合体の質量比（熱可塑性樹脂（A）：エチレンービニルアルコール共重合体）は、99：1～1：99であることが好ましい。上記質量比は、97：3～50：50であることがより好ましく、95：5～60：40であることが更に好ましく、92：8～70：30であることが特に好ましい。上記質量比は、99：1～40：60であってもよいし、95：5～50：50であってもよいし、93：7～25：75であってもよいし、90：10～60：40であってもよいし、85：15～70：30であってもよい。

[0123] 本開示の加工助剤がマスターバッチである場合、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記エチレンービニルアルコール共重合体の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

[0124] 本開示の加工助剤のメルトフローレート（MFR）は、好ましくは0.01 g/10分以上、より好ましくは0.1 g/10分以上、更に好ましくは1.0 g/10分以上であり、また、好ましくは100 g/10分以下、より好ましくは50 g/10分以下、更に好ましくは20 g/10分以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、MFRは、ASTM D 1238に準拠して、190℃、荷重2.16 kgfの条件で測定する。

[0125] 本開示の加工助剤は、本開示の目的が阻害されない範囲で、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記エチレンービニルアルコール共重合体剤以外の成分を含んでいてもよい。

[0126] 本開示の加工助剤の水分含有量は、0.3質量%以下であればよいが、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である。下限は特に限定されず、0質量%であってもよい。

[0127] 本明細書において、水分含有量は、以下の方法により測定する。

加工助剤を130℃で24時間加熱前後の質量を測定し、以下の式に従って算出する。試料を3回取り、それぞれ算出した後、平均を求め、当該平均値を採用する。

水分含有量（質量%）＝〔（加熱前の加工助剤の質量（g））－（加熱後の加工助剤の質量（g））〕／（加熱前の加工助剤の質量（g））×100

[0128] 水分含有量が上記範囲の加工助剤を得る方法は特に限定されず、例えば、水分含有量が少ない材料を使用し、乾燥条件下で加工助剤を作製してもよいし、通常の材料及び条件で加工助剤を作製した後、加熱処理等で水分を除去してもよい。

[0129] 本開示の加工助剤は、滑剤（A）を含むことが好ましい。

[0130] 上記滑剤（A）は、摩擦を低減して滑り性を向上させる添加剤であり、例えば、ワックス類、アルコール類、界面活性剤等を挙げることができる。これらは、これらから選ばれる1種を単独で用いることもできるし、また、2種以上を組合せて併用することもできる。上記滑剤（A）は、ワックス類、アルコール類及び界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、ワックス類及び界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、界面活性剤が更に好ましい。

[0131] 上記ワックス類としては、例えば、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリエチレン／ポリプロピレンワックス等の純炭化水素系；高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系；脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系；脂肪酸の低級アルコールエステル、グリセリド等の脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪族アルコールエステル（エステルワックス）等の脂肪酸エステル系；のワックスが挙げられる。なかで

も、純炭化水素系ワックス、脂肪酸エステル系ワックスが好ましく、純炭化水素系ワックスがより好ましい。純炭化水素系ワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリエチレン／ポリプロピレンワックスが好ましく、ポリエチレンワックスがより好ましく、脂肪酸エステル系ワックスとしては、アジピン酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルが好ましい。

上記ポリエチレンワックスとしては、一般重合型ポリエチレンワックス、メタロセン触媒型ポリエチレンワックス、酸変性タイプポリエチレンワックス、酸化タイプ（微酸化、高酸価）ポリエチレンワックス、芳香族系モノマー変性ポリエチレンワックス等が挙げられる。酸変性タイプとしては、アクリル酸・メタクリル酸等のビニルカルボン酸を共重合させたもの、酸化タイプとしては、ポリエチレンを空気酸化または熱分解させたもの、芳香族系モノマー変性ポリエチレンワックスとしては、スチレンモノマーをグラフト重合変性させたものが挙げられる。

[0132] 脂肪酸エステル系ワックスとしては、フタル酸エステル、コハク酸ジメチルおよびジエチルおよび関連のエステル、一酢酸グリセロール、二酢酸グリセロール、三酢酸グリセロール、グリセロールー酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル等があげられる。これらは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0133] アジピン酸エステルとしては、例えば、アジピン酸ジエステルが挙げられる。具体的には、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ビス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アジペート、ビス（ブチルジグリコール）アジペート、ビス（メチルジグリコール）アジペート、ベンジル〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アジペート、ジ-n-ブチルアジペート、ジオクチルアジペート、メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルグリコールアジペート、ベンジルブチルジグリコールアジペート、ジイソノニルフタレートなどが挙げられる。これらは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。中でも、ジイソノニルフタレート、

ジオクチルアジペートが好ましい。

[0134] グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノ12-ヒドロキシステアレート、グリセリンモノオレート、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノカプレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、コハク酸脂肪酸モノグリセライド、クエン酸脂肪酸モノグリセライド、ジアセチル酒石酸脂肪酸モノグリセライド、ジグリセリンラウレート、ジグリセリンステアレート、ジグリセリンオレート、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノミリステート、ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンモノオレート、テトラグリセリンステアレート、デカグリセリンラウレート、デカグリセリンステアレート、デカグリセリンオレート、ポリグリセリンポリリシノレート、プロピレングリコールモノラウレート、プロピレングリコールモノパルミテート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールモノオレート、プロピレングリコールモノベヘネートなどがあげられる。これらは、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい。中でも、グリセリンジアセトモノラウレート、デカグリセリンステアレートが好ましい。

[0135] 上記ワックス類の酸価は、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは30mg KOH/g以下、更に好ましくは20mg KOH/g以下である。下限は特に限定されず、0mg KOH/gであってもよい。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

上記酸価は、ワックス類1g中に含まれる遊離酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数である。ワックス類の酸価は、例えば、一般的な中和滴定法（JIS K 0070：1992）により測定することができる。

[0136] 上記ワックス類の融点は、好ましくは40℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは80℃以上であり、また、好ましくは200℃以下、より好ましくは160℃以下、更に好ましくは130℃以下である。上記範囲

内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、融点は、示差走査熱量測定（DSC）装置を用いて、10℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

- [0137] 上記ワックス類の140℃における溶融粘度は、好ましくは20 mPa・s以上、より好ましくは40 mPa・s以上、更に好ましくは60 mPa・s以上であり、また、好ましくは500 mPa・s以下、より好ましくは400 mPa・s以下、より好ましくは350 mPa・s以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

上記溶融粘度は、ISO 11443に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）及び2φ-8Lのダイを用い、予め140℃で5分間加熱しておいた2gの試料を0.7 MPaの荷重にて上記温度に保って測定した値である。

- [0138] 上記アルコール類としては、高級アルコール等の脂肪アルコール系；ポリグリコール、ポリグリセロール等の多価アルコール系；のアルコール類が挙げられる。これらは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

- [0139] 脂肪アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール等が挙げられる。これらは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

- [0140] 上記界面活性剤としては、金属石鹼、アンモニウム塩系等のアニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；エステル型、エーテル型、エステル／エーテル型、アミド型等のノニオン性界面活性剤；アミノカルボン酸塩類、アルキルベタイン類、アルキルイミダゾリン誘導体類等の両性界面活性剤が挙げられる。なかでも、アニオン性界面活性又はノニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、金属石鹼が好ましく、具体的には、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩が好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、エステル／エーテル型が好ましく、具体的には、糖型界面活性剤が好ましい。

[0141] 上記金属石鹸としては、例えば、脂肪酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸スルホン酸塩、が挙げられ、具体的には、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩、が挙げられる。これらは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0142] 上記金属石鹸は例えば下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。



(前記一般式(1)中、 R^5 は、水素原子または炭素原子数1～21のアルキル基であり、 $n1$ は、1～4の範囲の整数であり、 M^1 は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、アンチモン、銅、銀、亜鉛、モリブデン、バナジウム、ストロンチウム、ジルコニウム、バリウム、ビスマス、鉛、金、白金又はレアアースである。)

[0143] 前記一般式(1)において、 $n1$ が2以上の整数である場合、複数の R^5 は互いに同じでもよく、異なってもよい。

[0144] R^5 の炭素原子数1～21のアルキル基は、直鎖のアルキル基でもよく、分岐のアルキル基でもよく、脂環構造を含んでもよい。

[0145] R^5 の炭素原子数1～21のアルキル基は、脂肪酸金属塩の製造に用いる R^5COOH で表される炭素原子数1～22のカルボン酸からカルボキシル基($COOH$)を除いたカルボン酸残基に対応する。当該カルボン酸残基としては、酢酸残基、プロピオン酸残基、ブタン酸残基、ペンタン酸残基、アクリル酸残基、メタクリル酸残基、オクチル酸残基(2-エチルヘキサン酸残基

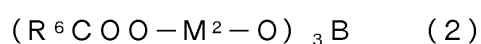
）、ネオデカン酸残基、ナフテン酸残基、イソノナン酸残基、桐油酸残基、トール油脂肪酸残基、ヤシ油脂肪酸残基、大豆油脂肪酸残基、アマニ油脂肪酸残基、サフラワー油脂肪酸残基、脱水ヒマシ油脂肪酸残基、キリ油脂肪酸残基、ラウリン酸残基、ミリスチン酸残基、パルミチン酸残基、ステアリン酸残基、イソステアリン酸残基、オレイン酸残基、12-ヒドロキシステアリン酸残基等が挙げられる。

[0146] R^5 の炭素原子数1～21のアルキル基は、加工性改善の観点から、好ましくは炭素原子数12～21のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数16～21のアルキル基であり、さらに好ましくはステアリン酸残基、12-ヒドロキシステアリン酸残基である。

[0147] M^1 は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、アンチモン、銅、銀、亜鉛、モリブデン、バナジウム、ストロンチウム、ジルコニウム、バリウム、ビスマス、鉛、金、又は白金である。

[0148] n_1 は M^1 の金属原子のイオン価数によって決定される数値であり、例えば M^1 がホウ素であれば n_1 は3となり、 M^1 がコバルトであれば、 n_1 は2となる。

[0149] 上記金属石鹸は、脂肪酸ホウ酸金属塩の形態も包含する。当該脂肪酸ホウ酸金属塩は例えば下記一般式(2)で表される化合物である。



(前記一般式(2)中、 R^6 は、水素原子または炭素原子数1～21のアルキル基であり、 M^2 は、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、スズ、アンチモン、銅、亜鉛、モリブデン、バナジウム、ストロンチウム、ジルコニウム、バリウム、ビスマス、鉛、金、又は白金である。)

[0150] 前記一般式(2)において、 R^6 の炭素原子数1～21のアルキル基は、前記一般式(1)の R^5 の炭素原子数1～21のアルキル基と同じである。同様に、前記一般式(2)において、 M^2 の金属は、前記一般式(1)の M^1 の金属

と同じである。

[0151] 上記金属石鹸は1種単独でもよく、互いに構造が異なる2種以上の金属石鹸を使用してもよい。

[0152] 上記金属石鹸の具体例としては、ステアリン酸の金属塩、ヒドロキシステアリン酸の金属塩等が挙げられる。上記金属石鹸は、ステアリン酸の金属塩、ヒドロキシステアリン酸の金属塩、からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、ステアリン酸亜鉛及びヒドロキシステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

また、上記金属塩を構成する金属としては、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等が挙げられ、亜鉛、マグネシウム、カルシウムからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、亜鉛及びマグネシウムからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。上記金属石鹸は公知の方法で製造することができ、市販品を用いてもよい。

[0153] 上記アンモニウム塩系アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸アンモニウム塩等が挙げられる。例えば、ラウリル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等が挙げられる。アニオン性界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0154] カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類が挙げられ、具体的には、例えば、ステアリルアミンアセテート、トリメチルヤシアンモニウムクロリド、トリメチル牛脂アンモニウムクロリド、ジメチルジオレイルアンモニウムクロリド、メチルオレイルジエタノールクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、ラウリルピリジニウムクロリド、ラウリルピリジニウムブロマイド、ラウリルピリジニウムジサルフェート、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムブロマイド、4-アルキルメルカプトピリジン、ポリ(ビニルピリジン)-ドデシルブロマイド、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリドが挙げられる。カチオン性界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以

上であってもよい。

[0155] 両性界面活性剤としては、例えば、アミノカルボン酸塩、アルキルベタイン型、アルキルイミダゾリン誘導体が挙げられ、具体的には、例えば、ラウリン酸アミドプロピルベタインが挙げられる。両性界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0156] ノニオン性界面活性剤のエーテル型としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン誘導体、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、アルキルアリルエーテルが挙げられ、具体的には、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルが挙げられる。

ノニオン性界面活性剤のエステル／エーテル型としては、糖型界面活性剤が挙げられる。具体的には、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビトール、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルが挙げられる。

ノニオン性界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0157] 上記糖型界面活性剤としては、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン酸エステル、ポリソルベート等が挙げられる。

上記糖型界面活性剤の具体例としては、モノラウリン酸ソルビット、モノステアリン酸ソルビット、モノオレイン酸ソルビット、トリオレイン酸ソルビット、トリステアリン酸ソルビット及びモノイソステアリン酸ソルビット等のソルビット脂肪酸エステル；イソステアリン酸ソルビタン、オレイン酸ソルビタン、カプリル酸ソルビタン、ジオレイン酸ソルビタン、ジステアリン酸ソルビタン、ステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、セスキカプリル酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、トリイソステアリン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、パルミチン酸ソルビタン、ヤシ脂肪酸ソルビタン、ラウリン酸ソルビタン、オリーブ脂肪酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル；イソ酪酸酢酸スクロース、オクタ酢酸スクロー

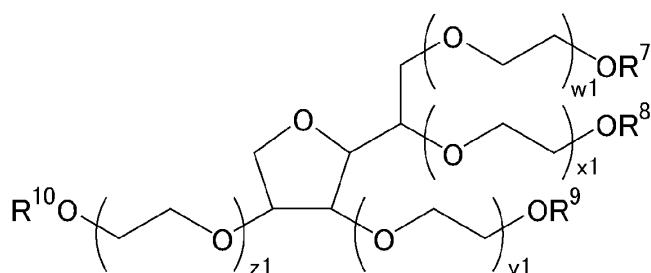
ス、オレイン酸スクロース、ジステアリン酸スクロース、ジラウリン酸スクロース、ステアリン酸スクロース、テトライソステアリン酸スクロース、テトラヒドロキシステアリン酸スクロース、トリステアリン酸スクロース、トリベヘン酸スクロース、トリラウリン酸スクロース、トリ酢酸テトラステアリン酸スクロース、パルミチン酸スクロース、ヘキサエルカ酸スクロース、ヘキサパルミチン酸スクロース、ペンタエルカ酸スクロース、ペンタヒドロキシステアリン酸スクロース、ポリオレイン酸スクロース、ポリステアリン酸スクロース、ポリダイズ脂肪酸スクロース、ポリパーム脂肪酸スクロース、ポリベヘン酸スクロース、ポリラウリン酸スクロース、ポリリノール酸スクロース、ポリ綿実脂肪酸スクロース、ミリスチン酸スクロース、ヤシ脂肪酸スクロース、ラウリン酸スクロース、リシノレイン酸スクロース、安息香酸スクロース、酢酸ジステアリン酸スクロース、酢酸ステアリン酸スクロース等のショ糖脂肪酸エステル；ヤシ脂肪酸グルコシド、ラウリルグルコシド、デシルグルコシド、ミリスチルグルコシド、パルミチルグルコシド、ステアリルグルコシド及びココグルコシド等のアルキルグルコシド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0158] 上記糖型界面活性剤としては、極性ソルビタン基（親水性基）にエステル結合によって結合した非極性カルボン酸（親油性基）を含むソルビタンエステルが好ましい。また、ソルビタンエステルのポリオキシエチレン誘導体および、ソルビタン基上に化学的に置換された複数のポリオキシエチレンオリゴマーも好ましい。

[0159] これらのソルビタンエステルのポリオキシエチレン誘導体はポリソルベートと呼ばれる。

具体的には、ソルビタンエステルのポリオキシエチレン誘導体（ポリソルベートともいう）は、式（1）：

[化4]



[0160] ここで、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ の1つは直鎖脂肪酸部分であり、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ の他の3つはそれぞれ水素である。

また、 $w1$ 、 $x1$ 、 $y1$ 、 $z1$ は $10 < w1 + x1 + y1 + z1 < 40$ の整数である。好ましくは $15 < w1 + x1 + y1 + z1 < 25$ 、より好ましくは $w1 + x1 + y1 + z1 = 20$ である。

また、直鎖脂肪酸部分は、式 $(\text{C}=\text{O}) (\text{CH}_2)_a \text{CH}_3$ であることが好ましい。

式が $(\text{C}=\text{O}) (\text{CH}_2)_b (\text{CH}) = (\text{CH}) (\text{CH}_2)_c \text{CH}_3$ であるように、脂肪酸部分は代わりに炭化水素鎖（つまり、一価不飽和を含む可能性がある。）に沿った二重結合を含み得るが、

ここで a は $10 \sim 25$ の整数であり、好ましくは $12 \sim 18$ の整数である。

さらに直鎖脂肪酸は不飽和結合を含んでいてもよい。

また、 $b + c$ は $8 \sim 23$ の間の整数であり、好ましくは $10 \sim 18$ の整数である。

不飽和結合の数は、炭化水素鎖において2つ以上の不飽和を含み得るが、不飽和は、好ましくは4以下、より好ましくは3以下であり、0、1、または2に維持することが特に好ましい。

[0161] ポリソルベート類の具体例としては、ポリソルベート20（ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート）、ポリソルベート40（ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノパルミチン酸塩）、ポリソルベート60（ポリオキシエチレン（20）ーステアリン酸ソルビタン）、ポリソルベート80（ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノオレイン酸塩）が挙げ

られる。

[0162] 「ポリソルベート」に続く 20、40、60 および 80 は、ポリオキシエチレンソルビタン部分（分子の「親水性基」）に付加される脂肪酸部分（分子の「親油性基」）を示し、20 はモノラウレート、40 はモノパルミチン酸、60 はモノステアリン酸、および 80 はモノオレイン酸（一価不飽和脂肪酸部分の一例）である。

[0163] 「ポリソルベート #」の名称は、ソルベートに 20 個のオキシエチレン部分 $[-(CH_2CH_2O)-]$ が付加されているものとする。

[0164] 特定の実施形態では、上記糖型界面活性剤は、ポリソルベート 20、ポリソルベート 40、ポリソルベート 60、および／またはポリソルベート 80 のうちの 1 つ以上であり得るか、または含むことができる。例えば、界面活性剤はポリソルベート 60 であってもよく、または他のポリソルベートを含むことができる。

[0165] また、上述のポリソルベートの代わりに、上述した特定のポリソルベート類の変種である界面活性剤を用いてもよい。

例えば、式 (1) を参照すると、 $R^7 \sim R^{10}$ の 2 つ、3 つまたはすべてが、それぞれ直鎖脂肪酸部分（ $R^7 \sim R^{10}$ の残りがある場合は水素である）であり得る。

この化合物の例は、 $R^7 \sim R^{10}$ の 3 つが脂肪酸部分ステアリン酸であり、 $R^7 \sim R^{10}$ の他の 1 つが水素であるポリオキシエチレンソルビタントリストラレートを含む。

[0166] 本開示の加工助剤において、上記滑剤 (A) の含有量は、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 2 質量%以上、更に好ましくは 4 質量%以上、また、好ましくは 98 質量%以下、より好ましくは 70 質量%以下、更に好ましくは 40 質量%以下、最も好ましくは 10 質量%以下である。

[0167] 本開示の加工助剤において、上記エチレンービニルアルコール共重合体と上記滑剤 (A) の質量比（エチレンービニルアルコール共重合体：滑剤 (A)）は、99：1～1：99 であることが好ましく、96：4～50：50 で

あることが更に好ましく、94 : 6 ~ 70 : 30であることが最も好ましい。

[0168] 本開示の加工助剤は、劣化防止剤を含むことが好ましい。

[0169] 劣化防止剤としては、フェノール骨格及びリン酸骨格からなる群より選択される少なくとも1種の骨格を含む化合物を好適に使用できる。

[0170] 上記劣化防止剤がフェノール骨格を有する場合、その数は特に限定されないが、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、特に好ましくは4以上であり、また、好ましくは100以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは6以下である。

[0171] フェノール骨格を有する上記劣化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2, 6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-エチル-6-tert-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、スチレン化混合クレゾール、DL- α -トコフェロール、ステアリル β -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール等のフェノール骨格を1つ有する化合物(単環フェノール化合物) ; 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-

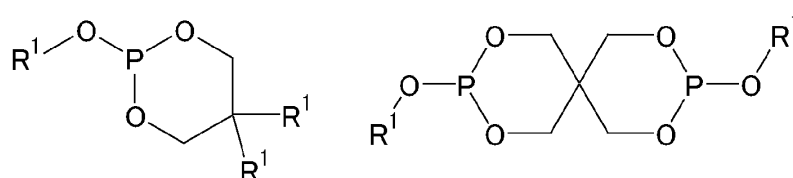
p-クレゾール]、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、3, 6-ジオキサオクタメチレンビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール骨格を2つ有する化合物(2環フェノール化合物)；1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール骨格を3つ有する化合物(3環フェノール化合物)；テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール骨格を4つ有する化合物(4環フェノール化合物)などが挙げられる。なかでも、4環フェノール化合物が好ましく、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]がより好ましく、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が更に好ましい。

[0172] リン酸骨格とは、1個のP（リン原子）に対して1～4個のO（酸素原子）が結合した構造を有するものである。なかでも、1個のP（リン原子）に対して3個のO（酸素原子）が結合したものが好ましい。

[0173] 上記劣化防止剤がリン酸骨格を有する場合、その数は特に限定されないが、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、また、また、好ましくは100以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは6以下である。

[0174] リン酸骨格を有する上記劣化防止剤の具体例としては、

[化5]



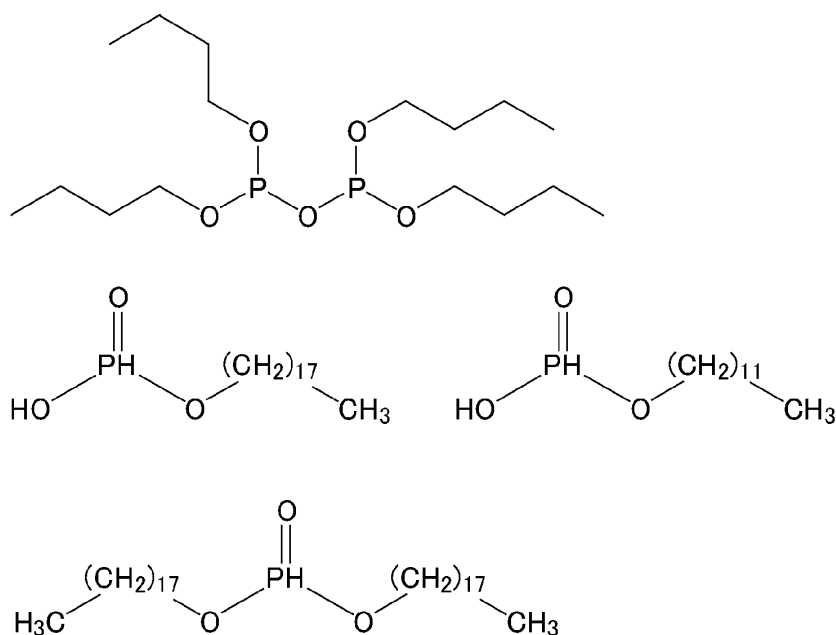
（ただし、R¹は、炭素数1から16の直鎖の又は分岐のアルキル基、アリール基から成る群から選択され、R¹は、各々同一であっても異なってもよい）、及びP（OR¹）₃の式（ただし、R¹は、炭素数4から32の直鎖の又は分岐のアルキル基から成る群から選択される）で表される化合物が挙げられ、より具体的には、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリイソデシル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸トリヘキサデシル、亜リン酸トリオクタデシル、亜リン酸トリベヘニル、亜リン酸トリアラキジル、亜リン酸トリセリル、亜リン酸トリオレイル、亜リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、例えば、亜リン酸モノステアリルホスファイト（またはその互変異性体のホスホン酸モノステアリル）や、亜リン酸ジステアリル（ホスホン酸ジステアリル）等の亜リン酸二リン酸塩及び高分子同族体、部分エステル化ホスホン酸化合物、及びそれらのアルカリ塩、アルカリ土類塩、アルミニウム塩または亜鉛塩等が挙げられる。

[0175] 二亜リン酸の例としては、二亜リン酸テトラエチルや二亜リン酸テトラプロピルが挙げられる。三亜リン酸の例としては、トリホスホリゲン酸のP、P

’ービス（２－ヒドロキシエチル）エステルが挙げられる。

[0176] オリゴホスファイト及びポリホスファイト（オリゴマー及び重合体ホスファイト）は、例えば、国際公開第２０１１／１０２８６１号や、国際公開第２０１４／２０５１９号、国際公開第２０２０／１２３９８６号等に記載されている。これらに記載されている化合物も使用可能である。例として以下の化合物が挙げられる。

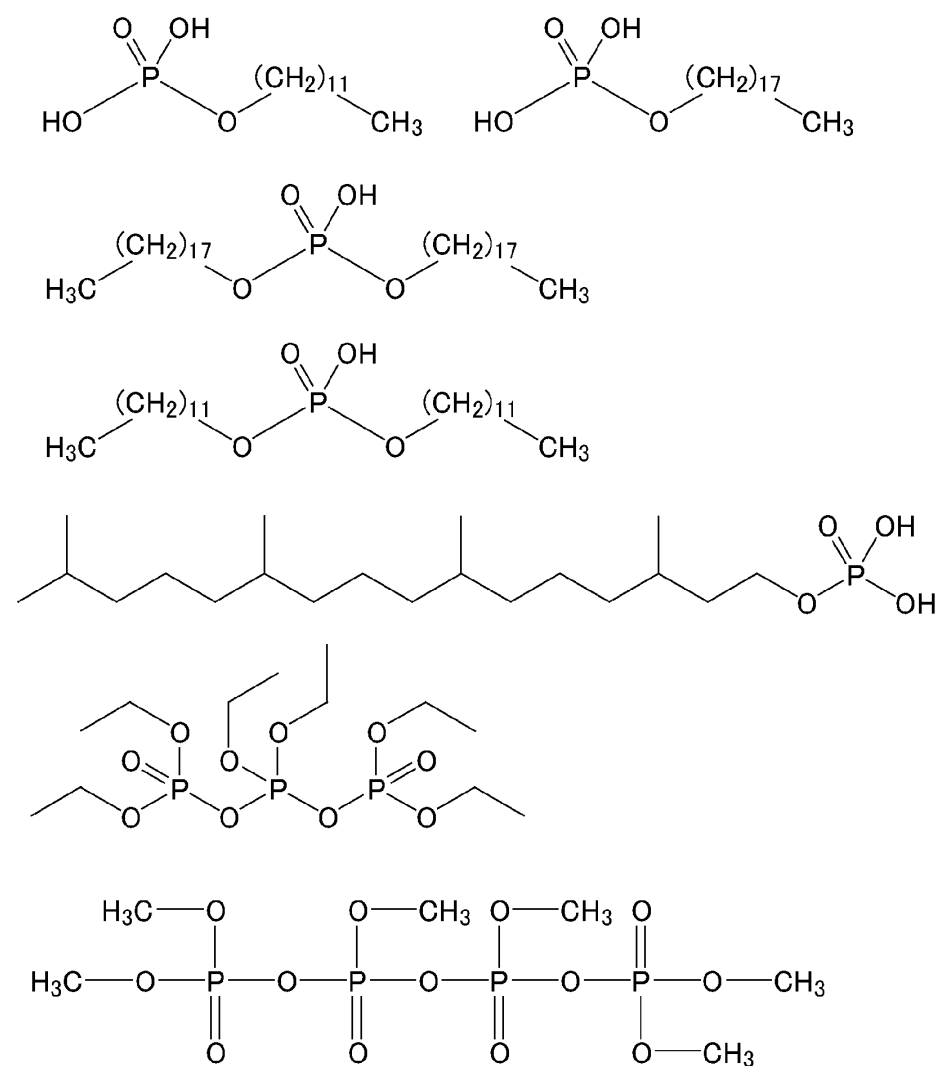
[0177] [化6]



[0178] また、例えば、リン酸トリラウリル、リン酸トリイソデシル、リン酸トリデシル、リン酸トリヘキサデシル、リン酸トリオクタデシル、リン酸トリベヘニル、リン酸トリアラキジル、リン酸トリセリル、リン酸トリオレイル等の、前述の亜リン酸エステルから誘導されるリン酸エステル、二リン酸エステル、メタリン酸エステル、ポリリン酸エステル、及びそれらから誘導される以下の構造及び塩、ならびに、モノアルキルリン酸エステル、ジアルキルリン酸エステル及びトリアルキルリン酸エステルから成る群から選択される少なくとも２つのリン酸エステルの混合物も含まれる。

[0179]

[化7]

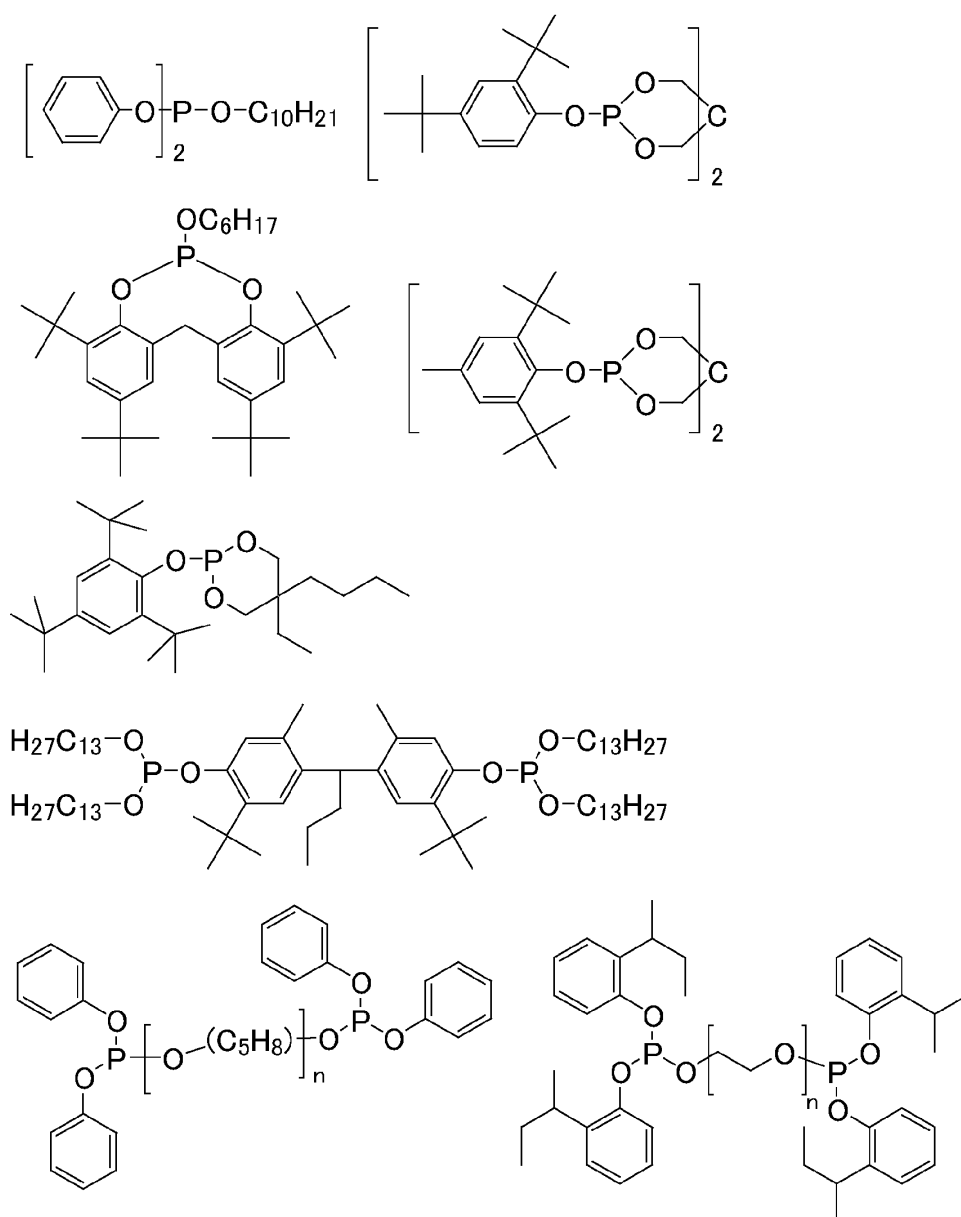


[0180] 前述した亜リン酸エステル誘導体である、前述したリン酸エステル、ニリン酸エステル、メタリン酸エステル、及びポリリン酸エステルの場合、リン原子は亜リン酸エステルのように+IIIの酸化数ではなく、+Vの酸化数で存在する。

[0181] リン酸骨格を有する上記劣化防止剤としては、亜リン酸塩が好ましい。亜リン酸塩の例として、以下の化合物が挙げられる。

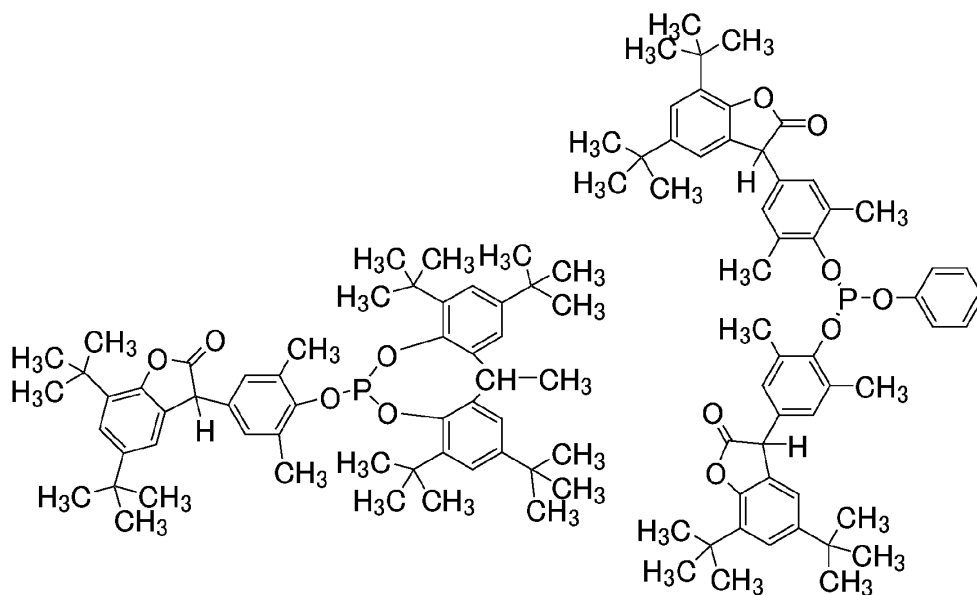
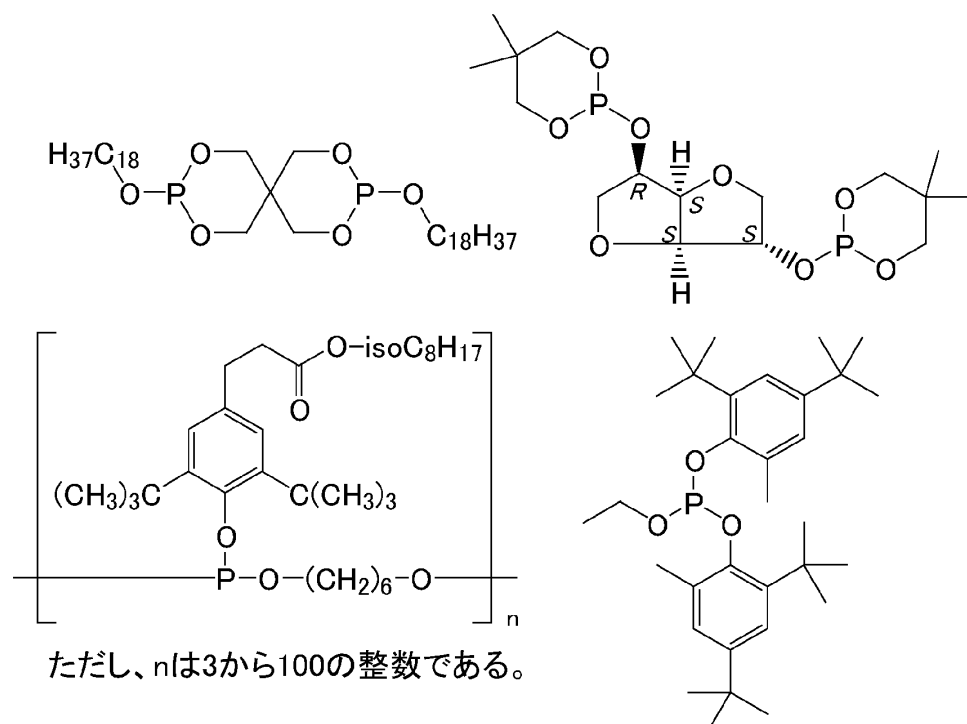
[0182]

[化8]



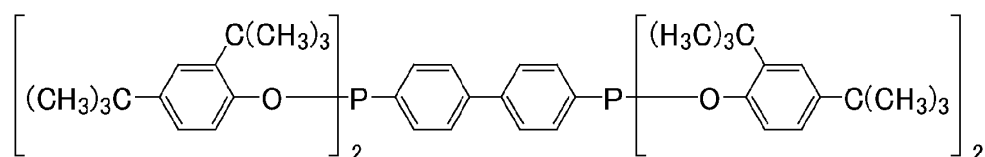
[0183]

[化9]



[0184]

[化10]



- [0185] また、特に好適な亜リン酸塩として、亜リン酸トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）も挙げられる。
- [0186] フェノール骨格及びリン酸骨格を有する上記劣化防止剤の具体例としては、ビス（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、ビス（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）ニッケル等のリン含有フェノール化合物が挙げられる。
- [0187] 上記劣化防止剤としては、フェノール骨格及びリン酸骨格のいずれかのみを有するものであってもよいし、フェノール骨格及びリン酸骨格の両方を有するものであってもよいが、フェノール骨格及びリン酸骨格のいずれかのみを有するものが好ましい。
- [0188] 上記劣化防止剤は、フェノール骨格のみを有するもの（フェノール系劣化防止剤）と、リン酸骨格のみを有するもの（リン酸系劣化防止剤）とを併用することが好ましい。これにより、押出時の圧力安定性が良好となる。
- [0189] 上記劣化防止剤としてフェノール系劣化防止剤及びリン酸系劣化防止剤を併用する場合、これらの質量比（フェノール系劣化防止剤：リン酸系劣化防止剤）は、20：80～80：20であることが好ましい。上記質量比は、30：70～70：30であることがより好ましく、40：60～60：40であることが更に好ましく、50：50であることが特に好ましい。
- [0190] 本開示の加工助剤において、上記劣化防止剤の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。
- [0191] 本開示の加工助剤は、例えば、上記エチレンービニルアルコール共重合体を混合機等に投入し、混合する混合工程、混合物を混合機等から吐出する吐出

工程を行って得られるものであってよい。本開示は、混合工程及び吐出工程を含む上述の加工助剤の製造方法でもある。

[0192] 上記混合工程の方法としては、特に限定されず、せん断力が加わる混合（混練）であってもよいし、せん断力が加わらない混合であってもよい。なかでも、上記成形加工性を効果的に発揮させるためには、混練が好ましく、熔融混練がより好ましい。

また、熔融混練を行う場合、各成分を混合工程で熔融させてもよいし、混合工程の前に熔融させてもよい。

[0193] 上記製造方法では、吐出工程の後、吐出物を成形機等で成形する成形工程を行ってもよい。

上記成形工程の方法としては、特に限定されず、例えば、押出成形、射出成形、ブロー成形等が挙げられるが、なかでも、上記成形加工性を効果的に発揮させるためには、押出成形が好ましい。

[0194] 上記押出成形には、押出機を用いる。上記押出機としては、単軸押出機、二軸押出機、タンデム押出機等が挙げられる。上記押出機は、通常、シリンダーと、上記シリンダー内に収容されたスクリューと、上記シリンダーの先端に取り付けられたダイと、上記シリンダーにペレットを供給するためのホッパーとを備える。

[0195] 上記成形に関する各種条件としては特に限定されず、組成物の組成や量、所望の成形品の形状、サイズ等に応じて適宜設定することができる。

[0196] 本開示の加工助剤がマスターバッチである場合は、例えば、本開示の加工助剤を予め調製して上記熱可塑性樹脂（A）と混合機等に投入し、混合する混合工程、混合物を混合機等から吐出する吐出工程を行って得られるものでもあってよいし、上記熱可塑性樹脂（A）、上記エチレンービニルアルコール共重合体を混合機等に投入し、混合する混合工程、混合物を混合機等から吐出する吐出工程を行って得られるものでもあってよい。

[0197] 本開示の加工助剤がマスターバッチである場合の製造方法では、吐出工程の後、吐出物を成形機等で成形する成形工程を行ってもよい。

- [0198] 本開示の加工助剤がマスターバッチである場合の製造方法における混合工程、吐出工程、成形工程は、本開示の加工助剤の製造方法で説明したものと同様である。
- [0199] 本開示の加工助剤の形状は特に限定されず、粉末、顆粒、ペレット等であってもよいが、取り扱い性に優れており、成形も容易であることから、ペレットが好ましい。
- [0200] 本開示の加工助剤は、熱可塑性樹脂（特に、ポリオレフィン）用の加工助剤として特に有用である。
- [0201] <熱可塑性樹脂組成物>
本開示の熱可塑性樹脂組成物は、本開示の加工助剤と、熱可塑性樹脂（B）を含む。これにより、良好な加工性が得られる。
- [0202] 上記熱可塑性樹脂（B）としては、上記熱可塑性樹脂（A）と同様のものを使用でき、好適な形態も同様である。
- [0203] 本開示の加工助剤がマスターバッチである場合、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記熱可塑性樹脂（B）は、同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。
- [0204] 本開示の熱可塑性樹脂組成物において、上記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量は、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.04質量%以上、更により好ましくは0.15質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上であり、また、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは0.8質量%以下、更により好ましくは0.2質量%以下である。上記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量は、0.05質量%以上であってよく、0.06質量%以上であってよく、0.10質量%以上であってよい。
- [0205] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、上記加工助剤及び上記熱可塑性樹脂（B）以外の成分を含んでもよい。
上記加工助剤及び上記熱可塑性樹脂（B）以外の成分としては、例えば、固

着防止剤；紫外線吸収剤；難燃剤；ガラス繊維、ガラス粉末等の補強材；ミネラル、フレーク等の安定剤；シリコンオイル、二硫化モリブデン等の潤滑剤；二酸化チタン、弁柄等の顔料；カーボンブラック等の導電剤；ゴムの耐衝撃性向上剤；ヒンダートフェノール系、リン系等の酸化防止剤；金属塩、ソルビトールのアセタール等の造核剤、アンチブロッキング剤や、上述の滑剤（A）を用いることができる。

[0206] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、本開示の加工助剤を予め調製して上記熱可塑性樹脂（B）と混合機等に投入し、混合する混合工程、混合物を混合機等から吐出する吐出工程を行って得られるものでもあってよいし、上記熱可塑性樹脂（B）、上記エチレンービニルアルコール共重合体と、必要に応じて上記熱可塑性樹脂（A）とを混合機等に投入し、混合する混合工程、混合物を混合機等から吐出する吐出工程を行って得られるものでもあってよい。本開示は、混合工程及び吐出工程を含む上述の熱可塑性樹脂組成物の製造方法でもある。

[0207] 本開示の熱可塑性樹脂組成物の製造方法では、吐出工程の後、吐出物を成形機等で成形する成形工程を行ってもよい。

[0208] 本開示の熱可塑性樹脂組成物の製造方法における混合工程、吐出工程、成形工程は、本開示の加工助剤の製造方法で説明したものと同様である。

[0209] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール共重合体を含み、水分含有量が0.3質量%以下である本開示の加工助剤と、熱可塑性樹脂（B）とを混合する工程を含む製造方法によって製造することが好ましい。本開示はまた、当該製造方法にも関する。

[0210] 上記製造方法において、本開示の加工助剤は、使用直前に水分含有量を0.3質量%以下まで低減させたものであってもよい。この場合の水分の低減方法は特に限定されないが、例えば、70℃で6時間加熱する方法等が挙げられ、温度の上限は特に限定されないが130℃であってよく、時間の上限は特に限定されないが48時間であってよい。

[0211] 上記製造方法において、本開示の加工助剤は、予め水分含有量を0.3質量

%以下まで低減させた後、水分含有量を0.3質量%以下に保持した状態で保管したものであってもよい。本開示はまた、本開示の加工助剤の水分含有量を0.3質量%以下に保持した状態で保管する方法にも関する。この場合の保管方法は特に限定されないが、例えば、ラミネート袋内で保管する方法や、恒温恒湿器のような湿度を一定に保つことができる機器内で保管する方法等が挙げられる。

[0212] <成形体>

本開示の成形体は、本開示の熱可塑性樹脂組成物を用いたものであり、例えば、本開示の熱可塑性樹脂組成物を成形する成形工程を行って得られるものであってもよい。

本開示は、成形工程を含む本開示の成形体の製造方法でもある。

なお、本開示の熱可塑性樹脂組成物は、チューブ状、フィルム状又はシート状の成形体に好適であるが、他の形状の成形体にも適用可能である。

[0213] 上記成形工程としては、本開示の加工助剤の製造方法で説明したものと同様である。

[0214] 上記成形工程において、成形の際の成形温度（押出温度）としては、一般に、上記熱可塑性樹脂（B）の融点以上、且つ、上記エチレンービニルアルコール共重合体の分解温度未満の温度で行う。なお、エチレンービニルアルコール共重合体以外の成分が含まれる場合には、それらの成分も考慮して成形温度を設定することが好ましい。上記加工助剤の効果が顕著に発揮される点では、160℃以上、270℃以下の範囲であることが好ましい。

上記成形温度は、押出成形の場合、押出温度ということがある。

[0215] 本開示の成形体の用途としては特に限定されないが、例えば、袋、被覆材、飲料用容器等の食器類、電線、ケーブル、パイプ、繊維、ボトル、ガソリンタンク、その他の各種産業用成形品等が挙げられる。

[0216] <フィルム>

本開示のフィルムは、本開示の熱可塑性樹脂組成物を用いたものであり、例えば、本開示の熱可塑性樹脂組成物を成形する成形工程を行って得られるも

のであってもよい。

本開示は、成形工程を含む本開示の成形体の製造方法でもある。

なお、本開示の熱可塑性樹脂組成物は、チューブ状、フィルム状又はシート状の成形体に好適であるが、他の形状の成形体にも適用可能である。

[0217] 上記成形工程としては、本開示の加工助剤の製造方法で説明したものと同様である。

[0218] 上記成形工程において、成形の際の成形温度（押出温度）としては、一般に、上記熱可塑性樹脂（B）の融点以上、且つ、上記エチレンービニルアルコール共重合体の分解温度未満の温度で行う。なお、エチレンービニルアルコール共重合体以外の成分が含まれる場合には、それらの成分も考慮して成形温度を設定することが好ましい。上記加工助剤の効果が顕著に発揮される点では、160℃以上、270℃以下の範囲であることが好ましい。

上記成形温度は、押出成形の場合、押出温度ということがある。

[0219] 本開示のフィルムの用途としては特に限定されないが、例えば、袋、被覆材、飲料用容器等の食器類、電線、ケーブル、パイプ、繊維、ボトル、ガソリントタンク、その他の各種産業用成形品等が挙げられる。

[0220] 以上、実施形態を説明したが、請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能ながことが理解されるであろう。

実施例

[0221] つぎに本開示を実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0222] 実施例及び比較例では、下記の材料を用いた。

（添加剤）

EVOH-1：エチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含有量：32モル%、MFR：1.5g/10分）

EVOH-2：エチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含有量：38モル%、MFR：1.6g/10分）

EVOH-3：エチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含有量：4

4 モル%、MFR : 1.7 g / 10 分)

EVOH-4 : エチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量 : 4
8 モル%、MFR : 6.0 g / 10 分)

EVOH-5 : エチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量 : 3
8 モル%、MFR : 50 g / 10 分)

(熱可塑性樹脂 (A) (キャリア樹脂)、熱可塑性樹脂 (B) (マトリック
ス樹脂))

LDPE : 低密度ポリエチレン (MFR : 3.0 g / 10 分、融点 : 113
°C、 $d = 0.924 \text{ g/cm}^3$ 、 $MIR = 29.1$)

LLDPE-1 : メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン (MFR : 0
.7 g / 10 分、融点 : 123°C、 $d = 0.926 \text{ g/cm}^3$ 、 $MIR = 28$
.1)

LLDPE-2 : メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン (MFR : 2
.0 g / 10 分、融点 : 121°C、 $d = 0.925 \text{ g/cm}^3$ 、 $MIR = 23$
.6)

LLDPE-3 : チーグラ-ナッタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレン (M
FR : 0.8 g / 10 分、融点 : 123°C、 $d = 0.925 \text{ g/cm}^3$ 、 $MIR = 27.0$)

LLDPE-4 : チーグラ-ナッタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレン (M
FR : 2.0 g / 10 分、融点 : 121°C、 $d = 0.918 \text{ g/cm}^3$ 、 $MIR = 23.2$)

(滑剤 (A))

Polysorbate 60 : ポリソルベート 60

Zn-St : ジンクステアレート (ステアリン酸亜鉛)

Mg-C18(OH) : 12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム

PE-wax #1 : 一般重合型ポリエチレンワックス (酸価 : 0 mg KOH
/ g、融点 : 122°C、溶融粘度 (140°C) : 80 mPa·s)

PE-wax #2 : メタロセン触媒型ポリエチレンワックス (酸価 : 0 mg

KOH/g、融点：100℃、溶融粘度（140℃）：300mPa・s）

PE-wax #3：酸変性タイプポリエチレンワックス（酸価：17mg KOH/g、融点：107℃、溶融粘度（140℃）：300mPa・s）

PE-wax #4：酸化タイプ（高酸価）ポリエチレンワックス（酸価：30mg KOH/g、融点：102℃、溶融粘度（140℃）：265mPa・s）

（シナジスト）

PCL：ポリカプロラクトン（Mw：80,000、融点：55℃）

PEG：ポリエチレングリコール（Mn：8,000、融点：63℃）

PEO：ポリエチレンオキシド（Mv：150,000～400,000、融点：64℃）

MB50-002：シリコーン（超高分子量シリコーン含有マスターバッチ、DuPont製）

GENIOPLAST PELLET S：シリコーン（超高分子量シリコーン、旭化成ワッカー製）

Pebax MV1072：ポリアミド-ポリエーテルブロック共重合体（Arkema製）

[0223] MFR：

上記添加剤および、マトリックス樹脂、キャリア樹脂のMFR（g/10min）は、ASTM D 1238に準拠、190℃、荷重2.16kgfの条件で行った。

[0224] MIR：

マトリックス樹脂、キャリア樹脂のMIRは、HLM/MIにより求めた。

HLM：ASTM D 1238に準拠、190℃、荷重21.6kgfのMFR（g/10min）

MI：ASTM D 1238に準拠、190℃、荷重2.16kgfのMFR（g/10min）

[0225] 融点：

上記添加剤および、マトリックス樹脂、キャリア樹脂の融点は、DSC装置（セイコー社製）を用い、10℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度を融点とした。

[0226] 水分含有量：

加熱前後の質量を測定し、以下の式に従って算出した。試料を3回取り、それぞれ算出した後、平均を求め、当該平均値を採用した。

水分含有量（質量％）＝〔（加熱前の加工助剤の質量（g））－（加熱後の加工助剤の質量（g））〕／（加熱前の加工助剤の質量（g））×100

[0227] 実施例A1～A3、比較例A1～A3、実施例B1～B5、比較例B1、実施例C5、比較例C1

まず、添加剤（ペレット）を、それぞれ、下記の条件で加熱することで乾燥させ、表1～3に示す水分含有量とした（比較例A1、B1、C1を除く）。そして、表1～3に示す割合で各材料をマトリックス樹脂（LLDPE-1）とドライブレンドし、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物の加工性を下記の押出評価で評価した。結果を表1～3に示す。

加熱条件

実施例A1：130℃、48時間

実施例A2：130℃、24時間

実施例A3、B1～B5、C5：130℃、12時間

比較例A2：60℃、12時間

比較例A3：45℃、12時間

[0228] 実施例C1～C4、比較例C2

まず、表3に示す割合でキャリア樹脂及び添加剤（ペレット）を、2軸押出機（日本製鋼所製TEXαIII）を用いて、シリンダー温度180～200℃、ダイ温度200℃、スクリー回転数400rpmの条件で熔融混練を行い、マスターバッチ（MB）を得た。次いで、得られたマスターバッチを、それぞれ、下記の条件で加熱することで乾燥させ、表3に示す水分含有

量とした。そして、表3に示す割合でマトリックス樹脂（LLDPE-1）とドライブレンドし、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物の加工性を下記の押出評価で評価した。結果を表3に示す。

加熱条件

実施例C1～C4：130℃、24時間

比較例C2：45℃、6時間

[0229] なお、表1～3において、以下はそれぞれ同内容である。

実施例A2、B1

実施例A3、C5

比較例A1、B1、C1

[0230] <押出評価>

各材料を一軸押出機（HAAKE社製、Rheomex OS、L/D：33、スクリー径：20mm、ダイ径：2mm）にて、シリンダー温度170～200℃、ダイ温度200℃、せん断速度450／秒の条件で60分間押出し、以下の項目で評価した。

なお、各試験運転の前には、15質量%シリカ入り線状低密度ポリエチレンをホッパーに投入し、スクリー回転数を150rpmに上げ、約15分パージを行った。次いで、試験に使用するのと同じLLDPE-1を投入し約15分パージを行った後、スクリー回転数を30rpmに戻して温度が安定するまで押出を行い、初期圧力が戻っていることを確認してから、次の実験を行った。初期圧力が戻っていない場合は、初期圧力が戻るまで、上記のパージ作業を繰り返してから次の実験を行った。

（メルトフラクチャー（MF）状態）

マトリックス樹脂のみで、全面にメルトフラクチャーが発生している状態で圧力が安定するまで押出を行い、その後のスクリーが見えた時点をゼロとし、60分間押出した。加工助剤を使用する例はゼロの時点でこれらをホッパーに投入した。そして、押出初期のストランド及び押出完了時のストランドの外観を目視及び触診で確認し、押出初期に見られたMFの変化を以下の

基準で評価した。値が小さいものほど良好である。

1 : MF が完全に消失

2 : MF が減少するが、完全には消失しない

3 : MF がマトリックス樹脂のみの場合と変わらない、又は、ほとんど減少しない

(メルトフラクチャー (MF) 消失時間)

上述のMF状態で説明したゼロの時点からMFが消失するまでの時間を測定した。時間が短いものほど良好である。60分間押出後にMFが消失しなかったものは「-」と表記した。

(圧力安定性)

押出開始後、50～60分の間の押出圧力を測定し、その標準偏差を算出した。値が0に近いほど良好である。

(ダイビルドアップ (DBU))

押出後のダイの状態を目視で確認し、DBU (目やに) の有無を1～5の5段階で評価した。値が小さいものほどDBUの発生量が少なく良好であり、1はDBUが発生しなかったことを示す。

[0231]

[表1]

		添加剤	添加剤中の 水分量 (質量%)	熱可塑性樹脂 組成物中の EVOH濃度 (質量%)	押出評価		
					MF状態	MF消失時間 (min)	圧力安定性
実施例	A1	EVOH-1	0.1	0.2	1	35	0.90
	A2	EVOH-1	0.2	0.2	1	35	0.90
	A3	EVOH-1	0.3	0.2	1	35	1.02
比較例	A1	-	-	-	3	-	0.41
	A2	EVOH-1	0.5	0.2	1	40	2.10
	A3	EVOH-1	0.8	0.2	1	40	3.28
							DBU
							2
							3
							3
							5
							5
							5

[0232]

[表2]

	添加剤	EVOH中の エチレン量 (モル%)	EVOHの MFR (g/10分)	熱可塑性樹脂 組成物中の 水分量 (質量%)	熱可塑性樹脂 組成物中の EVOH濃度 (質量%)	押出評価				
						MF状態	MF消失時間 (min)	圧力安定性	DBU	
実施例	B1	EVOH-1	32	1.5	0.2	0.2	1	35	0.90	2
	B2	EVOH-2	38	1.6	0.2	0.2	1	35	0.89	2
	B3	EVOH-3	44	1.7	0.2	0.2	1	50	0.98	2
	B4	EVOH-4	48	6.0	0.2	0.2	1	50	1.02	2
	B5	EVOH-5	38	50	0.2	0.2	1	50	1.56	2
比較例	—	—	—	—	—	3	—	—	0.41	5

[0233]

[表3]

		添加剤	マスターバッチ 中の EVOH濃度 (質量%)	マスターバッチ 中の 水分量 (質量%)	熱可塑性樹脂 組成物中の EVOH濃度 (質量%)	押出評価			
						MF状態	MF消失時間 (min)	圧力安定性	DBU
実施例	C1	EVOH-1	10	0.1	0.2	1	35	0.90	1
	C2	EVOH-1	25	0.1	0.2	1	35	0.91	1
	C3	EVOH-1	50	0.2	0.2	1	35	1.12	2
	C4	EVOH-1	75	0.2	0.2	1	35	0.93	2
	C5	EVOH-1	100 (EVOHペレット)	0.2	0.2	1	35	1.02	3
比較例	C1	—	—	—	—	3	—	0.41	5
	C2	EVOH-1	25	0.8	0.2	1	45	3.48	2

[0234] 実施例 1 ～ 4 2、比較例 1 ～ 4

まず、表 4 及び表 5 に示す割合でキャリア樹脂、上記エチレンービニルアルコール共重合体、滑剤（A）及びシナジストを、2 軸押出機（日本製鋼所製

TEX 25 α 111) を用いて、シリンダー温度 180～200℃、ダイ温度 200℃、スクリー回転数 400 rpm の条件で溶融混練を行い、マスターバッチ (MB) を得た。次いで、得られたマスターバッチを、それぞれ、下記の条件で加熱することで乾燥させ、表 4、5 に示す水分含有量とした。次いで、得られたマスターバッチを、表 4、5 に示す割合でマトリックス樹脂とドライブレンドし、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物の加工性を下記の押出評価で評価した。結果を表 4、5 に示す。なお、用いたエチレンービニルアルコール共重合体、滑剤 (A)、及びシナジストの材料はいずれもフッ素を含まないため、加工助剤におけるフッ素の含有量は 0 質量%であった。

加熱条件

実施例 1～4 2、比較例 1～4 : 80℃、12 時間

[0235] <押出評価>

各材料を一軸押出機 (HAAKE 社製、Rheomex OS、L/D : 33、スクリー径 : 20 mm、ダイ径 : 2 mm) にて、シリンダー温度 170～200℃、ダイ温度 200℃、せん断速度 450 / 秒の条件で 60 分間押出し、以下の項目で評価した。

なお、各試験運転の前には、15 質量%シリカ入り線状低密度ポリエチレンをホッパーに投入し、スクリー回転数を 150 rpm に上げ、約 15 分パージを行った。次いで、試験に使用するのと同じマトリックス樹脂を投入し約 15 分パージを行った後、スクリー回転数を 30 rpm に戻して温度が安定するまで押出を行い、初期圧力が戻っていることを確認してから、次の実験を行った。初期圧力が戻っていない場合は、初期圧力が戻るまで、上記のパージ作業を繰り返してから次の実験を行った。

(メルトフラクチャー (MF) 状態)

マトリックス樹脂のみで、全面にメルトフラクチャーが発生している状態で圧力が安定するまで押出を行い、その後のスクリーが見えた時点をゼロとし、60 分間押出した。加工助剤又はマスターバッチを使用する例はゼロの

時点でこれらをホッパーに投入した。そして、押出初期のストランド及び押出完了時のストランドの外観を目視及び触診で確認し、押出初期に見られたMFの変化を以下の基準で評価した。値が小さいものほど良好である。

消失：MFが完全に消失

消失しない：MFがマトリックス樹脂のみの場合と変わらない、又は、MFが減少するが、完全には消失しない

(ダイビルドアップ (DBU))

MFが完全に消失したサンプルについて、ロングラン成形(3時間)での押出評価を行い、押出後のダイの状態を目視で確認し、DBU(目やに)の有無を評価した。

1～5の5段階で評価した。値が小さいものほどDBUの発生量が少なく良好であり、1はDBUが発生しなかったことを示す。

[0236] <マスターバッチのMFR>

実施例43～45に関して、表6に示す割合でキャリア樹脂及び添加剤を、2軸押出機(日本製鋼所製TEX25 α III)を用いて、シリンダー温度180～200℃、ダイ温度200℃、スクリー回転数400rpmの条件で添加剤の濃度が25質量%となるように熔融混練を行い、マスターバッチ(MB)を得た。得られたマスターバッチについて、MFR(g/10min)を測定した。(ASTM D 1238に準拠、190℃、荷重2.16kgfの条件)

[0237]

[表4]

	マトリックス樹脂	MB組成				添加濃度(質量%) (EVOH-A/ キャリア樹脂+ EVOH+A)	MB中の 水分量 (%)	添加濃度(ppm) (EVOH-A/ キャリア樹脂 +EVOH+A)	吐出評価	
		キャリア樹脂	EVOH	滑剤 (A)	質量比 (EVOH/ 滑剤(A))				MF状態	DBU (5段階)
比較例1	LLDPE-1	—	-	-	-	-	-	-	消失しない	5
比較例2	LLDPE-1	LLDPE-2	-	Polysorbate60	0/100	15	0.1	1500	消失しない	-
比較例3	LLDPE-1	LLDPE-2	-	Zn-Si	0/100	15	0.1	1500	消失しない	-
比較例4	LLDPE-1	LLDPE-2	-	PE-wax#1	0/100	15	0.1	1500	消失しない	-
実施例1	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	-	100/0	15	0.1	1500	消失	5
実施例2	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	90/10	15	0.1	1500	消失	1
実施例3	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	40/60	15	0.1	1500	消失	3
実施例4	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	80/20	15	0.1	1500	消失	1
実施例5	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	60/40	15	0.1	1500	消失	2
実施例6	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	70/30	15	0.1	1500	消失	1
実施例7	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	70/30	15	0.1	1000	消失	1
実施例8	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	70/30	15	0.1	600	消失	1
実施例9	LLDPE-1	LLDPE-4	EVOH-2	Zn-Si	70/30	15	0.1	1500	消失	1
実施例10	LLDPE-1	LDPE	EVOH-2	Zn-Si	70/30	15	0.1	1500	消失	1
実施例11	LLDPE-3	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-Si	70/30	15	0.1	1500	消失	1
実施例12	LLDPE-3	LLDPE-4	EVOH-2	Zn-Si	70/30	15	0.1	1500	消失	1
実施例13	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Mg-C18(OH)	90/10	15	0.1	1500	消失	1
実施例14	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Mg-C18(OH)	40/60	15	0.1	1500	消失	3
実施例15	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Mg-C18(OH)	80/20	15	0.1	1500	消失	2
実施例16	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Mg-C18(OH)	60/40	15	0.1	1500	消失	2
実施例17	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Mg-C18(OH)	70/30	15	0.1	1500	消失	2
実施例18	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Polysorbate60	90/10	15	0.1	1500	消失	1
実施例19	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Polysorbate60	40/60	15	0.1	1500	消失	3
実施例20	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Polysorbate60	80/20	15	0.1	1500	消失	2
実施例21	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Polysorbate60	60/40	15	0.1	1500	消失	2
実施例22	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Polysorbate60	70/30	15	0.1	1500	消失	2
実施例23	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#1	90/10	15	0.1	1500	消失	2
実施例24	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#1	40/60	15	0.1	1500	消失	4
実施例25	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#1	80/20	15	0.1	1500	消失	3
実施例26	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#1	60/40	15	0.1	1500	消失	3
実施例27	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#1	70/30	15	0.1	1500	消失	3
実施例28	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#2	90/10	15	0.1	1500	消失	2
実施例29	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#3	90/10	15	0.1	1500	消失	2
実施例30	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PE-wax#4	90/10	15	0.1	1500	消失	4

[0238]

[表5]

	マトリックス樹脂	マスターバッチ組成				添加濃度(質量%) ((EVOH+シナジスト)/ ア樹脂+EVOH+シナジスト))	マスターバッチ中 の水分量(質量%)	添加濃度(ppm) (マトリックス樹脂+キャリア 樹脂+EVOH+シナジスト))	押出評価	
		キャリア樹脂	EVOH	シナジスト	質量比 (EVOH/シナジスト)				MF状態	DBU (5段階)
実施例31	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PEG	95/5	15	0.1	1500	消失	1
実施例32	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PEG	70/30	15	0.1	1500	消失	2
実施例33	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PEO	95/5	15	0.1	1500	消失	1
実施例34	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PEO	70/30	15	0.1	1500	消失	2
実施例35	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PCL	95/5	15	0.1	1500	消失	2
実施例36	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	PCL	70/30	15	0.1	1500	消失	3
実施例37	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Petax MV1072	95/5	15	0.1	1500	消失	1
実施例38	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Petax MV1072	70/30	15	0.1	1500	消失	2
実施例39	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	MB50-002	95/5	15	0.1	1500	消失	2
実施例40	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	MB50-002	70/30	15	0.1	1500	消失	3
実施例41	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Genicplast Pellet S	95/5	15	0.1	1500	消失	2
実施例42	LLDPE-1	LLDPE-2	EVOH-2	Genicplast Pellet S	70/30	15	0.1	1500	消失	3

[0239] [表6]

	マスターバッチ組成					MFR (g/10min)
	キャリア樹脂	EVOH	滑剤(A)	シナジスト	質量比 (EVOH/滑剤(A)/シ ナジスト)	
実施例43	LLDPE-2	EVOH-2	—	—	100/0/0	1.8
実施例44	LLDPE-2	EVOH-2	Zn-St	—	90/10/0	4.1
実施例45	LLDPE-2	EVOH-2	—	PEG	95/0/5	2.9

添加剤濃度(質量%)
((EVOH+滑剤(A)+シナジスト)/(キャリア樹脂+EVOH+滑剤(A)+シナジスト))

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を含み、
水分含有量が0.3質量%以下である加工助剤。
- [請求項2] 前記エチレンービニルアルコール共重合体は、190℃、荷重2.16kgfにおけるメルトフローレートが40g/10分以下である請求項1記載の加工助剤。
- [請求項3] 前記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン含有量が5～50モル%である請求項1又は2記載の加工助剤。
- [請求項4] 前記エチレンービニルアルコール共重合体は、190℃、荷重2.16kgfにおけるメルトフローレートが1.5g/10分以上50g/10分以下であり、
前記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン含有量が32～48モル%である請求項1～3のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項5] 熱可塑性樹脂（A）を更に含むマスターバッチである請求項1～4のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項6] 前記熱可塑性樹脂（A）は、ポリオレフィン樹脂である請求項5記載の加工助剤。
- [請求項7] 前記ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンである請求項6記載の加工助剤。
- [請求項8] 前記熱可塑性樹脂（A）及び前記エチレンービニルアルコール共重合体の質量比（熱可塑性樹脂（A）：エチレンービニルアルコール共重合体）が99：1～40：60である請求項5～7のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項9] 前記熱可塑性樹脂（A）は、低密度ポリエチレン、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン及びチーグラ－・ナッタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレンからなる群より選択される少なくとも1種であり、
前記熱可塑性樹脂（A）及び前記エチレンービニルアルコール共重合体の質量比（熱可塑性樹脂（A）：エチレンービニルアルコール共重

- 合体) が 9 3 : 7 ~ 2 5 : 7 5 である請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項10] フッ素を実質的に含まない請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項11] 1 9 0 ° C、荷重 2 . 1 6 k g f におけるメルトフローレートが 0 . 0 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分である請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項12] 請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の加工助剤と、熱可塑性樹脂 (B) とを含む熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項13] 前記熱可塑性樹脂 (B) は、ポリオレフィン樹脂である請求項 1 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項14] 前記ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンである請求項 1 3 記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項15] 前記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量が 0 . 0 0 1 ~ 2 質量%である請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項16] 前記熱可塑性樹脂 (B) は、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン及びチーグラール・ナッタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種であり、
前記エチレンービニルアルコール共重合体の含有量が 0 . 0 4 ~ 0 . 2 質量%である請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項17] 請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を用いたフィルム。
- [請求項18] 混合工程及び吐出工程を含む請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の加工助剤の製造方法。
- [請求項19] 混合工程及び吐出工程を含む請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

[請求項20] 成形工程を含む請求項 1 7 記載のフィルムの製造方法。