

## 明 細 書

発明の名称：

加工助剤、マスターバッチ、熱可塑性樹脂組成物及びフィルム

### 技術分野

[0001] 本開示は、加工助剤、マスターバッチ、熱可塑性樹脂組成物及びフィルムに関する。

### 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、2では、高分子量のポリエチレングリコールを含む加工助剤が提案されている。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：特表2017-538833号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2005/0070644号明細書

### 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及びマスターバッチ、並びに、これらを用いた熱可塑性樹脂組成物及びフィルム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、融点65℃以上の生分解性ポリマーを含む加工助剤である

。

- [0007] 本開示（２）は、前記生分解性ポリマーの融点が１９０℃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、前記生分解性ポリマーは、脂肪族ポリエステルである本開示（１）又は（２）記載の加工助剤である。
- [0009] 本開示（４）は、前記脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸及びポリブチレンサクシネートからなる群より選択される少なくとも一種である本開示（３）記載の加工助剤である。
- [0010] 本開示（５）は、前記生分解性ポリマーは、１９０℃、荷重２．１６ｋｇｆにおけるメルトフローレートが０．０１～５００ｇ／１０分である本開示（１）～（４）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0011] 本開示（６）は、融点８０℃以下のポリオール、ポリカプロラクトン、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本開示（１）～（５）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0012] 本開示（７）は、前記ポリオールは、ポリエチレングリコール及び／又はポリエチレンオキシドである本開示（６）記載の加工助剤である。
- [0013] 本開示（８）は、前記ポリエチレングリコールの数平均分子量が１，０００～５０，０００、前記ポリエチレンオキシドの粘度平均分子量が１００，０００～１０，０００，０００、前記ポリカプロラクトンの重量平均分子量が２，０００～１００，０００である本開示（７）記載の加工助剤である。
- [0014] 本開示（９）は、前記生分解性ポリマー及び前記シナジストの質量比（生分解性ポリマー：シナジスト）が９９．９：０．１～１０：９０である本開示（６）～（８）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0015] 本開示（１０）は、エチレンービニルアルコール共重合体を含む本開示（１）～（９）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0016] 本開示（１１）は、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（１０）記載の加工助剤である。

- [0017] 本開示（１２）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１０～５０モル％である本開示（１０）又は（１１）記載の加工助剤である。
- [0018] 本開示（１３）は、前記生分解性ポリマー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（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体）が９５：５～１０：９０である本開示（１０）～（１２）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0019] 本開示（１４）は前記生分解性ポリマー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（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体）が９２：８～７０：３０である本開示（１０）～（１３）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0020] 本開示（１５）は前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記シナジストの質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：シナジスト）が１～９８：１～９８：１～９８である本開示（１０）～（１４）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0021] 本開示（１６）は前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記シナジストの質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：シナジスト）が２５～９０：５～７０：５～７０である本開示（１０）～（１５）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0022] 本開示（１７）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種である滑剤（Ａ）を含む本開示（１）～（１６）のいずれかに記載の加工助剤である。
- [0023] 本開示（１８）は前記生分解性ポリマー及び前記滑剤（Ａ）の質量比（生分解性ポリマー：滑剤（Ａ））が９９：１～１：９９である本開示（１７）記載の加工助剤である。
- [0024] 本開示（１９）は前記生分解性ポリマー及び前記滑剤（Ａ）の質量比（生分解性ポリマー：滑剤（Ａ））が９０：１０～４０：６０である本開示（１７

）又は（１８）記載の加工助剤である。

[0025] 本開示（２０）は前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記滑剤（Ａ）の質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：滑剤（Ａ））が１～９８：１～９８：１～９８である本開示（１７）～（１９）のいずれかに記載の加工助剤である。

[0026] 本開示（２１）は前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記滑剤（Ａ）の質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：滑剤（Ａ））が２５～９３：５～７０：２～７０である本開示（１７）～（２０）のいずれかに記載の加工助剤である。

[0027] 本開示（２２）はフッ素を実質的に含まない本開示（１）～（２１）のいずれかに記載の加工助剤である。

[0028] 本開示（２３）は、本開示（１）～（２２）のいずれかに記載の加工助剤と、熱可塑性樹脂（Ａ）とを含むマスターバッチである。

[0029] 本開示（２４）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（２３）記載のマスターバッチである。

[0030] 本開示（２５）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（２４）記載のマスターバッチである。

[0031] 本開示（２６）は、前記熱可塑性樹脂（Ａ）及び前記加工助剤の質量比（熱可塑性樹脂（Ａ）：加工助剤）が９９：１～５：９５である本開示（２３）～（２５）のいずれかに記載のマスターバッチである。

[0032] 本開示（２７）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（２３）～（２６）のいずれかに記載のマスターバッチである。

[0033] 本開示（２８）は、本開示（１）～（２２）のいずれかに記載の加工助剤、及び／又は、本開示（２３）～（２７）のいずれかに記載のマスターバッチと、熱可塑性樹脂（Ｂ）とを含む熱可塑性樹脂組成物である。

[0034] 本開示（２９）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（２８）記載の熱可塑性樹脂組成物である。

- [0035] 本開示（３０）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（２９）記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0036] 本開示（３１）は、前記加工助剤の含有量が０．００１～５質量％である本開示（２８）～（３０）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0037] 本開示（３２）は、本開示（２８）～（３１）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。
- [0038] 本開示（３３）は、混合工程及び吐出工程を含む本開示（１）～（２２）のいずれかに記載の加工助剤の製造方法である。
- [0039] 本開示（３４）は、混合工程及び吐出工程を含む本開示（２３）～（２７）のいずれかに記載のマスターバッチの製造方法である。
- [0040] 本開示（３５）は、混合工程及び吐出工程を含む本開示（２８）～（３１）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。
- [0041] 本開示（３６）は、成形工程を含む本開示（３２）記載のフィルムの製造方法である。

### 発明の効果

- [0042] 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

- [0043] 以下、本開示を具体的に説明する。

- [0044] ＜加工助剤＞

本開示の加工助剤は、融点６５℃以上の生分解性ポリマーを含む。

- [0045] 本明細書において、生分解ポリマーは、自然界において微生物が関与して低分子化合物に分解される生分解性を有するものであり、例えば、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）、ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート／アジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、ポリジオキサノン、ポリ（２－オキセタノン）等の脂肪族ポリエステル、ポロブチレンサクシネート／テレフタレート、ポリブチレンアジペート／テレフタレート（ＰＢＡＴ）、ポリテトラメチレンアジペート／テレフタレート等の芳香族脂肪族

ポリエステル、デンプン、セルロース、キチン、キトサン、グルテン、ゼラチン、ゼイン、大豆タンパク、コラーゲン、ケラチン等の天然高分子、ポリヒドロキシアルカノール（PHA）等が知られている。さらに、PHAには、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）（PHB）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート／3-ヒドロキシバレレート）（PHBV）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート／3-ヒドロキシヘキサノエート）（PHBH）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート／4-ヒドロキシブチレート）等がある。

[0046] 上記ポリ乳酸は、L-乳酸及び／又はD-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。他のモノマー単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコール等のグリコール化合物、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス（p-カルボキシフェニル）メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸等のジカルボン酸、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸、カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1, 5-オキセパン-2-オン等のラクトン類を挙げることができる。

[0047] 上記生分解性ポリマーの分子量や分子量分布は、実質的に押出成形加工が可能であれば、特に制限されるものではない。

[0048] 本開示の加工助剤は、上記生分解性ポリマーの内、融点65℃以上のものを用いた場合に熱可塑性樹脂の加工性を顕著に改善できることを見出し、完成

したものである。融点 65℃以上の生分解性ポリマーとしては、PLA、PBS等の脂肪族ポリエステルが好ましく、PLA、PBSが特に好ましい。

[0049] 上記生分解性ポリマーの融点は、65℃以上であればよいが、好ましくは70℃以上、より好ましくは75℃以上、更に好ましくは80℃以上であり、また、好ましくは190℃以下、より好ましくは185℃以下、更に好ましくは180℃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。

[0050] 上記生分解性ポリマーのメルトフローレート(MFR)は、好ましくは0.01g/10分以上、より好ましくは0.05g/10分以上、更に好ましくは0.1g/10分以上であり、また、好ましくは500g/10分以下、より好ましくは300g/10分以下、更に好ましくは150g/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。

[0051] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマーの含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上である。上限は特に限定されず、100質量%であってもよいが、後述のシナジストと併用する場合、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下である。

[0052] 上記生分解性ポリマーは、下記式1で表される構造単位を含むことがこのましい。



(式1中、Xは、単結合又は官能基を有していてもよい2価の基であり、Y及びZは、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-C(=NR')$ )

O—、—OC(=NR')O—、—S—、—S(=O)—、—S(=O)O—、—OS(=O)O—、—S(=O)<sub>2</sub>—、—S(=O)<sub>2</sub>O—、—OS(=O)<sub>2</sub>O—、—P(=O)—、—P(=O)O—、—OP(=O)O—、—P(=O)<sub>2</sub>—、—P(=O)<sub>2</sub>O—、—OP(=O)<sub>2</sub>O—、—NR'—、及び、—C(OR')R'—(式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基である。)からなる群より選択される少なくとも1種で構成される基であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基であり、

n及びmは、それぞれ独立して、0～10の整数であり、

X、Y及びZの少なくとも一つが、—C(=O)—、—C(=O)O—、—OC(=O)O—又は—C(OR')R'—である。)

[0053] 上記式1中、Xは、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>からなる群より選択される少なくとも1種で構成される2価の基であり、

X<sup>1</sup>は、—C(=O)—、—C(=NR')—、—S(=O)<sub>2</sub>—、—NR'—、—CR'R'—、及び、—C(OR')R'—(式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基である。)からなる群より選択される少なくとも1種で構成される基であり、

X<sup>2</sup>は、置換基を有してもよい炭素数1～12の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0054] 上記式1中、Xは、—C(=O)—、—CR'R'—、及び、—C(OR')R'—(式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基である。)からなる群より選択される少なくとも1種を含む2価の基であることがより好ましい。

[0055] 上記式1中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～7の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～4の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子又は炭素数1の炭化水素基であることが更に好ましい。

- [0056] 上記式 1 中、Y 及び Z が、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-C(=NR')O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-NR'-$ 、及び  $-C(OR')R'-$  (式中、 $R'$  は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 1～10 の炭化水素基である。) からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される基であることが好ましい。
- [0057] 上記式 1 中、Y 及び Z が、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$  からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される基であることが好ましい。
- [0058] 上記式 1 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～7 の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子又は炭素数 1 の炭化水素基であることが更に好ましい。
- [0059]  $n$  及び  $m$  は、それぞれ独立して、0～8 の整数であることが好ましく、0～6 の整数であることがより好ましく、0～4 の整数であることが更に好ましく、0～2 の整数であることが特に好ましい。
- [0060] 本開示の加工助剤は、融点 80℃ 以下のポリオール、ポリカプロラクトン、シリコーン、及びポリアミド-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く、融点 80℃ 以下のポリオール、及び、ポリカプロラクトン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より好ましい。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。
- [0061] 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。
- [0062] 上記ポリオールは、例えば、 $A[(OR^{11})_{x_2}OR^{12}]_{y_2}$  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、 $y_2$ は、2又は3であり、 $(OR^{11})_{x_2}$ 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。

[0063] 上記ポリオールは、 $R^{11}$ がそれぞれ、 $-CH_2CH_2-$ 又はポリ(オキシプロピレン)であり、 $R^{11}$ がそれぞれ、 $-C_3H_6-$ である、ポリ(オキシエチレン)等のホモポリマーとすることができる。

[0064] 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、 $(-OC_2H_4-)_a$ ブロック及び $(-OC_3H_6-)_b$ ブロックを含むポリマーであり、 $a + b$ は、10～230, 000である)を有する鎖とすることもできる。

[0065] 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)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-$ 又は $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-$ であり、 $R^{12}$ 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。

[0066] 上記ポリオールは、ジカルボン酸、及び $A[(OR^{11})_{x_2}OR^{12}]_{y_2}$ 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 $\times 2$ は、上で定義されているとおりであり、 $R^{12}$ は水素であり、 $y_2$ は2である形態であってもよい。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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  $\eta_{sp}$  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 ( $\eta_{sp}/c$ ) 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。

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

[0070] 上記ポリカプロラク톤は、 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -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。

[0071] 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（GPC）法によるポリスチレン換算により測定する。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 好ましくは、シリコーンポリマーは、式Aに相当し、 $[R^{13}_3SiO_{1/2}]_{a2}$   
 $[SiR^{13}_2O_{2/2}]_{b2}$  $[R^{13}_3SiO_{3/2}]_{c2}$  $[SiO_{4/2}]_{d2}$ 、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15000の整数である。

[0076] 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、 $tert$ -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、C1からC6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。

[0077]  $R^{13}$ の例はまた、不飽和C1からC18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C1からC18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。

- [0078] 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。
- [0079] 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。
- [0080]  $R^{13}$  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。
- [0081] 好ましくは、 $a^2 + b^2 + c^2 + d^2$  は、少なくとも10、更に好ましくは少なくとも100、特に好ましくは少なくとも1000および最大で15000、更に好ましくは最大で10000、特に好ましくは最大で7000の数を意味する。
- [0082] 好ましくは、 $c^2 + d^2$  は $\leq 0.1 \times (a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ 、特に $c^2 + d^2 \leq 0.05 \times (a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ を意味する。
- [0083] 好ましくは、全ての残基  $R^{13}$  の少なくとも50%、更に好ましくは少なくとも70%、特に好ましくは少なくとも80%がメチル残基を意味する。
- [0084] 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 $2^\circ$ 、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 $1\text{ sec}^{-1}$ 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1000mPa・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。
- [0085] 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、Journ

al 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。  
。

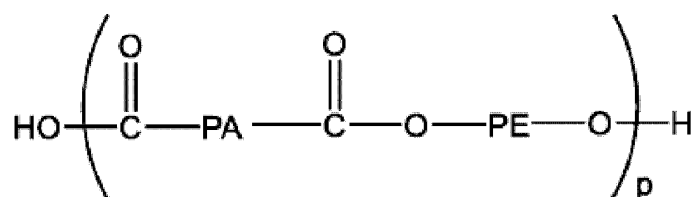
- [0086] UHMWポリシロキサンの重合度は、 $>1000$ から約 $14000$ までの範囲にあり、これは $74\text{ kg/mol}$ から $1000\text{ kg/mol}$ の間の数平均分子量に相当する。
- [0087] 典型的なUHMWポリシロキサンは、好ましくはDIN EN ISO 3219:1994およびDIN 53019に従って空中浮遊回転式レオメーターで測定された $10\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $50\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間、好ましくは $15\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $30\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間の動的粘度を有し、ここで、 $0.5\text{ mm}$ 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 $25\text{ mm}$ )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、 $0.1\text{ sec}^{-1}$ 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。
- [0088] 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。
- [0089] 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。
- [0090] 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。

[0091] 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。

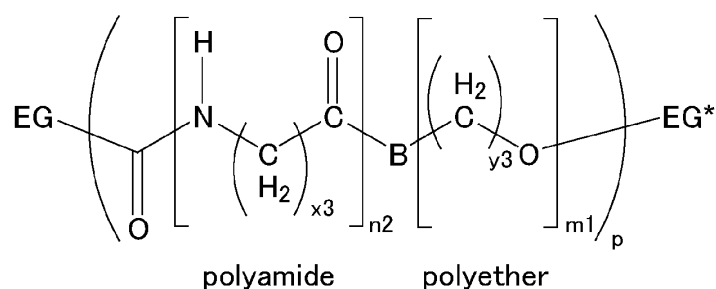
本開示のいくつかの実施形態において、PEBA共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

[化1]



[0092] 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]

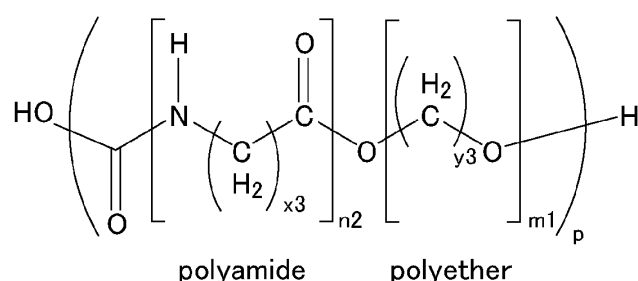


[0093] ここで、EGは第1の特定されていない末端基、Bは特定されていない架橋基、EG\*は第2の特定されていない末端基であり、EG、BおよびEG\*は

P E B A 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、 $n_2$  はポリアミドブロックの長さを示し、 $x_3$  はポリアミドブロック内のアミド成分の長さを示し、 $m_1$  はポリ（エーテル）ブロックの長さを示し、 $y_3$  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 P E B A 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、P E B A 共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

[化3]



[0094] ここで、 $n_2$  はポリアミドブロックの長さを示し、 $x_3$  はポリアミドブロック内のアミド成分の長さを示し、 $m_1$  はポリ（エーテル）ブロックの長さを示し、 $y_3$  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 P E B A 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。

[0095] 上記 P E B A 共重合体におけるポリアミドブロックは、ポリアミドー 1 2（P A - 1 2）、ポリアミドー 1 1（P A - 1 1）、ポリアミドー 6（P A - 6）、またはポリアミドー 6 6（P A - 6 6）に由来する。

[0096] P E B A 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。

[0097] 実施形態では、P E B A 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 1 0 0 から約 1 5, 0 0 0 g / m o l、または約 3 0 0 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3000 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。

[0098] 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500,000 g/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400,000 g/mol、または10,000から300,000 g/mol、10,000から250,000 g/mol、または15,000から300,000 g/mol、または20,000から300,000 g/mol、または15,000から200,000 g/mol、または20,000から200,000 g/mol、または30,000から250,000 g/mol、または約25,000から約75,000 g/mol、または約50,000から約75,000 g/mol、または約100,000から約150,000 g/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10,000 g/mol、少なくとも20,000 g/mol、少なくとも25,000 g/mol、25,000 g/molを超える、少なくとも30,000 g/mol、30,000 g/molを超える、少なくとも35,000 g/mol、35,000 g/molを超える、少なくとも50,000 g/mol、または50,000 g/molを超える。

[0099] 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

、 $000\text{ g/mol}$ 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 $250,000\text{ g/mol}$ 、又は約 $100,000$ から約 $150,000\text{ g/mol}$ 、又は約 $125,000$ から約 $150,000\text{ g/mol}$ 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。

[0100] 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%を占める。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%を占める。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、 $1:3\sim3:1$ 、または $1:2\sim2:1$ 、または $3:2\sim1:3$ 、または $2:3\sim3:1$ 、または約 $1:1$ の範囲であってもよい。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

- [0106] 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、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-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。
- [0107] 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、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-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。
- [0108] 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。
- [0109] 上記PEBA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ii) 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。
- [0110] 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、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、数平均分子量 $M_n$ が約25,000から約75,000 g/molである。
- [0111] 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、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、数平均分子量 $M_n$ が約50,000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<sub>n</sub>が約66,100g/molである。

[0112] 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、重量平均分子量M<sub>w</sub>が約100,000～約150,000g/molである。

[0113] 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、重量平均分子量M<sub>w</sub>が約125,000～約150,000g/molである。

[0114] 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<sub>w</sub>が約134,000g/molである。

[0115] 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6（PA-6）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。

上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー6（PA-6）であるポリアミドブロックと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とを含み、ここで、ポリアミドー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。

[0116] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー6（PA-6）であるポリアミドブロックと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とを含み、ここで、ポリアミドー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。

[0117] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミドー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。

[0118] 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*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、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、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。

[0119] 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、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み、ここで、ポリアミド-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。

[0120] 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、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み、ここで、ポリアミド-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。

[0121] 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、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み、ここで、ポリアミド-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。

[0122] 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、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み、ここで、ポリアミド-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-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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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 SA 01 MED、PEBAX 2533 SD 02、PEBAX 3533 SA 01、PEBAX 3533 SA 01 MED、PEBAX 3533 SP01、PEBAX 4011、PEBAX 4033 SA 01、PEBAX 4033 SA 01 MED、PEBAX 4

033 SP01、PEBAX 4533 SA 01、PEBAX 4533 SA 01 MED、PEBAX 4533 SP01、PEBAX 5513 SA 01、PEBAX 5513 SP01、PEBAX 5533 SA 01、PEBAX 5533 SA 01 MED、PEBAX 5533 SN 70 BLACK、PEBAX 5533 SP01、PEBAX SA 01、PEBAX 6333 SA 01 MED、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 4033 SA 01 MED、PEBAX 4033 SP01、PEBAX 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 MV 5533 SP01、PEBAX MV 5533、PEBAX MV 5533 SP01、PEBAX RNEW（登録商標） 30R51 SA 01、PEBAX RNEW 35R53 SP01、PEBAX RNEW 70R53 SP01、PEBAX RNEW 55R53 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。

[0126] 上記PEBA共重合体は、VESTAMID D、VESTAMID DX、VESTAMID E、VESTAMID EX、VESTAMID C

are、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。

[0127] 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。

[0128] 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40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0129] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマー及び上記シナジストの質量比（生分解性ポリマー：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、99.5：0.5～30：70であることがより好ましく、99：1～50：50であることが更に好ましく、98：2～60：40が特に好ましい。上記質量比は、99.5：0.5～70：30であってもよく、99：1～85：15であってもよく、98：2～92：8であってもよい。本開示の加工助剤がエチレンービニルアルコール共重合体を含まない場合、上記質量比は、99.9：0.1～10：90であってもよく、99.5：0.5～70：30であってもよく、99：1～85：15であってもよく、98：2～92：8であってもよい。

[0130] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマー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%以上が好ましい。上記生分解性ポリマー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。

- [0131] 本開示の加工助剤は、上記生分解性ポリマー及び上記シナジスト以外の成分を含んでいてもよい。
- [0132] 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。
- [0133] 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分以上であり、また、好ましくは40g/10分以下、より好ましくは20g/10分以下、更に好ましくは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。
- [0134] 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%以上であり、また、好ましくは50モル%以下、より好ましくは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。
- [0135] 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、エチレンー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。
- [0136] 上記エチレンー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。
- [0137] 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、エチレンー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（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -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。

[0138] 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、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン等の $\alpha$ -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。

[0139] 上記エチレンー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。

[0140] 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90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

[0141] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマー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（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体）は、99：3～50：50であることが好ましい。上記質量比は、95：5～60：40であることがより好ましく、92：8～70：30であることが更に好ましく、90：10～75：25が特に好ましい。上記質量比は、95：5～10：90であってもよいし、90：10～75：25であってもよいし、80：20～60：40であってもよいし、6

0 : 40 ~ 40 : 60であってもよい。

[0142] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマー及び上記エチレンービニルアルコール共重合体及びシナジストの質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：シナジスト）は、1 ~ 98 : 1 ~ 98 : 1 ~ 98であることが好ましく、25 ~ 90 : 5 ~ 70 : 5 ~ 70であることが更に好ましく、56 ~ 88 : 7 ~ 39 : 5 ~ 37であることが最も好ましい。

[0143] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマー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10質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%以上である。上記生分解性ポリマー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、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。

[0144] 本開示の加工助剤は、滑剤（A）を含むことが好ましい。

[0145] 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い。

[0146] 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または、脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。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、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またはグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。

[0147] 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。

[0148] 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またはジオクチルアジペートが好ましい。

[0149] 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1,2-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またはデカグリセリンステアレートが好ましい。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 上記金属石鹼としては、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。

[0154] 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。)

[0155] 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。

[0156]  $R^5$ 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。

[0157]  $R^5$ 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

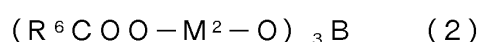
リン酸残基等が挙げられる。

[0158]  $R^5$ 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。

[0159]  $M^1$ 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。

[0160]  $n_1$ 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。

[0161] 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。)

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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、ラウリル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。

[0168] 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。

[0169] 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、

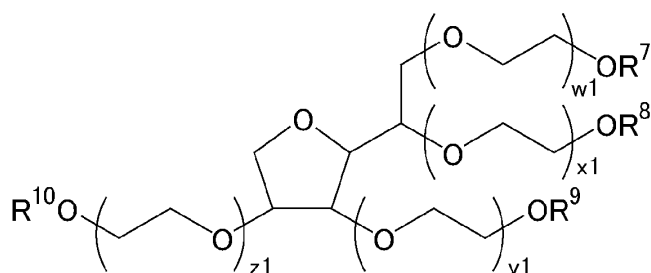
ヘキサパルミチン酸スクロース、ペンタエルカ酸スクロース、ペンタヒドロキシステアリン酸スクロース、ポリオレイン酸スクロース、ポリステアリン酸スクロース、ポリダイズ油脂肪酸スクロース、ポリパーム脂肪酸スクロース、ポリベヘン酸スクロース、ポリラウリン酸スクロース、ポリリノール酸スクロース、ポリ綿実脂肪酸スクロース、ミリスチン酸スクロース、ヤシ脂肪酸スクロース、ラウリン酸スクロース、リシノレイン酸スクロース、安息香酸スクロース、酢酸ジステアリン酸スクロース、酢酸ステアリン酸スクロース等のショ糖脂肪酸エステル；ヤシ油脂肪酸グルコシド、ラウリルグルコシド、デシルグルコシド、ミリスチルグルコシド、パルミチルグルコシド、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。

[0170] 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。

[0171] 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]



[0172] ここで、 $R^7 \sim R^{10}$ の1つは直鎖脂肪酸部分であり、 $R^7 \sim R^{10}$ の他の3つはそれぞれ水素である。

また、 $w_1$ 、 $x_1$ 、 $y_1$ 、 $z_1$ は $10 < w_1 + x_1 + y_1 + z_1 < 40$ の整数である。好ましくは $15 < w_1 + x_1 + y_1 + z_1 < 25$ 、より好ましくは $w_1 + x_1 + y_1 + z_1 = 20$ である。

また、直鎖脂肪酸部分は、式 $(C=O)(CH_2)_aCH_3$ であることが好ましい。

式が $(C=O)(CH_2)_b(CH) = (CH)(CH_2)_cCH_3$ 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。

[0173] 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。

[0174] 「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。

[0175] 「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。

- [0176] 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。
- [0177] 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 I 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 ( $R^7 \sim R^{10}$  の残りの場合は水素である) 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ートを含む。
- [0178] 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 99 質量 % 以下、より好ましくは 60 質量 % 以下、更に好ましくは 40 質量 % 以下である。
- [0179] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマーと上記滑剤 (A) の質量比 (生分解性ポリマー : 滑剤 (A)) は、99 : 1 ~ 1 : 99 であることが好ましく、90 : 10 ~ 40 : 60 であることが更に好ましく、80 : 20 ~ 60 : 40 であることが最も好ましい。
- [0180] 本開示の加工助剤において、上記生分解性ポリマーと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 (生分解性ポリマー : エチレンービニルアルコール共重合体 : 滑剤 (A)) は、1 ~ 98 : 1 ~ 98 : 1 ~ 98 であることが好ましく、25 ~ 93 : 5 ~ 70 : 2 ~ 70 であることが更に好ましく、72 ~ 86 : 10 ~ 24 : 4 ~ 18 であることが最も好ましい。
- [0181] 上記生分解性ポリマーと、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) の好適な組み合わせとしては、上記生分解性ポリマーであるポリ

乳酸及び／又はポリブチレンサクシネートと、エチレンービニルアルコール共重合体と、上記滑剤（A）であるステアリン酸亜鉛、ヒドロキシステアリン酸マグネシウム及び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種との組み合わせがあげられる。ただし、上記以外の組み合わせであってもよい。

[0182] 本開示の加工助剤は、劣化防止剤を含むことが好ましい。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 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－*t*－ブチル－*p*－クレゾール、２，６－ジ－*t*－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－*t*－アミル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－*t*－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－*t*－ブチルフェノール、２－*t*－ブチル－４－エチル－６－*t*－オクチルフェノール、２－イソブチル－４－エチル－６－*t*－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、*D,L*－ $\alpha$ －トコフェロール、ステアリル $\beta$ －（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，６－ジ－*t*－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－*t*－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－*t*－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６

ー t-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ- t-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- t-ブチルフェノール)、2, 2'-ブチリデンビス(2-t-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-t-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-t-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- t-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- t-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-t-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-t-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[3-(3, 5-ジ- t-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-t-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- t-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- t-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- t e r t-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- t-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- t e r t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が

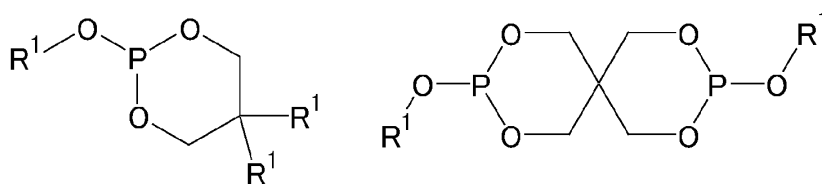
より好ましく、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕が更に好ましい。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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]



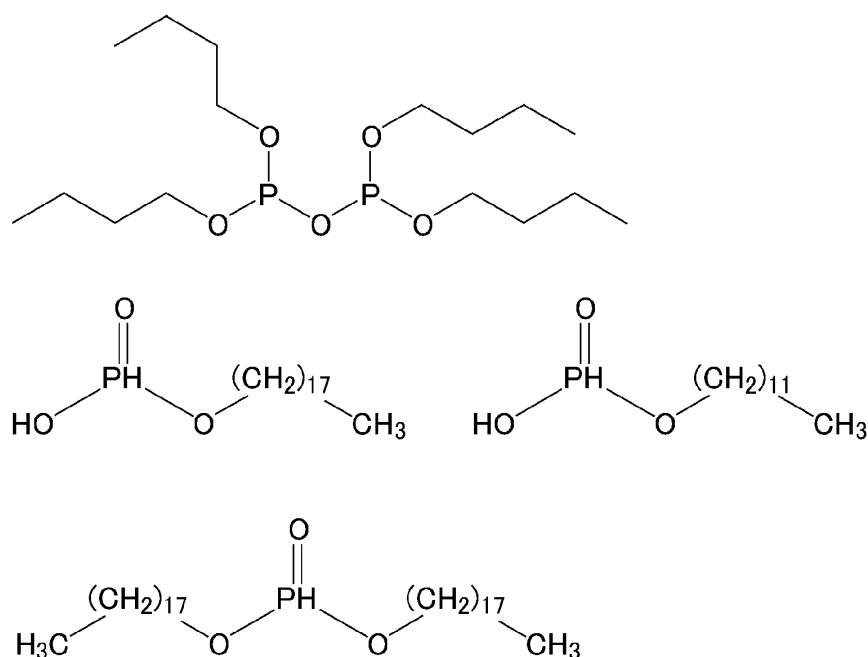
（ただし、 $R^1$ は、炭素数1から16の直鎖の又は分岐のアルキル基、アリール基から成る群から選択され、 $R^1$ は、各々同一であっても異なってもよい）、及び $P(OR^1)_3$ の式（ただし、 $R^1$ は、炭素数4から32の直鎖の又は分岐のアルキル基から成る群から選択される）で表される化合物が挙げられ、より具体的には、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリイソデシル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸トリヘキサデシル、亜リン酸トリオクタデシル、亜リン酸トリベヘニル、亜リン酸トリアラキジル、亜リン酸トリセリル、亜リン酸トリオレイル、亜リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、例えば、亜リン酸モ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。

[0189] 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'－ビス（2－ヒドロキシエチル）エステルが挙げられる。

[0190] 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。

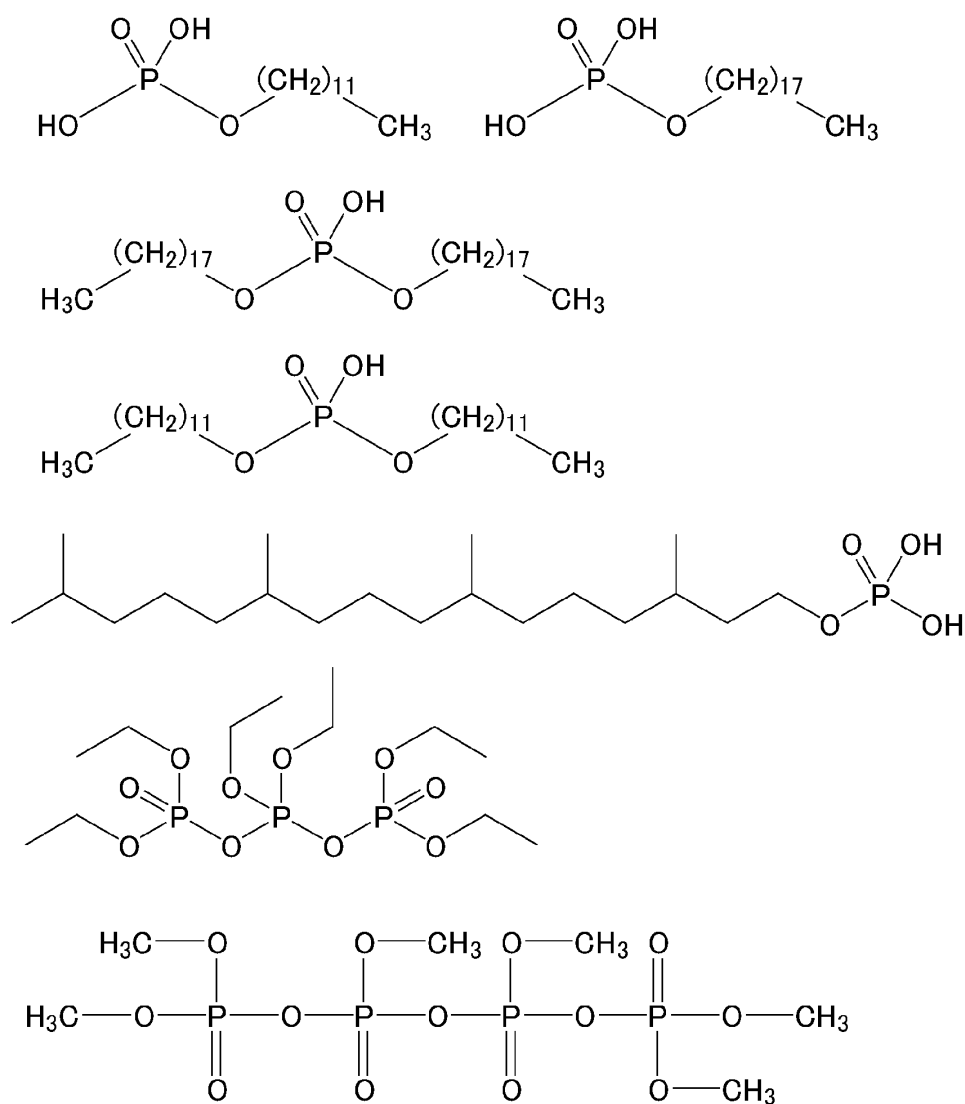
[0191] [化6]



[0192] 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。

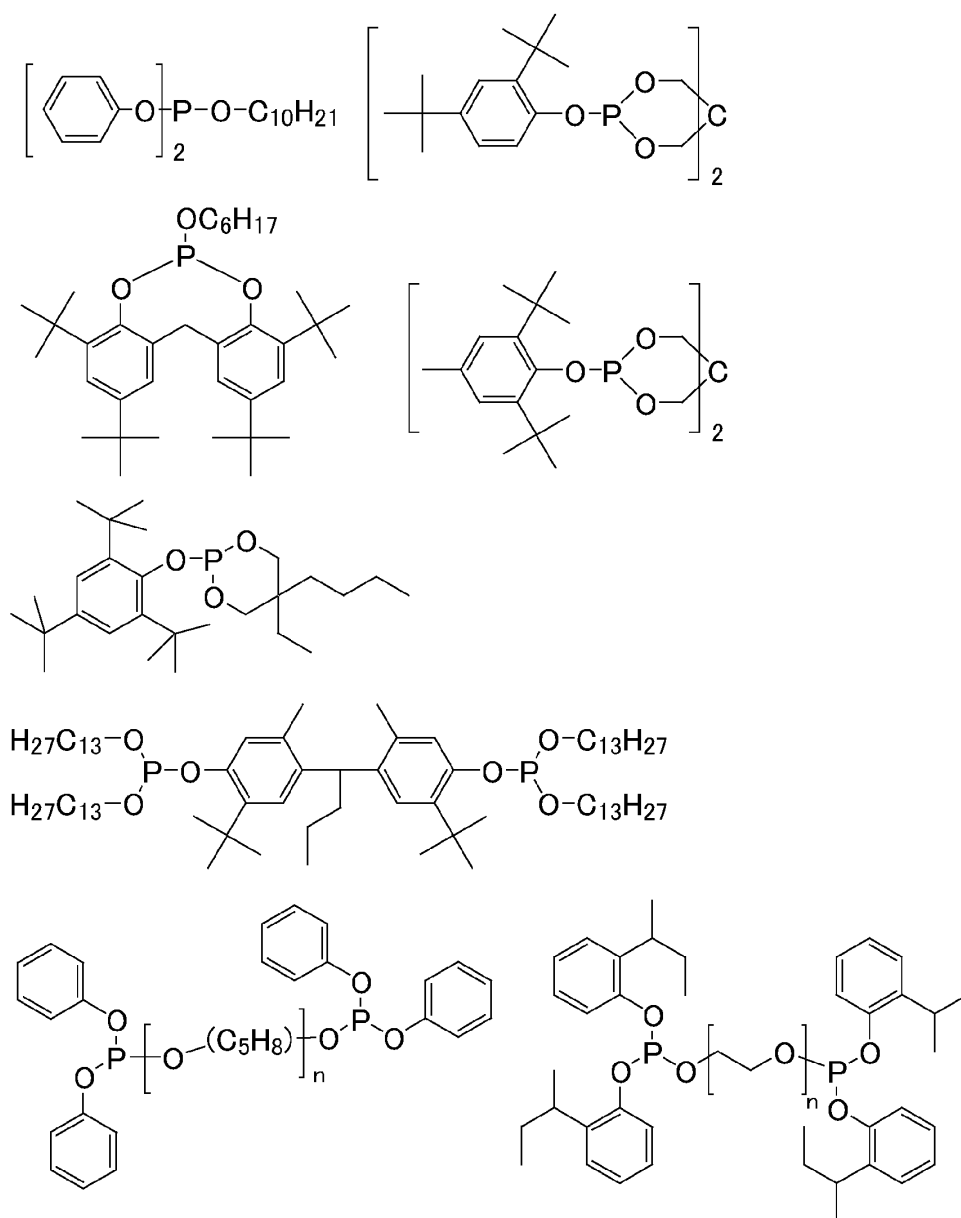
[0193] [化7]



[0194] 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。

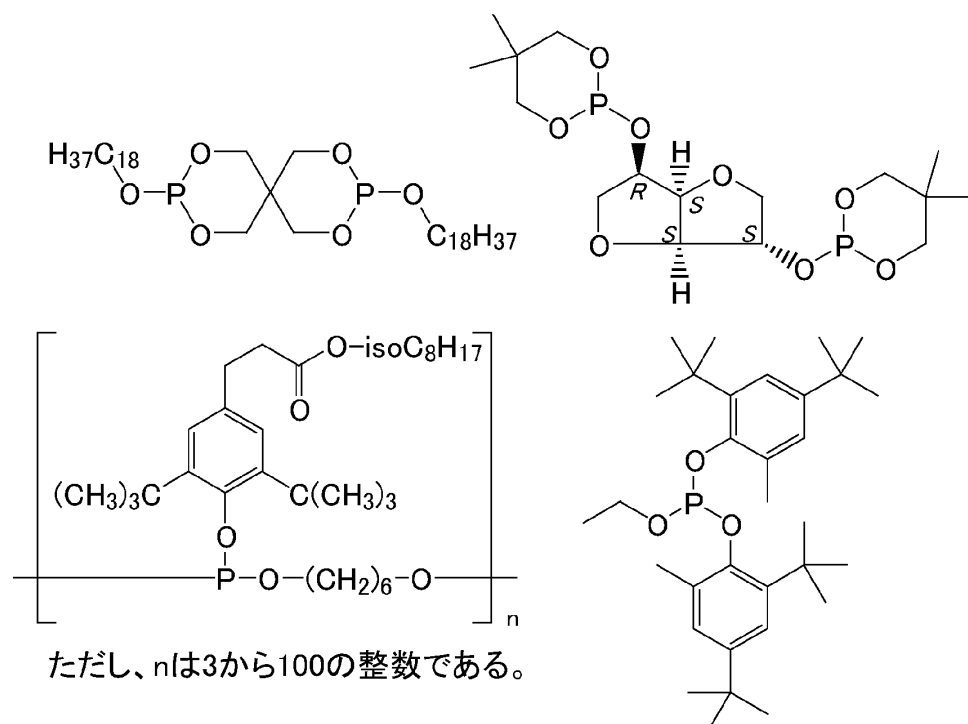
[0195] リン酸骨格を有する上記劣化防止剤としては、亜リン酸塩が好ましい。亜リン酸塩の例として、以下の化合物が挙げられる。

[0196] [化8]



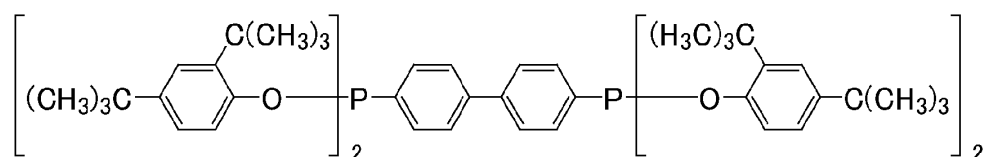
[0197]

[化9]



[0198]

[化10]



- [0199] 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。
- [0200] 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。
- [0201] 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。
- [0202] 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。
- [0203] 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。
- [0204] 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30質量%以上、更に好ましくは40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。
- [0205] 本開示の加工助剤は、フッ素を実質的に含まない。「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10ppm以下（好ま

しくは1 p p m以下、より好ましくは0. 1 p p m以下) 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。

[0206] 本開示の加工助剤は、例えば、上記生分解性ポリマー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。

[0207] 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。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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。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。

[0211] 本開示の加工助剤は、熱可塑性樹脂（特に、ポリオレフィン樹脂）用の加工助剤として特に有用である。

[0212] <マスターバッチ>

本開示のマスターバッチは、本開示の加工助剤と、熱可塑性樹脂（A）とを含む。

本開示の加工助剤は、熱可塑性樹脂等の対象物にそのまま添加してもよいが、マスターバッチの状態で添加することで、計量安定性や良好な分散性が得られるという点で、加工性の改善効果がより良好となる。

[0213] 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。

[0214] 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、C<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>  $\alpha$ -オレフィン、好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>  $\alpha$ -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/cm<sup>3</sup>未満、しばしば0.935 g/cm<sup>3</sup>以下、例え

ば、0.900、0.905、または0.910 g/cm<sup>3</sup>から0.920、0.925、0.927、0.930、0.935、または0.945 g/cm<sup>3</sup>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 D4703-10a、手順Cの下で成形し、テスト前にASTM D618-08 (23±2°Cおよび相対湿度50±10%)の下で40時間静置する。

[0215] 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<sup>3</sup>の範囲内のように、0.945 g/cm<sup>3</sup>以上の密度を有する。

[0216] さらにポリマーの例としては、2以上のC<sub>2</sub>~C<sub>40</sub> α-オレフィンの共重合体、例えばC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub> 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C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub> 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C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 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C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 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%

t %の低い値から94、95、95.5、91、92、97、94、97.5、または98wt %の高い値までの範囲で、少なくとも96wt %、または96.5wt %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C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>  $\alpha$ -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）。

[0217] エチレン系、プロピレン系、または他の $\alpha$ -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 $\alpha$ -オレフィンモノマーが意図されている。例えば、 $\alpha$ -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C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>  $\alpha$ -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C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル分岐またはアリール基を有する $\alpha$ -オレフィン類が挙げられる。例えば、プロピレンを含む；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-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；とスチレン。上記のコ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、コモノマーは、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。

[0218] 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、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレンと1つ以上の $\alpha$ -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/cm<sup>3</sup>の低濃度から0.920、0.925、0.930、0.935、0.940、または0.945 g/cm<sup>3</sup>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（またはZN-LLDPE）であるか、またはそれを含む。

[0219] 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0.9

45 g/cm<sup>3</sup>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/cm<sup>3</sup>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、0.935、0.940、または0.945 g/cm<sup>3</sup>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/cm<sup>3</sup>、例えば0.912から0.925または0.915から0.918 g/cm<sup>3</sup>）。さらに他の実施形態では、ポリマーは、0.945 g/cm<sup>3</sup>から0.970 g/cm<sup>3</sup>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。

[0220] 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（HLMI）（190°C、21.6 kgの負荷でASTM D1238ごとに測定）の比率、またはHLMI/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。

- [0221] また、上記LLDPEは、チーグラ－・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。
- [0222] 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。
- [0223] 本開示のマスターバッチにおいて、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記加工助剤の質量比（熱可塑性樹脂（A）：加工助剤）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、99：1～5：95であってもよく、90：10～7：93であってもよく、75：35～8：92であってもよく、30：70～10：90であってもよい。
- [0224] 本開示のマスターバッチにおいて、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記加工助剤の合計含有量は、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、特に好ましくは100質量%である。
- [0225] 本開示のマスターバッチのメルトフローレート（MFR）は、好ましくは0.01g/10分以上、より好ましくは0.1g/10分以上、更に好ましくは1.0g/10分以上であり、また、好ましくは100g/10分以下、より好ましくは50g/10分以下、更に好ましくは20g/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。
- [0226] 本開示のマスターバッチは、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記加工助剤以外

の成分を含んでいてもよい。

[0227] 本開示のマスターバッチは、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）、上記生分解性ポリマー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マスターバッチの製造方法でもある。

[0228] 本開示のマスターバッチの製造方法では、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。

[0229] 本開示のマスターバッチ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。本開示のマスターバッチ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。

[0230] 本開示のマスターバッチは、熱可塑性樹脂（特に、ポリオレフィン樹脂）の加工性を改善するためのマスターバッチとして特に有用である。

[0231] ＜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、及び／又は、本開示のマスターバッチと、熱可塑性樹脂（Ｂ）とを含む。これにより、良好な加工性（特に、押出加工性）が得られる。

[0232] 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。

[0233] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、本開示の加工助剤及び本開示のマスターバッチの少なくとも一方を含んでいればよいが、より良好な加工性が得られるという点から、本開示のマスターバッチを含むことが好ましい。

[0234] 本開示の熱可塑性樹脂組成物が本開示のマスターバッチを含む場合、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。

[0235] 本開示の熱可塑性樹脂組成物において、上記加工助剤の含有量は、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0.06質量%以上、更により好ましくは0.10質量%以上、特に好ましくは0.15質量%以上であり、また、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下、特に好ましくは1.5質量%以下である。上記含有量は、0.001質量%以上であってよく、0.01質量%以上であってよく、0.1質量%以上であってよく、0.3質量%以上であってよく、0.5質量%以上であってよく、また、5質量%以下であってよく、2質量%以下であってよく、1.5質量%以下であってよく、1.0質量%以下であってよい。

[0236] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、上記加工助剤、上記マスターバッチ及び上記熱可塑性樹脂（B）以外の成分を含んでいてもよい。

上記加工助剤、上記マスターバッチ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；ゴム等の耐衝撃性向上剤；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。

[0237] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、本開示のマスターバッチ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）、上記生分解性ポリマーと、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。

[0238] 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。

[0239] 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。

[0240] <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。

[0241] 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。

[0242] 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、上記生分解性ポリマーの分解温度未満の温度で行う。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。

[0243] 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、ガソリントank、その他の各種産業用成形品等が挙げられる。

[0244] <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。

- [0245] 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。
- [0246] 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、上記生分解性ポリマーの分解温度未満の温度で行う。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。
- [0247] 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。
- [0248] 以上、実施形態を説明したが、特許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理解されるであろう。

### 実施例

- [0249] 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。
- [0250] 実施例及び比較例では、下記の材料を用いた。

（添加剤（生分解性ポリマー））

PBS-1：ポリブチレンサクシネート（MFR：22g／10分、融点：114℃）

PBS-2：ポリブチレンサクシネート（MFR：4g／10分、融点：85℃）

PBS-3：ポリブチレンサクシネート（MFR：250g／10分、融点：114℃）

PLA-1：ポリ乳酸（MFR：3g／10分、融点：153℃）

PLA-2：ポリ乳酸（MFR：30g／10分、融点：172℃）

PLA-3：ポリ乳酸（MFR：110g／10分、融点：174℃）

PBAT：ポリブチレンアジペートテレフタレート（MFR：4g／10分、融点：115℃）

(添加剤 (シナジスト) )

PCL : ポリカプロラクトン (Mw : 80,000、融点 : 55℃)

PEG-1 : ポリエチレングリコール (Mn : 8,000、融点 : 63℃)

PEG-2 : ポリエチレングリコール (Mn : 35,000、融点 : 63℃)

PEO-1 : ポリエチレンオキシド (Mv : 150,000~400,000、融点 : 64℃)

PEO-2 : ポリエチレンオキシド (Mv : 400,000~600,000、融点 : 65℃)

PEO-3 : ポリエチレンオキシド (Mv : 600,000~1,100,000、融点 : 66℃)

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)

(添加剤 (エチレン-ビニルアルコール共重合体) )

EVOH-1 : エチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量 : 38モル%、MFR : 1.5g/10分)

EVOH-2 : エチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量 : 32モル%、MFR : 1.6g/10分)

EVOH-3 : エチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量 : 44モル%、MFR : 1.6g/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 : 38モル%、MFR : 50g/10分)

(添加剤 (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

(添加剤 (劣化防止剤))

フェノール系 : 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) プロピオナート]

リン酸系 : 亜リン酸トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)

(マトリックス樹脂、キャリア樹脂)

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℃、d=0.926、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℃、d=0.925、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 (MFR : 0.8 g/10分、融点 : 123℃、d=0.925、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 (MFR : 2.0 g/10分、融点 : 121℃、d=0.918、MIR=23.2)

LDPE : 低密度ポリエチレン (MFR : 2.0 g/10分、融点 : 111℃、d=0.924)

[0251] 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。

[0252] 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)

M I : A S T M D 1 2 3 8 に準拠、1 9 0 ° C、荷重 2 . 1 6 k g f の M  
F R ( g / 1 0 m i n )

[0253] 融点：

D S C 装置（セイコー社製）を用い、1 0 ° C / 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。

[0254] 実施例 A 1 ~ A 1 5、比較例 A 1 ~ A 1 0

表 1 に示す割合で各材料をマトリックス樹脂（L L D P E - 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 に示す。

なお、比較例 A 3 ~ A 1 0 は、スリップにより押出不可であった。

[0255] 実施例 B 1 ~ B 8、比較例 B 1 ~ B 6

まず、表 2 に示す割合で添加剤をドライブレンドし、加工助剤を得た。次いで、得られた加工助剤を、表 2 に示す割合でマトリックス樹脂（L L D P E - 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 2 に示す。

なお、比較例 B 3 ~ B 6 は、スリップにより押出不可であった。

[0256] 実施例 C 1 ~ C 1 5、比較例 C 1 ~ C 1 0、実施例 D 1 ~ D 9、比較例 D 1 ~ D 1 1

まず、表 3、4 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 T E X α I I I）を用いて、シリンダー温度 1 8 0 ~ 2 0 0 ° C、ダイ温度 2 0 0 ° C、スクリー回転数 4 0 0 r p m の条件で熔融混練を行い、マスターバッチ（M B）を得た。次いで、得られたマスターバッチを、表 3、4 に示す割合でマトリックス樹脂（L L D P E - 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、4 に示す。

[0257] 実施例 E 1 ~ E 1 3、比較例 E 1

まず、表 5 に示す割合で添加剤をドライブレンドし、加工助剤を得た。次いで、得られた加工助剤を、表 5 に示す割合でマトリックス樹脂（L L D P E

ー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５に示す。

[0258] 実施例Ｆ１～Ｆ１６、比較例Ｆ１

まず、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ＴＥＸα１１１）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、表６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６に示す。

[0259] なお、表１～４において、以下はそれぞれ同内容である。

実施例Ａ３、Ｂ７

実施例Ａ１０、Ｂ８

実施例Ｃ３、Ｄ８

実施例Ｃ１０、Ｄ９

比較例Ａ１、Ｂ１、Ｃ１、Ｅ１、Ｆ１

比較例Ａ２、Ｂ２

[0260] ＜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

ペ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、その後のスクリュウ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。

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

（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）の有無を評価した。

表1～4では、以下の基準で3段階で評価した。値が小さいものほど良好である。

1：DBUの発生無し

2：DBUが少量発生

3：DBUが多量に発生

表5、6では、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。

また、表1～4では、3段階評価、5段階評価の両方を併記した。

（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

ったものは「－」と表記した。

[0261] [表1]

|     |     | 加工助剤組成 | 熱可塑性樹脂組成物中の<br>添加剤濃度<br>(質量%) | 押出評価       |       |              |              |                 |
|-----|-----|--------|-------------------------------|------------|-------|--------------|--------------|-----------------|
|     |     |        |                               | MF状態       | 圧力安定性 | DBU<br>(3段階) | DBU<br>(5段階) | MF消失時間<br>(min) |
| 実施例 | A1  | PBS-1  | 1.00                          | 1          | 2.52  | 3            | 4            | 38              |
|     | A2  | PBS-1  | 0.60                          | 1          | 2.91  | 3            | 4            | 40              |
|     | A3  | PBS-1  | 0.50                          | 1          | 3.16  | 3            | 3            | 40              |
|     | A4  | PBS-1  | 0.20                          | 1          | 3.21  | 3            | 3            | 40              |
|     | A5  | PBS-1  | 0.05                          | 2          | 5.88  | 2            | 2            | —               |
|     | A6  | PBS-2  | 0.50                          | 1          | 3.17  | 3            | 4            | 40              |
|     | A7  | PBS-3  | 0.50                          | 2          | 5.12  | 3            | 4            | —               |
|     | A8  | PLA-1  | 1.00                          | 1          | 2.42  | 3            | 4            | 38              |
|     | A9  | PLA-1  | 0.60                          | 1          | 2.87  | 3            | 4            | 40              |
|     | A10 | PLA-1  | 0.50                          | 1          | 3.01  | 3            | 3            | 40              |
|     | A11 | PLA-1  | 0.20                          | 1          | 3.13  | 3            | 3            | 40              |
|     | A12 | PLA-1  | 0.05                          | 2          | 4.90  | 2            | 2            | —               |
|     | A13 | PLA-2  | 0.50                          | 1          | 2.98  | 3            | 4            | 40              |
|     | A14 | PLA-3  | 0.50                          | 1          | 3.21  | 3            | 4            | 50              |
|     | A15 | PBAT   | 1.00                          | 2          | 5.78  | 3            | 4            | —               |
| 比較例 | A1  | —      | 0.00                          | 3          | 0.40  | 3            | 4            | —               |
|     | A2  | PCL    | 1.00                          | 3          | 0.88  | 2            | 2            | —               |
|     | A3  | PEG-1  | 0.10                          | 押出不可(スリップ) |       |              |              |                 |
|     | A4  | PEG-1  | 0.50                          |            |       |              |              |                 |
|     | A5  | PEG-2  | 0.10                          |            |       |              |              |                 |
|     | A6  | PEG-2  | 0.50                          |            |       |              |              |                 |
|     | A7  | PEO-1  | 0.10                          |            |       |              |              |                 |
|     | A8  | PEG-1  | 0.50                          |            |       |              |              |                 |
|     | A9  | PEO-3  | 0.10                          |            |       |              |              |                 |
|     | A10 | PEO-3  | 0.50                          |            |       |              |              |                 |

[0262]

[表2]

|     | 加工助剂組成 |       |                 |       | 熱可塑性樹脂組成物中の<br>添加剤1+添加剤2の濃度<br>(質量%) | 押出評価       |              |              |                 |    |
|-----|--------|-------|-----------------|-------|--------------------------------------|------------|--------------|--------------|-----------------|----|
|     | 添加剤1   | 添加剤2  | 質量比<br>(添加剤1/2) | MF状態  |                                      | 圧力安定性      | DBU<br>(3段階) | DBU<br>(5段階) | MF消失時間<br>(min) |    |
| 実施例 | B1     | PBS-1 | PEG-1           | 95/5  | 0.50                                 | 1          | 2.81         | 2            | 2               | 35 |
|     | B2     | PLA-1 | PEG-1           | 95/5  | 0.50                                 | 1          | 2.12         | 2            | 2               | 30 |
|     | B3     | PLA-1 | PEG-1           | 99/1  | 0.50                                 | 1          | 2.32         | 2            | 2               | 35 |
|     | B4     | PLA-1 | PEO-1           | 90/10 | 0.50                                 | 1          | 2.56         | 2            | 2               | 35 |
|     | B5     | PLA-1 | PEO-1           | 95/5  | 0.50                                 | 1          | 2.80         | 2            | 2               | 35 |
|     | B6     | PLA-1 | PEO-3           | 95/5  | 0.50                                 | 1          | 2.99         | 3            | 3               | 40 |
|     | B7     | PBS-1 | —               | 100/0 | 0.50                                 | 1          | 3.16         | 3            | 3               | 40 |
|     | B8     | PLA-1 | —               | 100/0 | 0.50                                 | 1          | 3.01         | 3            | 3               | 40 |
| 比較例 | B1     | —     | —               | —     | 0.00                                 | 3          | 0.40         | 3            | 4               | —  |
|     | B2     | PCL   | —               | 100/0 | 1.00                                 | 3          | 0.88         | 2            | 2               | —  |
|     | B3     | —     | PEG-1           | 0/100 | 0.50                                 | 押出不可(スリップ) |              |              |                 |    |
|     | B4     | —     | PEO-1           | 0/100 | 0.50                                 |            |              |              |                 |    |
|     | B5     | PEG-1 | PEO-2           | 50/50 | 0.50                                 |            |              |              |                 |    |
|     | B6     | PEG-1 | PEO-3           | 50/50 | 0.50                                 |            |              |              |                 |    |

[0263]

[表3]

|     | マスターバッチ組成 |         |                     |      | 熱可塑性樹脂組成物中の添加剤濃度(質量%) | 押出評価  |          |          |             |    |
|-----|-----------|---------|---------------------|------|-----------------------|-------|----------|----------|-------------|----|
|     | キャリア樹脂    | 添加剤     | マスターバッチ中の添加剤濃度(質量%) | MF状態 |                       | 圧力安定性 | DBU(3段階) | DBU(5段階) | MF消失時間(min) |    |
| 実施例 | C1        | LLDPE-1 | PBS-1               | 10   | 0.50                  | 2     | 0.83     | 1        | 1           | —  |
|     | C2        | LLDPE-1 | PBS-1               | 25   | 1.00                  | 1     | 0.83     | 2        | 2           | 40 |
|     | C3        | LLDPE-1 | PBS-1               | 25   | 0.50                  | 1     | 0.97     | 1        | 1           | 40 |
|     | C4        | LLDPE-1 | PBS-1               | 50   | 1.00                  | 1     | 0.92     | 2        | 2           | 35 |
|     | C5        | LLDPE-1 | PBS-1               | 50   | 0.50                  | 1     | 1.00     | 1        | 1           | 40 |
|     | C6        | LLDPE-1 | PBS-1               | 75   | 0.50                  | 1     | 3.00     | 2        | 3           | 40 |
|     | C7        | LLDPE-1 | PBS-2               | 25   | 0.50                  | 1     | 0.99     | 1        | 1           | 40 |
|     | C8        | LLDPE-1 | PLA-1               | 10   | 0.50                  | 2     | 0.78     | 1        | 1           | —  |
|     | C9        | LLDPE-1 | PLA-1               | 25   | 1.00                  | 1     | 0.79     | 2        | 2           | 40 |
|     | C10       | LLDPE-1 | PLA-1               | 25   | 0.50                  | 1     | 0.80     | 1        | 1           | 40 |
|     | C11       | LLDPE-1 | PLA-1               | 50   | 1.00                  | 1     | 0.91     | 2        | 2           | 35 |
|     | C12       | LLDPE-1 | PLA-1               | 50   | 0.50                  | 1     | 1.03     | 1        | 1           | 40 |
|     | C13       | LLDPE-1 | PLA-1               | 75   | 0.50                  | 1     | 2.80     | 3        | 3           | 40 |
|     | C14       | LLDPE-2 | PLA-1               | 25   | 0.50                  | 1     | 0.85     | 1        | 1           | 40 |
|     | C15       | LLDPE-1 | PLA-2               | 25   | 0.50                  | 1     | 0.98     | 1        | 1           | 40 |
| 比較例 | C1        | —       | —                   | —    | 0.00                  | 3     | 0.40     | 3        | 4           | —  |
|     | C2        | LLDPE-1 | PCL-1               | 25   | 0.50                  | 3     | 0.70     | 2        | 3           | —  |
|     | C3        | LLDPE-1 | PCL-1               | 50   | 0.50                  | 3     | 0.81     | 2        | 3           | —  |
|     | C4        | LLDPE-1 | PEG-1               | 5    | 0.50                  | 2     | 3.27     | 2        | 3           | —  |
|     | C5        | LLDPE-1 | PEG-2               | 5    | 0.15                  | 2     | 2.50     | 2        | 3           | —  |
|     | C6        | LLDPE-1 | PEG-2               | 5    | 0.50                  | 2     | 2.70     | 2        | 3           | —  |
|     | C7        | LLDPE-1 | PEO-1               | 5    | 0.10                  | 3     | 2.01     | 2        | 3           | —  |
|     | C8        | LLDPE-1 | PEO-1               | 5    | 0.50                  | 2     | 2.50     | 2        | 3           | —  |
|     | C9        | LLDPE-1 | PEO-3               | 5    | 0.10                  | 3     | 1.98     | 2        | 3           | —  |
|     | C10       | LLDPE-1 | PEO-3               | 5    | 0.50                  | 3     | 2.40     | 2        | 3           | —  |

[0264]

[表4]

|     | マスターバッチ組成 |         |       |             |                            | 熱可塑性樹脂組成物中の添加剤1+添加剤2の濃度(質量%) | 押出評価 |       |          |          |             |
|-----|-----------|---------|-------|-------------|----------------------------|------------------------------|------|-------|----------|----------|-------------|
|     | キャリア樹脂    | 添加剤1    | 添加剤2  | 質量比(添加剤1/2) | マスターバッチ中の添加剤1+添加剤2の濃度(質量%) |                              | MF状態 | 圧力安定性 | DBU(3段階) | DBU(5段階) | MF消失時間(min) |
| 実施例 | D1        | LLDPE-1 | PBS-1 | PEG-1       | 95/5                       | 25                           | 1    | 0.85  | 1        | 1        | 35          |
|     | D2        | LLDPE-1 | PLA-1 | PEG-1       | 95/5                       | 25                           | 1    | 0.78  | 1        | 1        | 30          |
|     | D3        | LLDPE-1 | PLA-1 | PEG-1       | 99/1                       | 25                           | 1    | 0.90  | 1        | 1        | 40          |
|     | D4        | LLDPE-1 | PLA-1 | PEO-1       | 90/10                      | 25                           | 1    | 0.85  | 1        | 1        | 35          |
|     | D5        | LLDPE-1 | PLA-1 | PEO-1       | 95/5                       | 25                           | 1    | 0.80  | 1        | 1        | 35          |
|     | D6        | LLDPE-1 | PLA-1 | PEO-3       | 95/5                       | 25                           | 1    | 0.95  | 1        | 1        | 40          |
|     | D7        | LLDPE-1 | PLA-1 | PCL         | 95/5                       | 25                           | 1    | 0.96  | 1        | 1        | 40          |
|     | D8        | LLDPE-1 | PBS-1 | —           | 100/0                      | 25                           | 1    | 0.97  | 1        | 1        | 40          |
|     | D9        | LLDPE-1 | PLA-1 | —           | 100/0                      | 25                           | 1    | 0.80  | 1        | 1        | 40          |
| 比較例 | D1        | LLDPE-1 | —     | PEG-1       | 0/100                      | 5                            | 2    | 3.27  | 2        | 3        | —           |
|     | D2        | LLDPE-1 | —     | PEG-2       | 0/100                      | 5                            | 2    | 2.70  | 2        | 3        | —           |
|     | D3        | LLDPE-1 | —     | PEG-2       | 0/100                      | 5                            | 3    | 2.50  | 2        | 3        | —           |
|     | D4        | LLDPE-1 | —     | PEO-1       | 0/100                      | 5                            | 3    | 2.01  | 2        | 3        | —           |
|     | D5        | LLDPE-1 | —     | PEO-1       | 0/100                      | 5                            | 2    | 2.50  | 2        | 3        | —           |
|     | D6        | LLDPE-1 | —     | PEO-3       | 0/100                      | 5                            | 3    | 1.98  | 2        | 3        | —           |
|     | D7        | LLDPE-1 | —     | PEO-3       | 0/100                      | 5                            | 3    | 2.40  | 2        | 3        | —           |
|     | D8        | LLDPE-1 | PEG-1 | PEO-2       | 50/50                      | 5                            | 2    | 3.01  | 2        | 3        | —           |
|     | D9        | LLDPE-1 | PEG-1 | PEO-3       | 50/50                      | 5                            | 3    | 2.99  | 2        | 3        | —           |
|     | D10       | LLDPE-1 | PEG-1 | PEO-3       | 50/50                      | 5                            | 2    | 3.40  | 3        | 3        | —           |
|     | D11       | LLDPE-1 | PCL   | PEO-1       | 50/50                      | 5                            | 3    | 1.60  | 2        | 3        | —           |

[0265] [表5]

|     | 加工助剂組成 |       |                 | 熱可塑性樹脂組成物中の<br>添加剤1+添加剤2の濃度<br>(質量%) | 押出評価 |                 |              |       |      |
|-----|--------|-------|-----------------|--------------------------------------|------|-----------------|--------------|-------|------|
|     | 添加剤1   | 添加剤2  | 質量比<br>(添加剤1/2) |                                      | MF状態 | MF消失時間<br>(min) | DBU<br>(5段階) | 圧力安定性 |      |
| 実施例 | E1     | PLA-1 | EVOH-1          | 95/5                                 | 0.25 | 1               | 33           | 3     | 2.31 |
|     | E2     | PLA-1 | EVOH-1          | 90/10                                | 0.25 | 1               | 30           | 3     | 1.95 |
|     | E3     | PLA-1 | EVOH-1          | 80/20                                | 0.25 | 1               | 30           | 3     | 1.89 |
|     | E4     | PLA-1 | EVOH-1          | 50/50                                | 0.25 | 1               | 30           | 3     | 1.74 |
|     | E5     | PLA-1 | EVOH-1          | 20/80                                | 0.25 | 1               | 30           | 3     | 1.92 |
|     | E6     | PLA-1 | EVOH-1          | 80/20                                | 0.10 | 1               | 32           | 3     | 2.11 |
|     | E7     | PLA-1 | EVOH-2          | 80/20                                | 0.25 | 1               | 30           | 3     | 1.91 |
|     | E8     | PLA-1 | EVOH-3          | 80/20                                | 0.25 | 1               | 30           | 3     | 1.92 |
|     | E9     | PLA-1 | EVOH-4          | 80/20                                | 0.25 | 1               | 33           | 3     | 2.89 |
|     | E10    | PLA-2 | EVOH-1          | 80/20                                | 0.25 | 1               | 30           | 3     | 1.91 |
|     | E11    | PBS-1 | EVOH-1          | 80/20                                | 0.25 | 1               | 33           | 3     | 2.76 |
|     | E12    | PLA-1 | —               | —                                    | 0.25 | 1               | 40           | 3     | 3.13 |
|     | E13    | PBS-1 | —               | —                                    | 0.25 | 1               | 40           | 3     | 3.21 |
| 比較例 | —      | —     | —               | —                                    | 3    | —               | 4            | 0.40  |      |

[0266] [表6]

|     | マスターバッチ組成 |         |       |             | 熱可塑性樹脂組成物中の添加剤1+添加剤2の濃度(質量%) | 押出評価 |             |          |       |
|-----|-----------|---------|-------|-------------|------------------------------|------|-------------|----------|-------|
|     | キャリア樹脂    | 添加剤1    | 添加剤2  | 質量比(添加剤1/2) |                              | MF状態 | MF消失時間(min) | DBU(5段階) | 圧力安定性 |
| 実施例 | F1        | LLDPE-1 | PLA-1 | 95/5        | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.55  |
|     | F2        | LLDPE-1 | PLA-1 | 90/10       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.53  |
|     | F3        | LLDPE-1 | PLA-1 | 80/20       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.53  |
|     | F4        | LLDPE-1 | PLA-1 | 50/50       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.60  |
|     | F5        | LLDPE-1 | PLA-1 | 20/80       | 25                           | 0.25 | 1           | 2        | 0.61  |
|     | F6        | LLDPE-1 | PLA-1 | 80/20       | 50                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.55  |
|     | F7        | LLDPE-1 | PLA-1 | 80/20       | 70                           | 0.25 | 1           | 2        | 0.98  |
|     | F8        | LLDPE-1 | PLA-1 | 80/20       | 25                           | 0.10 | 1           | 1        | 0.60  |
|     | F9        | LLDPE-2 | PLA-1 | 80/20       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.55  |
|     | F10       | LLDPE-1 | PLA-1 | 80/20       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.53  |
|     | F11       | LLDPE-1 | PLA-1 | 80/20       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.52  |
|     | F12       | LLDPE-1 | PLA-1 | 80/20       | 25                           | 0.25 | 1           | 2        | 1.00  |
|     | F13       | LLDPE-1 | PLA-2 | 80/20       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.53  |
|     | F14       | LLDPE-1 | PBS-1 | 80/20       | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.70  |
|     | F15       | LLDPE-1 | PLA-1 | -           | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.80  |
|     | F16       | LLDPE-1 | PBS-1 | -           | 25                           | 0.25 | 1           | 1        | 0.97  |
| 比較例 | F1        | -       | -     | -           | -                            | -    | 3           | 4        | 0.40  |

## 実施例 1～83、比較例 1～3

まず、表 7～9 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 TEX25α111）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。次いで、得られたマスターバッチを、表 7～9 に示す割合でマトリックス樹脂とドライブレンドした際の加工性を下記の押出評価で評価した。結果を表 7～9 に示す。なお、用いた添加剤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。

## [0267] &lt;押出評価&gt;

実施例 1～72、比較例 1～3 に関して、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 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。

（保存安定性試験）

実施例 29、実施例 36、実施例 41、実施例 46、実施例 47 に関して、ロングラン成形（3 時間）後にストランドサンプルを採取し、80℃の条件で 24 時間静置した。24 時間経過後、ストランド表面の滑り性について感応評価（触感）を行い、試験前後の滑り性を以下の基準で評価した。結果を表 8 に示す。

有：試験後の方が試験前よりも滑り性が高い

無：試験前後で変化なし

#### [0268] ＜フィルム成形＞

実施例 73 ～ 83 に関して、各材料を単層インフレーション成形機（インフレーションダイ径 25 mm、ダイギャップ 0.8 mm）にて、シリンダー温度 170℃、ダイ温度 200℃、せん断速度 90 / 秒の条件で 70 分間押出し、以下項目で評価した。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、約 60 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 60 分パージを行った後、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。

#### [0269] （メルトフラクチャー（MF）消失時間）

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、70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、押出初期のフィルム及び押出開始後フィルムの外観を目視及び触診で確認し、消失した時間を記録した。時間が短いものほど良好である。結果を表9に示す。

[0270] (圧力安定性)

MFが消失して5分経過した後、20分間、押出圧力を1分間隔で測定し、その標準偏差を算出した。値が0に近いほど良好である。結果を表9に示す。

[0271] (フィルム厚み)

フィルム押出開始後、50分、60分、70分の時点で、フィルムを3分間採取した。採取したフィルムに対して、測定箇所をフィルムTD方向に対して1点設定し、25℃において、MD方向に対してフィルム厚みをそれぞれ25点(計75点)測定し、平均値、最大値、最小値を算出した。そして、下記式から厚みムラを算出した。結果を表9に示す。

厚みムラ(%) = (最大厚み(最大値) - 最小厚み(最小値)) / 平均厚み(平均値) × 100

[0272] <マスターバッチのMFR>

実施例84～91に関して、表10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TEX25αIII)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)。結果を表10に示す。

[0273]

[表7]

|       | マトリックス樹脂 | マスターバッチ組成 |       |        |                     | 添加剤濃度 (ppm)<br>※1        | 押出評価 |              |
|-------|----------|-----------|-------|--------|---------------------|--------------------------|------|--------------|
|       |          | キャリア樹脂    | 添加剤1  | 添加剤2   | シナジスト               | 質量比<br>(添加剤1/添加剤2/シナジスト) | MF状態 | DBU<br>(5段階) |
| 実施例1  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEG-1               | 76/19/5                  | 消失   | 1            |
| 実施例2  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEG-1               | 56/14/30                 | 消失   | 1            |
| 実施例3  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEG-1               | 85/10/5                  | 消失   | 1            |
| 実施例4  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEG-1               | 63/7/30                  | 消失   | 1            |
| 実施例5  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEO-1               | 76/19/5                  | 消失   | 1            |
| 実施例6  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEO-1               | 56/14/30                 | 消失   | 1            |
| 実施例7  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEO-1               | 85/10/5                  | 消失   | 1            |
| 実施例8  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PEO-1               | 63/7/30                  | 消失   | 1            |
| 実施例9  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PCL                 | 76/19/5                  | 消失   | 2            |
| 実施例10 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PCL                 | 56/14/30                 | 消失   | 2            |
| 実施例11 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PCL                 | 85/10/5                  | 消失   | 2            |
| 実施例12 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | PCL                 | 63/7/30                  | 消失   | 2            |
| 実施例13 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | MB50-002            | 76/19/5                  | 消失   | 2            |
| 実施例14 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | MB50-002            | 56/14/30                 | 消失   | 2            |
| 実施例15 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | MB50-002            | 85/10/5                  | 消失   | 2            |
| 実施例16 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | MB50-002            | 63/7/30                  | 消失   | 2            |
| 実施例17 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Genioplast Pellet S | 76/19/5                  | 消失   | 2            |
| 実施例18 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Genioplast Pellet S | 56/14/30                 | 消失   | 2            |
| 実施例19 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Genioplast Pellet S | 85/10/5                  | 消失   | 2            |
| 実施例20 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Genioplast Pellet S | 63/7/30                  | 消失   | 2            |
| 実施例21 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Pebax MV1072        | 76/19/5                  | 消失   | 1            |
| 実施例22 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Pebax MV1072        | 56/14/30                 | 消失   | 1            |
| 実施例23 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Pebax MV1072        | 85/10/5                  | 消失   | 1            |
| 実施例24 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | Pebax MV1072        | 63/7/30                  | 消失   | 1            |

※1：((添加剤1+添加剤2+シナジスト)/(マトリックス樹脂+キャリア樹脂+添加剤1+添加剤2+シナジスト))

[0274]

[表8]

|       | マトリックス樹脂 | マスターバッチ組成 |               |               |               |                      | 添加剤濃度 (ppm) ※ 2 | 押出評価  |           | 保存安定性 |
|-------|----------|-----------|---------------|---------------|---------------|----------------------|-----------------|-------|-----------|-------|
|       |          | キャリア樹脂    | 添加剤 1         | 添加剤 2         | 添加剤 3         | 質量比 (添加剤1/添加剤2/添加剤3) |                 | MF状態  | DBU (5段階) |       |
| 比較例1  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | —             | —             | —             | —                    | —               | 消失しない | 5         |       |
| 比較例2  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | Polysorbate60 | —             | —             | 100/0/0              | 1500            | 消失しない | —         |       |
| 比較例3  | LLDPE-1  | LLDPE-2   | Zn-St         | —             | —             | 100/0/0              | 1500            | 消失しない | —         |       |
| 実施例22 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Zn-St         | —             | 90/10/0              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例23 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Zn-St         | —             | 40/60/0              | 1500            | 消失    | 3         |       |
| 実施例27 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Zn-St         | —             | 80/20/0              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例28 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Zn-St         | —             | 60/40/0              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例29 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Zn-St         | —             | 70/30/0              | 1500            | 消失    | 2         | 有     |
| 実施例30 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Zn-St         | —             | 70/30/0              | 1000            | 消失    | 2         |       |
| 実施例31 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Zn-St         | —             | 70/30/0              | 600             | 消失    | 2         |       |
| 実施例32 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PIA           | Mg-C18(OH)    | —             | 90/10/0              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例33 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Mg-C18(OH)    | —             | 40/60/0              | 1500            | 消失    | 3         |       |
| 実施例34 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Mg-C18(OH)    | —             | 80/20/0              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例35 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Mg-C18(OH)    | —             | 60/40/0              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例36 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Mg-C18(OH)    | —             | 70/30/0              | 1500            | 消失    | 2         | 有     |
| 実施例37 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Polysorbate60 | —             | 90/10/0              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例38 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Polysorbate60 | —             | 40/60/0              | 1500            | 消失    | 3         |       |
| 実施例39 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Polysorbate60 | —             | 80/20/0              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例40 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Polysorbate60 | —             | 60/40/0              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例41 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | Polysorbate60 | —             | 70/30/0              | 1500            | 消失    | 2         | 有     |
| 実施例42 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 93/5/2               | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例43 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 35/63/2              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例44 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 25/5/70              | 1500            | 消失    | 3         |       |
| 実施例45 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 25/63/12             | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例46 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 72/18/10             | 1500            | 消失    | 1         | 無     |
| 実施例47 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         | 無     |
| 実施例48 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 80/10/10             | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例49 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 86/10/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例50 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 1000            | 消失    | 1         |       |
| 実施例51 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 600             | 消失    | 1         |       |
| 実施例52 | LLDPE-1  | LLDPE-4   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例53 | LLDPE-1  | LDPE      | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例54 | LLDPE-3  | LLDPE-4   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例55 | LLDPE-3  | LDPE      | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例56 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Zn-St         | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例57 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PIA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 93/5/2               | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例58 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 35/63/2              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例59 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 25/5/70              | 1500            | 消失    | 3         |       |
| 実施例60 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 25/63/12             | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例61 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 72/18/10             | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例62 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例63 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 80/10/10             | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例64 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Mg-C18(OH)    | 86/10/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例65 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PIA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 93/5/2               | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例66 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 35/63/2              | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例67 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 25/5/70              | 1500            | 消失    | 3         |       |
| 実施例68 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 25/63/12             | 1500            | 消失    | 2         |       |
| 実施例69 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 72/18/10             | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例70 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 77/19/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例71 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 80/10/10             | 1500            | 消失    | 1         |       |
| 実施例72 | LLDPE-3  | LLDPE-2   | PLA           | EV0H-1        | Polysorbate60 | 86/10/4              | 1500            | 消失    | 1         |       |

※2: ( (添加剤1+添加剤2+添加剤3)/(マトリックス樹脂+キャリア樹脂+添加剤1+添加剤2+添加剤3)

[表9]

|       | マトリックス樹脂 | マスターバッチ組成 |       |       |                        | 添加剤濃度<br>(ppm)<br>※ 3 | 添加剤濃度<br>(ppm)<br>※ 4 | 添加剤濃度<br>(ppm)<br>※ 5 | MF<br>消失時間<br>(min) | フィルム押出評価 |         |         |             |
|-------|----------|-----------|-------|-------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|----------|---------|---------|-------------|
|       |          | キャリア樹脂    | 添加剤 1 | 添加剤 2 | 劣化防止剤                  |                       |                       |                       |                     | 圧力安定性    | 平均値(μm) | 最大値(μm) | 厚みムラ<br>(%) |
| 実施例73 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | フェノール系                 | 2000                  | —                     | 1000                  | 40                  | 0.538    | 68      | 73      | 13          |
| 実施例74 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | リン酸系                   | 2000                  | —                     | 1000                  | 40                  | 0.936    | 67      | 74      | 15          |
| 実施例75 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | フェニノール系：リン酸系<br>=50:50 | 2000                  | —                     | 1000                  | 40                  | 0.454    | 68      | 69      | 6           |
| 実施例76 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | フェニノール系：リン酸系<br>=50:50 | 2000                  | —                     | 500                   | 40                  | 0.722    | 65      | 73      | 14          |
| 実施例77 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | フェニノール系：リン酸系<br>=50:50 | 2000                  | —                     | 700                   | 40                  | 0.519    | 65      | 70      | 11          |
| 実施例78 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | フェニノール系：リン酸系<br>=50:50 | 2000                  | —                     | 1500                  | 40                  | 0.453    | 67      | 68      | 6           |
| 実施例79 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | フェニノール系：リン酸系<br>=30:70 | 2000                  | —                     | 1000                  | 40                  | 0.461    | 67      | 69      | 6           |
| 実施例80 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | フェニノール系：リン酸系<br>=70:30 | 2000                  | —                     | 1000                  | 40                  | 0.499    | 68      | 72      | 10          |
| 実施例81 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PIA   | EVOH  | フェニノール系：リン酸系<br>=50:50 | 1600                  | 400                   | 1000                  | 20                  | 0.451    | 70      | 73      | 6           |
| 実施例82 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | EVOH  | フェニノール系：リン酸系<br>=50:50 | 1800                  | 200                   | 1000                  | 20                  | 0.455    | 69      | 71      | 6           |
| 実施例83 | LLDPE-1  | LLDPE-2   | PLA   | —     | —                      | 2000                  | —                     | —                     | 40                  | 3.224    | 65      | 73      | 20          |

※ 3 : (添加剤1/ (マトリックス樹脂+キャリア樹脂+添加剤1+劣化防止剤) )  
※ 4 : (添加剤2/ (マトリックス樹脂+キャリア樹脂+添加剤1+劣化防止剤) )  
※ 5 : (劣化防止剤/ (マトリックス樹脂+キャリア樹脂+添加剤1+劣化防止剤) )

[0276] [表10]

|       | マスターバッチ組成 |       |        |       |                             | 添加剤温度(wt%)<br>( (添加剤1+添加剤2+添加剤3)/(キャリア樹脂+添加剤1+添加剤2+添加剤3) ) | MFR<br>(g/10min) |
|-------|-----------|-------|--------|-------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|------------------|
|       | キャリア樹脂    | 添加剤1  | 添加剤2   | 添加剤3  | 質量比<br>(添加剤1/添加剤2/<br>添加剤3) |                                                            |                  |
| 実施例84 | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | —     | 90/10/0                     | 10                                                         | 3.7              |
| 実施例85 | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | —     | 90/10/0                     | 25                                                         | 4.1              |
| 実施例86 | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | —     | 80/20/0                     | 10                                                         | 3.2              |
| 実施例87 | LLDPE-2   | PLA-1 | EVOH-1 | —     | 80/20/0                     | 25                                                         | 3.3              |
| 実施例88 | LLDPE-2   | PLA   | Zn-St  | —     | 90/10/0                     | 10                                                         | 5.1              |
| 実施例89 | LLDPE-2   | PLA   | Zn-St  | —     | 90/10/0                     | 25                                                         | 9.8              |
| 実施例90 | LLDPE-2   | PLA   | EVOH-1 | Zn-St | 77/19/4                     | 10                                                         | 3.7              |
| 実施例91 | LLDPE-2   | PLA   | EVOH-1 | Zn-St | 77/19/4                     | 25                                                         | 5.6              |

### 請求の範囲

- [請求項1] 融点 65℃以上の生分解性ポリマーを含む加工助剤。
- [請求項2] 前記生分解性ポリマーの融点が 190℃以下である請求項1記載の加工助剤。
- [請求項3] 前記生分解性ポリマーは、脂肪族ポリエステルである請求項1又は2記載の加工助剤。
- [請求項4] 前記脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸及びポリブチレンサクシネートからなる群より選択される少なくとも一種である請求項3記載の加工助剤。
- [請求項5] 前記生分解性ポリマーは、190℃、荷重2.16kgfにおけるメルトフローレートが0.01～500g/10分である請求項1～4のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項6] 融点80℃以下のポリオール、ポリカプロラクトン、シリコン、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請求項1～5のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項7] 前記ポリオールは、ポリエチレングリコール及び／又はポリエチレンオキッドである請求項6記載の加工助剤。
- [請求項8] 前記ポリエチレングリコールの数平均分子量が1,000～50,000、前記ポリエチレンオキッドの粘度平均分子量が100,000～1,000,000、前記ポリカプロラクトンの重量平均分子量が2,000～100,000である請求項7記載の加工助剤。
- [請求項9] 前記生分解性ポリマー及び前記シナジストの質量比（生分解性ポリマー：シナジスト）が99.9：0.1～10：90である請求項6～8のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項10] エチレンービニルアルコール共重合体を含む請求項1～9のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項11] 前記エチレンービニルアルコール共重合体は、190℃、荷重2.1

- 6 k g f におけるメルトフローレートが 4 0 g / 1 0 分以下である請求項 1 0 記載の加工助剤。
- [請求項12] 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 1 0 ～ 5 0 モル%である請求項 1 0 又は 1 1 記載の加工助剤。
- [請求項13] 前記生分解性ポリマー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（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体）が 9 5 : 5 ～ 1 0 : 9 0 である請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項14] 前記生分解性ポリマー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（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体）が 9 2 : 8 ～ 7 0 : 3 0 である請求項 1 0 ～ 1 3 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項15] 前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記シナジストの質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：シナジスト）が 1 ～ 9 8 : 1 ～ 9 8 : 1 ～ 9 8 である請求項 1 0 ～ 1 4 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項16] 前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記シナジストの質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：シナジスト）が 2 5 ～ 9 0 : 5 ～ 7 0 : 5 ～ 7 0 である請求項 1 0 ～ 1 5 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項17] 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 種である滑剤（A）を含む請求項 1 ～ 1 6 のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項18] 前記生分解性ポリマー及び前記滑剤（A）の質量比（生分解性ポリマー：滑剤（A））が 9 9 : 1 ～ 1 : 9 9 である請求項 1 7 記載の加工助剤。
- [請求項19] 前記生分解性ポリマー及び前記滑剤（A）の質量比（生分解性ポリマー：滑剤（A））が 9 0 : 1 0 ～ 4 0 : 6 0 である請求項 1 7 又は 1

8記載の加工助剤。

- [請求項20] 前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記滑剤（A）の質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：滑剤（A））が1～98：1～98：1～98である請求項17～19のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項21] 前記生分解性ポリマー、前記エチレンービニルアルコール共重合体及び前記滑剤（A）の質量比（生分解性ポリマー：エチレンービニルアルコール共重合体：滑剤（A））が25～93：5～70：2～70である請求項17～20のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項22] フッ素を実質的に含まない請求項1～21のいずれかに記載の加工助剤。
- [請求項23] 請求項1～22のいずれかに記載の加工助剤と、熱可塑性樹脂（A）とを含むマスターバッチ。
- [請求項24] 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23記載のマスターバッチ。
- [請求項25] 前記ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンである請求項24記載のマスターバッチ。
- [請求項26] 前記熱可塑性樹脂（A）及び前記加工助剤の質量比（熱可塑性樹脂（A）：加工助剤）が99：1～5：95である請求項23～25のいずれかに記載のマスターバッチ。
- [請求項27] 190℃、荷重2.16kgfにおけるメルトフローレートが0.01～100g／10分である請求項23～26のいずれかに記載のマスターバッチ。
- [請求項28] 請求項1～22のいずれかに記載の加工助剤、及び／又は、請求項23～27のいずれかに記載のマスターバッチと、熱可塑性樹脂（B）とを含む熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項29] 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28記載の熱可塑性樹脂組成物。

- [請求項30] 前記ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレンである請求項29記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項31] 前記加工助剤の含有量が0.001～5質量%である請求項28～30のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項32] 請求項28～31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33] 混合工程及び吐出工程を含む請求項1～22のいずれかに記載の加工助剤の製造方法。
- [請求項34] 混合工程及び吐出工程を含む請求項23～27のいずれかに記載のマスターバッチの製造方法。
- [請求項35] 混合工程及び吐出工程を含む請求項28～31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36] 成形工程を含む請求項32記載のフィルムの製造方法。