(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/210529 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) *C08K 3/01* (2018.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/014978

(22) 国際出願日： 2022年3月28日(28.03.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-057801 2021年3月30日(30.03.2021) JP

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

(72) 発明者: 平野 泰広 (**HIRANO Yasuhiro**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 金森 祐哉 (**KANAMORI Yuya**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/210529 A1

(54) **Title:** POLY(VINYL ALCOHOL) RESIN COMPOSITION AND INJECTION-MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称： ポリビニルアルコール系樹脂組成物及び射出成形物

(57) **Abstract:** The present invention relates to a poly(vinyl alcohol) resin composition which includes a poly(vinyl alcohol) resin (A) and which, in injection molding, has a degree of molding shrinkage of 0.4% or higher along the MD and/or the TD.

(57) 要約：本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）を含有するポリビニルアルコール系樹脂組成物であって、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が０．４％以上である、ポリビニルアルコール系樹脂組成物に関する。

明　細　書

発明の名称 ： ポリビニルアルコール系樹脂組成物及び射出成形物

技術分野

[0001]　本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂組成物及び射出成形物に関する。

背景技術

[0002]　ポリビニルアルコール系樹脂（以下、ＰＶＡ系樹脂ともいう。）などのビニルアルコール系樹脂は、耐溶剤性、ガスバリア性、強度、透明性などに優れることから、食品の包装容器などの各種成形品に用いられている。

[0003]　ＰＶＡ系樹脂を成形する方法としては、例えば溶融成形が挙げられる。溶融成形する方法としては例えば、射出成形法、Ｔダイ法やインフレーション法などの押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、真空成形法およびプレス成形等が挙げられる。

[0004]　例えば、特許文献１には、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）と、多量体アルデヒド化合物（Ｂ）とを含有し、前記多量体アルデヒド化合物（Ｂ）の含有量が、前記ＰＶＡ系樹脂（Ａ）１００質量部に対して、０．５×１０$^{-4}$～１００×１０$^{-4}$質量部である樹脂組成物が記載されている。そして、かかる樹脂組成物を用いた原料ペレットを押出成形法や射出成形法で溶融成形できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１９／０４９７７６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　しかしながら、ＰＶＡ系樹脂の射出成形においては、ＰＶＡ系樹脂が親水性であることから、ＰＶＡ系樹脂と金型とが密着しやすい。このため、射出成形物が金型から外れにくくなったり、射出成形物の一部が金型に残ったりしてしまう場合があり、ＰＶＡ系樹脂においては射出成形時の離型性の向上

が求められていた。

[0007] 上記の事情に鑑み、本発明は、射出成形時に射出成形物が金型から外れやすく、離型性に優れるＰＶＡ系樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 従来、樹脂の射出成形においては金型に対する成形収縮率は小さいほうがよいとされている。一方で本発明は、ＰＶＡ系樹脂組成物の射出成形時のＭＤ（Ｍａｃｈｉｎｅ　Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ）方向及びＴＤ（Ｔｒａｎｓｖｅｒｓｅ　Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ）方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が特定の値以上であることで、ＰＶＡ系樹脂組成物と金型とが密着し過ぎるのを抑制し、離型性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

１．ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）を含有するポリビニルアルコール系樹脂組成物であって、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が０．４％以上である、ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

２．前記成形収縮率が１．０％以下である、前記１に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

３．前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物がさらに成形収縮率調整剤（Ｂ）を含み、

前記成形収縮率調整剤（Ｂ）は、ポリビニルアルコール系樹脂以外の樹脂、無機物質、エラストマー及び疎水性材料からなる群から選択される１以上を含む、前記１又は２に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

４．前記１～３のいずれか１に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物からなるペレット。

５．前記１～３のいずれか１に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物を含む射出成形物。

発明の効果

[0010] 本発明のＰＶＡ系樹脂組成物によれば、成形収縮率が特定の範囲に調整されていることで、射出成形時に金型から外れやすく、離型性に優れるＰＶＡ系樹脂組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のＰＶＡ系樹脂組成物について詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

[0012] 本実施形態に係るポリビニルアルコール系樹脂組成物（ＰＶＡ系樹脂組成物）は、ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）（ＰＶＡ系樹脂（Ａ））を含有するＰＶＡ系樹脂組成物であって、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が０．４％以上である。ＰＶＡ系樹脂組成物の射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率を０．４％以上とすることで、ＰＶＡ系樹脂組成物と金型との密着を抑制でき、射出成形物が金型から外れやすくなり、離型性が向上する。かかる成形収縮率は０．４５％以上であるのが好ましく、０．５％以上がより好ましい。

[0013] 上記の成形収縮率は、射出成形物の形状を損なわない観点から、１．０％以下であるのが好ましく、０．９％以下がより好ましく、０．８％以下がさらに好ましい。すなわち、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が０．４％以上１．０％以下であることで、射出成形物の形状を損なわず、かつ金型から外れやすくなるため好ましい。

[0014] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物において、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が上記範囲であることが好ましく、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向の両方の成形収縮率が上記範囲であることがより好ましい。

[0015] すなわち、射出成形時のＭＤ方向の成形収縮率は、射出成形物の離形性を向上する観点から、０．４％以上が好ましく、０．４５％以上がより好ましく、０．５％以上がさらに好ましい。射出成形時のＭＤ方向の成形収縮率は

、射出成形物の形状を損なわない観点から、１．０％以下であるのが好ましく、０．９％以下がより好ましく、０．８％以下がさらに好ましい。

[0016] 射出成形時のＴＤ方向の成形収縮率は、射出成形物の離形性を向上する観点から、０．４％以上が好ましく、０．４５％以上がより好ましく、０．５％以上がさらに好ましい。射出成形時のＴＤ方向の成形収縮率は、射出成形物の形状を損なわない観点から、１．０％以下であるのが好ましく、０．９％以下がより好ましく、０．８％以下がさらに好ましい。

[0017] 射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向の成形収縮率は、射出成形物の離形性をより向上する観点から、ともに０．４％以上であるのが好ましく、０．４５％以上がより好ましく、０．５％以上がさらに好ましい。射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向の成形収縮率は、射出成形物の形状をより損なわない観点から、ともに１．０％以下であるのが好ましく、０．９％以下がより好ましく、０．８％以下がさらに好ましい。

[0018] なお、ここで射出成形時のＭＤ方向とは射出成形時の溶融樹脂の流れ方向のことをいい、ＴＤ方向とは流れ方向に垂直な方向のことをいう。また、ＭＤ方向とＴＤ方向の成形収縮率はＪＩＳ　Ｋ－７１５２－４に準拠して測定される値であり、具体的には実施例に記載の方法で測定される値をいう。なお、以降、「射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率」を単に「成形収縮率」という場合がある。

[0019] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物は、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）を含む。本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物は、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）と成形収縮率調整剤（Ｂ）とを含むことが好ましい。

[0020] 〔ＰＶＡ系樹脂（Ａ）〕

本実施形態で用いられるＰＶＡ系樹脂（Ａ）は、ビニルエステル系モノマーを重合して得られるポリビニルエステル系樹脂をケン化して得られる、ビニルアルコール構造単位を主体とする樹脂である。ＰＶＡ系樹脂（Ａ）は、ケン化度相当のビニルアルコール構造単位と未ケン化部分のビニルエステル構造単位を有するものである。

[0021] 本実施形態で用いられるＰＶＡ系樹脂（Ａ）は、未変性ＰＶＡであってもよいし、ビニルエステル系樹脂の製造時にビニルエステル系モノマーと各種モノマーとを共重合させ、これをケン化して得られる共重合変性ＰＶＡや、未変性ＰＶＡに後変性によって各種官能基を導入した各種の後変性ＰＶＡであってもよい。かかる変性は、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）の水溶性が失われない範囲で行うことが好ましい。また、場合によっては、変性ＰＶＡを更に後変性させてもよい。

[0022] ＰＶＡ系樹脂（Ａ）が共重合変性ＰＶＡを含む場合、ビニルエステル系モノマーとの共重合に用いられるモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、α－オクテン、α－ドデセン、α－オクタデセン等のオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩、その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あるいはその塩；アルキルビニルエーテル類；Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド；アリルトリメチルアンモニウムクロライド；ジメチルアリルビニルケトン；Ｎ－ビニルピロリドン；塩化ビニル；塩化ビニリデン；ポリオキシエチレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシプロピレン（メタ）アリルエーテル等のポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル；ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート；ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド；ポリオキシエチレン（１－（メタ）アクリルアミド－１，１－ジメチルプロピル）エステル；ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル等のポリオキシアルキレンビニルエーテル；ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン等のポリオキシアルキレン

アリルアミン；ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等のポリオキシアルキレンビニルアミン；３－ブテン－１－オール、４－ペンテン－１－オール、５－ヘキセン－１－オール等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類あるいはそのアシル化物等の誘導体等が挙げられる。ここで、（メタ）アリルとはアリル又はメタリル、（メタ）アクリレートとはアクリレート又はメタクリレート、（メタ）アクリルとはアクリル又はメタクリルをそれぞれ意味する。

[0023] また、かかるモノマーとして、３，４－ジヒドロキシ－１－ブテン、３，４－ジアシロキシ－１－ブテン、３－アシロキシ－４－ヒドロキシ－１－ブテン、４－アシロキシ－３－ヒドロキシ－１－ブテン、３，４－ジアシロキシ－２－メチル－１－ブテン、４，５－ジヒドロキシ－１－ペンテン、４，５－ジアシロキシ－１－ペンテン、４，５－ジヒドロキシ－３－メチル－１－ペンテン、４，５－ジアシロキシ－３－メチル－１－ペンテン、５，６－ジヒドロキシ－１－ヘキセン、５，６－ジアシロキシ－１－ヘキセン、グリセリンモノアリルエーテル、２，３－ジアセトキシ－１－アリルオキシプロパン、２－アセトキシ－１－アリルオキシ－３－ヒドロキシプロパン、３－アセトキシ－１－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、２，２－ジメチル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン等のジオールを有する化合物などが挙げられる。

[0024] これらのモノマーの含有量は、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）の水溶性を失わない範囲であることが好ましく、例えば、エチレンやプロピレン等のオレフィン類であれば、共重合変性ＰＶＡにおける上記モノマーの含有量は５モル％以下が好ましい。

[0025] また、後変性によって官能基が導入された後変性ＰＶＡとしては、例えば、ジケテンとの反応によるアセトアセチル基を有するもの、エチレンオキサイドとの反応によるポリアルキレンオキサイド基を有するもの、エポキシ化合物等との反応によるヒドロキシアルキル基を有するもの、あるいは各種官

能基を有するアルデヒド化合物をＰＶＡ系樹脂と反応させて得られたもの等を挙げることができる。

[0026] 本発明においてＰＶＡ系樹脂（Ａ）は、各種成形品への適用を考慮して、溶融成形用ＰＶＡ系樹脂（Ａ１）であることが好ましい。なお、溶融成形用ＰＶＡ系樹脂とは、熱溶融成形が可能な溶融成形に適したＰＶＡ系樹脂である。

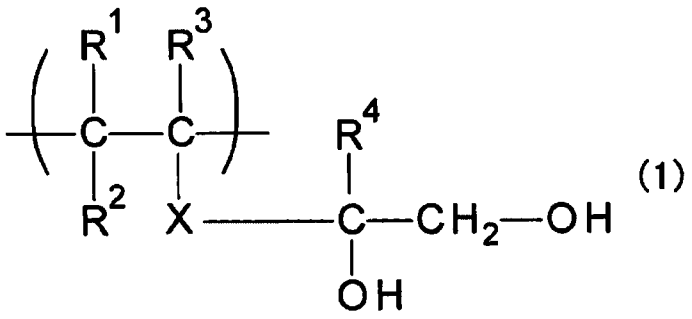
[0027] 溶融成形用ＰＶＡ系樹脂（Ａ１）として、変性ＰＶＡ系樹脂を用いる場合には、変性ＰＶＡ系樹脂としては側鎖に一級水酸基を有する構造単位を含有するＰＶＡ系樹脂や、エチレン変性ＰＶＡ系樹脂が好ましい。特に、溶融成形性に優れる点で、側鎖に一級水酸基を有する構造単位を含有するＰＶＡ系樹脂が好ましい。かかる構造単位における一級水酸基の数は、例えば１～５個が好ましく、より好ましくは１～２個であり、さらに好ましくは１個である。また、側鎖に一級水酸基を有する構造単位を含有するＰＶＡ系樹脂は、側鎖に一級水酸基以外にも二級水酸基を有することがより好ましい。

[0028] このような側鎖に一級水酸基を有する構造単位を含有するＰＶＡ系樹脂としては、例えば、側鎖に１，２－ジオール構造単位を有する変性ＰＶＡ系樹脂、側鎖にヒドロキシアルキル基構造単位を有する変性ＰＶＡ系樹脂等が挙げられる。中でも、特に下記一般式（１）で表される、側鎖に１，２－ジオール構造単位を含有する変性ＰＶＡ系樹脂（以下、「側鎖１，２－ジオール構造単位含有変性ＰＶＡ系樹脂」と称することがある。）を用いることが好ましい。

なお、１，２－ジオール構造単位以外の部分は、通常のＰＶＡ系樹脂と同様、ビニルアルコール構造単位と未ケン化部分のビニルエステル構造単位である。

[0029]

[化1]



(1)

[0030] （上記一般式（１）において、Ｒ[1]～Ｒ[4]はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｘは単結合又は結合鎖を表す。）

[0031] 上記一般式（１）において、Ｒ[1]～Ｒ[4]はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｒ[1]～Ｒ[4]は、すべて水素原子であることが側鎖の末端を一級水酸基とする観点から望ましいが、樹脂特性を大幅に損なわない程度の量であれば炭素数１～４のアルキル基であってもよい。当該炭素数１～４のアルキル基としては特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。当該アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン基、水酸基、エステル基、カルボン酸基、スルホン酸基等が挙げられる。

[0032] 上記一般式（１）中、Ｘは単結合又は結合鎖である。Ｘは、熱安定性の点や高温下や酸性条件下での安定性の点で、単結合であることが好ましい。

上記結合鎖としては、特に限定されず、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基等の炭化水素基が挙げられる。なおこれらの炭化水素基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン基等で置換されていてもよい。加えて、上記結合鎖としては、－Ｏ－、－（CH_2O）$_m$－、－（OCH_2）$_m$－、－（CH_2O）$_m$$CH_2$－、－ＣＯ－、－ＣＯＣＯ－、－ＣＯ（$CH_2$）$_m$ＣＯ－、－ＣＯ（$C_6H_4$）ＣＯ－、－Ｓ－、－ＣＳ－、－ＳＯ－、－$SO_2$－、－ＮＲ－、－ＣＯＮＲ－、－Ｎ

ＲＣＯ－、－ＣＳＮＲ－、－ＮＲＣＳ－、－ＮＲＮＲ－、－ＨＰＯ$_4$－、－Ｓｉ（ＯＲ）$_2$－、－ＯＳｉ（ＯＲ）$_2$－、－ＯＳｉ（ＯＲ）$_2$Ｏ－、－Ｔｉ（ＯＲ）$_2$－、－ＯＴｉ（ＯＲ）$_2$－、－ＯＴｉ（ＯＲ）$_2$Ｏ－、－Ａｌ（ＯＲ）－、－ＯＡｌ（ＯＲ）－、－ＯＡｌ（ＯＲ）Ｏ－等が挙げられる。Ｒは各々独立して水素原子又は任意の置換基であり、水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基が特に好ましい。またｍは自然数であり、好ましくは１～１０であり、特に好ましくは１～５である。

Ｘが結合鎖の場合は、製造時の粘度安定性や耐熱性等の点で、Ｘは炭素数６以下のアルキレン基が好ましく、特にメチレン基、あるいは－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$－が好ましい。

[0033] 上記一般式（１）で表される１，２－ジオール構造単位における特に好ましい構造は、Ｒ^1～Ｒ^{4}がすべて水素原子であり、Ｘが単結合の構造である。

[0034] 本実施形態で用いられるＰＶＡ系樹脂（Ａ）のケン化度は、例えば６０～１００モル％が好ましい。なお、ここでケン化度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６に準拠して測定される値をいう。

ケン化度の好ましい範囲は、変性種によって異なり、例えば、未変性ＰＶＡ系樹脂の場合、ケン化度は例えば６０～９９．９モル％が好ましく、より好ましくは６５～９５モル％であり、特に好ましくは７０～９０モル％である。かかるケン化度が上記上限値以下であることで融点と分解温度が近くなりすぎるのを抑制でき、溶融成形しやすくなるため好ましい。また、ケン化度が上記下限値以上であることで、水溶性の低下を抑制できるため好ましい。

[0035] また、側鎖１，２－ジオール構造単位含有変性ＰＶＡ系樹脂のケン化度は、例えば６０～９９．９モル％が好ましく、より好ましくは６５～９９．８モル％であり、特に好ましくは７０～９９．５モル％である。ケン化度が上記下限値以上であることで、水溶性の低下を抑制できるため好ましい。

[0036] 更に、少量のエチレンで変性されたエチレン変性ＰＶＡ系樹脂のケン化度は、例えば６０モル％以上が好ましく、より好ましくは７０～９５モル％で

あり、特に好ましくは７１～９０モル％である。かかるケン化度が上記上限値以下であることで融点と分解温度が近くなりすぎるのを抑制でき、溶融成形しやすくなるため好ましい。また、ケン化度が上記下限値以上であることで、水溶性の低下を抑制できるため好ましい。

[0037] また、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）が変性ＰＶＡ系樹脂である場合、かかる変性ＰＶＡ系樹脂中の変性率、すなわち共重合体中の各種モノマーに由来する構成単位あるいは後変性によって導入された官能基の含有量は、構成単位や官能基の種類によって特性が大きく異なるため一概には言えないが、例えば０．１～２０モル％が好ましい。

[0038] ＰＶＡ系樹脂（Ａ）が側鎖１，２－ジオール構造単位含有変性ＰＶＡ系樹脂である場合の変性率は、例えば０．１～２０モル％が好ましく、より好ましくは０．５～１０モル％であり、特に好ましくは１～８モル％である。かかる変性率が上記範囲内であることで、溶融成形しやすくなるため好ましい。

なお、ＰＶＡ系樹脂中の１，２－ジオール構造単位の含有率は、ケン化度１００モル％のＰＶＡ系樹脂の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（溶媒：ＤＭＳＯ－d_6、内部標準：テトラメチルシラン）から求めることができる。具体的には１，２－ジオール構造単位中の水酸基プロトン、メチンプロトン、およびメチレンプロトン、主鎖のメチレンプロトン、主鎖に連結する水酸基のプロトンなどに由来するピーク面積から算出することができる。

[0039] ＰＶＡ系樹脂（Ａ）が少量のエチレンで変性されたエチレン変性ＰＶＡ系樹脂である場合の変性率は、例えば０．１～１５モル％が好ましく、より好ましくは０．５～１０モル％であり、さらに好ましくは１～１０モル％であり、特に好ましくは５～９モル％である。かかる変性率が上記上限値以下であることで水溶性の低下を抑制できるため好ましい。また、変性率が上記下限値以上であることで溶融成形しやすくなるため好ましい。

[0040] 本実施形態で用いられるＰＶＡ系樹脂（Ａ）の粘度平均重合度は、例えば１００～３０００が好ましく、より好ましくは１５０～２０００であり、さ

らに好ましくは１８０～１０００であり、特に好ましくは２００～８００である。かかる粘度平均重合度が上記上限値以下であることで、溶融成形時の溶融粘度が高くなりすぎるのを抑制でき、溶融成形しやすくなるため好ましい。なお、ここで粘度平均重合度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６に準拠して測定される値をいう。

[0041] 本実施形態で用いられるＰＶＡ系樹脂（Ａ）は、一種類であっても、二種類以上の混合物であってもよい。ＰＶＡ系樹脂（Ａ）を二種類以上用いる場合としては、例えば、ケン化度、粘度平均重合度、融点などが互いに異なる二種以上の未変性ＰＶＡ系樹脂の組み合わせ；未変性ＰＶＡ系樹脂と変性ＰＶＡ系樹脂との組み合わせ；ケン化度、粘度平均重合度、融点、官能基の種類や変性率などが互いに異なる二種以上の変性ＰＶＡ系樹脂の組み合わせ等が挙げられるが、ケン化度、粘度平均重合度、変性率などの平均値は本実施形態の好ましい範囲内であることが好ましい。

[0042] 本実施形態で用いられるＰＶＡ系樹脂（Ａ）の主鎖の結合様式は典型的には１，３－ジオール結合が主であり、１，２－ジオール結合の含有量は例えば１．５～１．７モル％程度であり得るが、ビニルエステル系モノマーを重合する際の重合温度を高温にすることによって１，２－ジオール結合の含有量を増やすことができ、その含有量を１．８モル％以上、更には２．０～３．５モル％に増やすことができる。

[0043] 本実施形態で用いられるＰＶＡ系樹脂（Ａ）の製造方法としては、例えば酢酸ビニルなどのビニルエステル系モノマーを重合し、ケン化して製造する方法が挙げられる。

[0044] 上記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル、ト

リフロロ酢酸ビニル等を用いることができる。ビニルエステル系モノマーとしては、価格や入手の容易さの観点で、酢酸ビニルが好ましく用いられる。

[0045] ビニルエステル系モノマーの重合は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより行うことができる。なかでも、反応熱を効率的に除去できる溶液重合を還流下で行うことが好ましい。溶液重合の溶媒としては、例えばアルコールが挙げられ、好ましくは炭素数１～３の低級アルコールが用いられる。

[0046] 得られた重合体のケン化についても、従来より行われている公知のケン化方法を採用することができる。すなわち、例えば重合体をアルコール、又は水及びアルコールの混合溶媒に溶解させた状態で、アルカリ触媒又は酸触媒を用いて行うことができる。

前記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、リチウムメチラート等の、アルカリ金属の水酸化物やアルコラートを用いることができる。

典型的には、無水アルコール系溶媒下での、アルカリ触媒を用いたエステル交換反応が反応速度の点や脂肪酸塩等の不純物を低減できるなどの点で好適に用いられる。

[0047] ケン化反応の反応温度は、例えば２０～６０℃が好ましい。反応温度がある程度以上であることで、反応速度が小さくなりすぎないため、反応効率が低下しにくい。反応温度がある程度以下であることで、反応温度が反応溶媒の沸点以上となることを抑制でき、製造面における安全性を確保しやすい。なお、耐圧性の高い塔式連続ケン化塔などを用いて高圧下でケン化する場合には、より高温、例えば、８０～１５０℃でケン化することが可能であり、少量のケン化触媒を用いる場合であってもでも短時間で高ケン化度のものを得ることが可能である。

[0048] また、側鎖１，２－ジオール構造単位含有変性ＰＶＡ系樹脂は、公知の製造方法により製造することができる。例えば、日本国特開２００２－２８４

８１８号公報、日本国特開２００４－２８５１４３号公報、日本国特開２００６－９５８２５号公報に記載されている方法により製造することができる。

[0049] ＰＶＡ系樹脂（Ａ）は、ＰＶＡ系樹脂組成物中、６０質量％以上含有するのが好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上がさらに好ましい。ＰＶＡ系樹脂組成物中のＰＶＡ系樹脂（Ａ）の含有量が６０質量％以上であると、機械強度が保持されるため好ましい。また、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）の含有量の上限は、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率を０．４％以上にできれば特に限定されない。

[0050] 〔成形収縮率調整剤（Ｂ）〕

本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物は、成形収縮率調整剤（Ｂ）を含むことが好ましい。ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に成形収縮率調整剤（Ｂ）を混合させることで、ＰＶＡ系樹脂組成物の成形収縮率を調整できる。ＰＶＡ系樹脂（Ａ）を単独でＰＶＡ系樹脂組成物として使用する場合の成形収縮率は比較的小さくなりやすい。したがって、成形収縮率調整剤（Ｂ）としては、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）を単独で使用する場合に比べてＰＶＡ系樹脂組成物の成形収縮率を大きくできるような物質を用いることで、成形収縮率を所望の値に調整しやすいため好ましい。このような物質としてはＰＶＡ系樹脂（Ａ）の結晶化を補助又は結晶化時の収縮体積を拡充させる性質をもつ物質が好ましく、例えばＰＶＡ系樹脂以外の樹脂、無機物質、エラストマー及び疎水性材料等が挙げられる。成形収縮率調整剤（Ｂ）は、ＰＶＡ系樹脂以外の樹脂、無機物質、エラストマー及び疎水性材料からなる群から選択される１以上であることが好ましい。

[0051] ＰＶＡ系樹脂以外の樹脂としては、例えば化学合成系生分解性樹脂、微生物産生系樹脂、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。より具体的には例えば、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリグリコール酸、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタレート

サクシネート、ポリブチレンセバシン酸－コ－テレフタレート、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）、ポリヒドロキシアルカン酸、バクテリアセルロース、ポリ３－ヒドロキシブチレート、スチレン／ブタジエン／ブロック共重合体、スチレン／ブタジエン／ブチレンブロック共重合体、スチレン／エチレン／ブチレンブロック共重合体、スチレン／イソプレンブロック共重合体、スチレン／イソブチレンブロック共重合体等が挙げられる。

[0052] ＰＶＡ系樹脂（Ａ）の特長である生分解性を損なわない観点からは、ＰＶＡ系樹脂以外の樹脂はポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリグリコール酸、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタレートサクシネート、ポリブチレンセバシン酸－コ－テレフタレート、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）、ポリヒドロキシアルカン酸、バクテリアセルロース、ポリ３－ヒドロキシブチレート等の生分解性樹脂を用いるのが好ましい。

[0053] また、成形収縮率調整剤（Ｂ）は、ＰＶＡ系樹脂組成物の成形収縮率を調整でき、かつ、ＰＶＡ系樹脂組成物の親水性を調整できるものがより好ましい。ＰＶＡ系樹脂が射出成形時の金型と密着しやすい理由の１つに、ＰＶＡ系樹脂の親水性が比較的大きいことが挙げられる。そのため、成形収縮率調整剤（Ｂ）により、成形収縮率を上述の値に調整し、さらにＰＶＡ系樹脂組成物の親水性を比較的小さくすることで、ＰＶＡ系樹脂組成物の離型性がより向上しやすく好ましい。かかる観点からは、成形収縮率調整剤（Ｂ）は親水性が比較的小さいか、疎水性の物質が好ましく、このようなＰＶＡ系樹脂以外の樹脂としては上記した中でもポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、スチレン／エチレン／ブチレンブロック共重合体等が挙げられる。

[0054] ＰＶＡ系樹脂組成物がＰＶＡ系樹脂以外の樹脂を含む場合、ＰＶＡ系樹脂組成物の全量に対するＰＶＡ系樹脂以外の樹脂の含有量は樹脂の種類等に合

わせて所望の成形収縮率が得られるよう適宜調節すればよく、特に限定されない。例えば、かかる含有量は金型からの型離れ性を向上する観点から１質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましい。また、含有量は機械強度を向上する観点から４０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

[0055] また、無機物質としては例えば層状無機化合物（層状無機鉱物）等が挙げられ、具体的には、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ゼオライト、クレイ、雲母、合成マイカ、ベントナイト、カオリナイト（カオリン鉱物）、パイロフィライト、スメクタイト、バーミキュライト、緑泥石、セプテ緑泥石、蛇紋石、スチルプノメレーン、モンモリロナイト等が挙げられる。成形収縮率調整剤（Ｂ）として無機物質を用いる場合、ＰＶＡ系樹脂組成物への添加量が比較的少なくても成形収縮率を調整できるため、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）の特長である生分解性を損ないにくい。

成形加工性に優れる観点からは、無機物質はタルク、炭酸カルシウムが好ましい。

[0056] ＰＶＡ系樹脂組成物が無機物質を含む場合、ＰＶＡ系樹脂組成物の全量に対する無機物質の含有量は無機物質の種類等に合わせて所望の成形収縮率が得られるよう適宜調節すればよく、特に限定されない。例えば、かかる含有量はＰＶＡ系樹脂（Ａ）の結晶化促進の観点から１００ｐｐｍ以上が好ましく、５００ｐｐｍ以上がより好ましい。また、含有量は成形加工性を向上する観点から２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましい。なお、ここでｐｐｍとは質量ｐｐｍのことをいう。

[0057] 成形収縮率調整剤（Ｂ）としては、１種類の物質を用いてもよく、２種類以上の物質を組み合わせて使用してもよい。

[0058] 〔その他の成分〕

本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物は、上述の成分の他、可塑剤などの他の成分を含有していてもよい。

可塑剤としては、例えば、エチレングリコール、ヘキサンジオール、グリ

セリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等といった脂肪族多価アルコール等の多価アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物；エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの混合付加体等の各種アルキレンオキサイド；ソルビトール、マンニトール、ペンタエリスリトール、キシロール、アラビノース、リブロース等の糖類；ビスフェノールＡやビスフェノールＳ等のフェノール誘導体；Ｎ－メチルピロリドン等のアミド化合物；α－メチル－Ｄ－グルコシド等のグルコシド類；等が挙げられる。

[0059] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物に可塑剤を含有させて用いる場合における可塑剤の含有量は、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．１～４０質量部であり、特に好ましくは１～３０質量部、更に好ましくは２～２０質量部である。可塑剤の含有量が上記下限値以上であることで溶融成形性が向上しやすく、上記上限値以下であることでＰＶＡ系樹脂のガスバリア性、水溶性などといった特性が損なわれにくいため好ましい。

[0060] また、さらに他の成分としては、例えば、熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなど）、香料、発泡剤、消臭剤、増量剤、充填剤（例えば、ガラスビーズ、ガラス繊維、シリカ、アルミナ、ハイドロタルサイト、酸化チタン、酸化ジルコニウム、窒化硼素、窒化アルミニウム等の無機充填剤、メラミン－ホルマリン系樹脂等の有機充填剤）、剥離剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加工安定剤、耐候性安定剤、防かび剤、防腐剤等が挙げられ、これら添加剤を適宜配合することができる。

[0061] 〔ＰＶＡ系樹脂組成物の製造方法〕

本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物は、例えばＰＶＡ系樹脂組成物を構成する各成分を適宜混合する方法で製造できる。本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物の製造方法の一例として、例えば以下の方法が挙げられるが、製造方法は以下の方法のみに限定されるものではない。

[0062] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物の形状は、例えば円柱状（ペレット状）又は粉末状が好ましい。ＰＶＡ系樹脂（Ａ）は、一般的に粉末状で得ら

れるため、これを成形収縮率調整剤（Ｂ）と共に溶融混練し、円柱状として本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物からなるペレットを得て、原料ペレットにすることが好ましい。

[0063] 原料ペレットは、各種溶融成形の原料として一般的に用いられるものであり、かかる形状において、直径は、例えば０．５～４ｍｍが好ましく、より好ましくは１～３ｍｍであり、特に好ましくは１．５～２．５ｍｍである。また、原料ペレットの長さは、例えば０．５～５ｍｍが好ましく、より好ましくは１～４ｍｍであり、特に好ましくは１．５～３ｍｍである。

[0064] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物を原料ペレットにするためには、押出機を用いることが好ましい。

押出機としては、単軸押出機や二軸押出機を用いることができるが、適度なせん断により充分な混練が得られる点で二軸押出機が好ましい。

[0065] 押出機のＬ／Ｄ（スクリュ長さ／スクリュ径）は、例えば１０～８０が好ましく、より好ましくは１５～７０であり、特に好ましくは２０～６０である。かかるＬ／Ｄが小さすぎると、混練が不充分で吐出が不安定となる傾向があり、逆に大きすぎると過度のせん断による発熱で、樹脂組成物の温度が高くなりすぎ、樹脂組成物の劣化の原因となる傾向がある。

[0066] 押出機のスクリュ回転数は、通常、１０～１０００ｒｐｍであり、好ましくは３０～７００ｒｐｍ、特に好ましくは５０～５００ｒｐｍの範囲である。かかる回転数が小さすぎると吐出が不安定となる傾向があり、また、大きすぎると過度のせん断発熱によって樹脂組成物の劣化の原因となる傾向がある。

[0067] 押出機内における樹脂組成物の温度は、所望の処理量等によって一概にはいえないが、通常、１４０～２８０℃であり、好ましくは１５０～２６０℃、特に好ましくは１７０～２４０℃の範囲で用いられる。

[0068] かかる樹脂温度が高すぎるとＰＶＡ系樹脂（Ａ）が熱劣化し、着色しやすくなる傾向にあり、逆に樹脂温度が低すぎると樹脂の粘度が高くなり、押出機に負荷がかかったり、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）が充分に溶融状態とならない傾

向がある。

かかる樹脂温度の調整方法は特に限定されないが、通常は、押出機内シリンダーの温度を適宜設定する方法や、押出機の回転数によって制御する方法が用いられる。

[0069] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法（Ｔ－ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）等の溶融成形により製造される成形物に好適に用いられる。本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物は、成形収縮率が特定の値に調整されていることで、射出成形物が金型から外れやすく、離型性に優れるため、射出成形法により製造される射出成形物に特に好適に用いられる。

[0070] 〔射出成形物〕

すなわち、本発明は、本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物を含む射出成形物に関する。射出成形の方法は特に限定されないが、例えば、上述の方法等で製造される、本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物を含む原料ペレットを溶融して射出成形に供することができる。

[0071] 射出成形の条件は特に限定されないが、一例として、以下のような条件が好ましい。

シリンダー温度はＰＶＡ系樹脂組成物の溶融の観点から１５０℃以上が好ましく、２００℃以上がより好ましい。また、シリンダー温度は樹脂劣化を抑制する観点から３００℃以下が好ましく、２５０℃以下がより好ましい。

[0072] 金型温度はＰＶＡ系樹脂（Ａ）の結晶化温度を考慮すると４０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましい。また、金型温度は離型性をより向上する観点から１００℃以下が好ましく、９０℃以下がより好ましい。

[0073] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物を含む射出成形物は、ＰＶＡ系樹脂組成物の射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が０．４％以上であることで、ＰＶＡ系樹脂組成物（射出成形物）と金型との密着を抑制できるため、金型から外れやすく、離型性に優れる。

[0074] 本実施形態に係るＰＶＡ系樹脂組成物を含む射出成形物としては、例えば、シート、棒状体、プレート、パイプ、円盤、リング、ボトル状物、球状、多角形体、多角面体、円錐体、双円錐体など多種多様の形状のものを挙げることができる。かかる射出成形物は、具体的には、電子部材、食品、飲料（コーヒーカプセル等）、化粧品、医薬品、農薬品、工業薬品等の各種の包装材、掘削材料、水溶性の中子等として有用である。

実施例

[0075] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお実施例中の「部」「％」は、特段の断りが無い限り質量基準である。

[0076] （ＰＶＡ１の製造）

還流冷却器、滴下装置、及び撹拌機を備えた反応缶に、酢酸ビニル２０部（全体の２０％を初期仕込みに使用）、メタノール３２．５部、及び３，４－ジアセトキシ－１－ブテン０．８部（全体の２０％を初期仕込みに使用）を仕込み、撹拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、沸点に到達した後、アセチルパーオキサイドを０．０９３部投入し、重合を開始した。

[0077] さらに、重合開始から０．４時間後に酢酸ビニル８０部と３，４－ジアセトキシ－１－ブテン３．２部を１１時間かけて等速で滴下した。酢酸ビニルの重合率が９１％となった時点で、ｍ－ジニトロベンゼンを所定量添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込みつつ蒸留することで未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液を得た。

[0078] ついで、上記溶液をメタノールで希釈し、固形分濃度を５０％に調整して、かかるメタノール溶液をニーダーに仕込み、溶液温度を３５℃に保ちながら、水酸化ナトリウム中のナトリウム分２％メタノール溶液を共重合体中の酢酸ビニル構造単位及び３，４－ジアセトキシ－１－ブテン構造単位の合計量１モルに対して４．８ミリモルとなる割合で加えてケン化を行った。ケン化が進行すると共にケン化物が析出し、粒子状となった時点で、さらに水酸化ナトリウム中のナトリウム分２％メタノール溶液を酢酸ビニル構造単位及

び３，４－ジアセトキシ－１－ブテン構造単位の合計量１モルに対して７．５ミリモル追加しケン化を行った。その所定時間後に中和用の酢酸を水酸化ナトリウムの０．８当量添加し、濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、側鎖１，２－ジオール構造単位含有変性ＰＶＡを得た。

[0079] 得られた側鎖１，２－ジオール構造単位含有変性ＰＶＡのケン化度は、樹脂中の残存酢酸ビニルおよび３，４－ジアセトキシ－１－ブテンの構造単位の加水分解に要するアルカリ消費量にて分析したところ、９９モル％であった。また、粘度平均重合度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準じて分析を行ったところ、５３０であった。

[0080] また、側鎖１，２－ジオール構造単位含有変性ＰＶＡ中の前記式（１）で表される１，２－ジオール構造単位の含有量（変性量）は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにて測定した積分値より算出したところ、１モル％であった。

なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の条件は次の通りとした。

条件：３００ＭＨｚ　プロトンＮＭＲ、ｄ$_{6}$－ＤＭＳＯ溶液、内部標準物質；テトラメチルシラン、５０℃

[0081] （ＰＶＡ系樹脂組成物の製造）

ＰＶＡ１をＰＶＡ系樹脂（Ａ）として、実施例１～６及び比較例１のＰＶＡ系樹脂組成物を製造した。

[0082] （実施例１）

ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に対し、成形収縮率調整剤（Ｂ）としてタルク（日本タルク株式会社製、品番ＳＧ－９５）をＰＶＡ系樹脂組成物の全量の３０００ｐｐｍとなるように添加して、二軸押出機（株式会社テクノベル製）で溶融混練し、空冷させることにより凝固させた後、カッターを用いてストランドカッティング方式でカッティングしてペレット状のＰＶＡ系樹脂組成物を得た。

[0083] （実施例２）

ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に対し、成形収縮率調整剤（Ｂ）としてタルク（日本タルク株式会社製、品番ＳＧ－９５）がＰＶＡ系樹脂組成物の全量の３００

０ｐｐｍ、ポリブチレンアジペートテレフタレート（ＰＢＡＴ）（ＢＡＳＦ社製、ｅｃｏｆｌｅｘ（登録商標））がＰＶＡ系樹脂組成物の全量の１０質量％となるようにそれぞれ添加した以外は実施例１と同様にして、ペレット状のＰＶＡ系樹脂組成物を得た。

[0084] （実施例３）

ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に対し、成形収縮率調整剤（Ｂ）としてＰＢＡＴをＰＶＡ系樹脂組成物の全量の５質量％となるように添加した以外は実施例１と同様にして、ペレット状のＰＶＡ系樹脂組成物を得た。

[0085] （実施例４）

ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に対し、成形収縮率調整剤（Ｂ）としてＰＢＡＴをＰＶＡ系樹脂組成物の全量の１０質量％となるように添加した以外は実施例１と同様にして、ペレット状のＰＶＡ系樹脂組成物を得た。

[0086] （実施例５）

ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に対し、成形収縮率調整剤（Ｂ）としてＰＢＡＴをＰＶＡ系樹脂組成物の全量の２０質量％となるように添加した以外は実施例１と同様にして、ペレット状のＰＶＡ系樹脂組成物を得た。

[0087] （実施例６）

ＰＶＡ系樹脂（Ａ）に対し、成形収縮率調整剤（Ｂ）としてポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）（三菱ケミカル株式会社製、品名ＢｉｏＰＢＳ）をＰＶＡ系樹脂組成物の全量の１０質量％となるように添加した以外は実施例１と同様にして、ペレット状のＰＶＡ系樹脂組成物を得た。

[0088] （比較例１）

ＰＶＡ系樹脂（Ａ）を単独で用いた以外は実施例１と同様にして、ペレット状のＰＶＡ系樹脂組成物を得た。

[0089] （射出成形）

実施例１～６及び比較例１のＰＶＡ系樹脂組成物について、以下の条件で射出成形を行い、射出成形物（試験片）を得た。

射出成形機：ＳＥ１００ＤＵ－Ｃ２５０型（住友重機械工業株式会社製）

金型：ＩＳＯ－Ｄ２（Ａｘｘｉｃｏｎ社製、ＩＳＯ２９４－３に規定されるタイプＤ２の金型）

試験片の大きさ：長さ（ＭＤ方向に対応）６０ｍｍ×幅（ＴＤ方向に対応）６０ｍｍ×厚み２ｍｍ

シリンダー温度：ノズル／Ｈ４／Ｈ３／Ｈ２／Ｈ１／ＨＰ＝２３０／２３０／２２０／２２０／２１０／２００℃

金型温度：７５℃

[0090] （成形収縮率の測定）

実施例１～６及び比較例１の各ＰＶＡ系樹脂組成物を用いて得られた各射出成形物（試験片）について、以下の方法で成形収縮率を測定した。

試験片をサンプリング後、１ショットごとにアルミ袋に入れて保管した。この状態で、２３℃で２４時間保持して調整した（収縮率を測定するための処理）。

調整後の試験片について、ノギス（１／１００精度、株式会社ミツトヨ製）を用いてＭＤ方向（射出成形時の溶融樹脂の流れ方向）の寸法及びＴＤ方向（ＭＤ方向に垂直な方向）の寸法を測定した。

測定値から、以下の式によりＭＤ方向の成形収縮率及びＴＤ方向の成形収縮率を算出した。

ＭＤ方向の成形収縮率（％）＝〔（試験片の金型計測位置に対応したＭＤ方向の試験片長さ（ｍｍ）－収縮率を測定するための処理終了後のＭＤ方向の試験片長さ（ｍｍ））／（試験片の金型計測位置に対応したＭＤ方向の試験片長さ（ｍｍ））〕×１００

ＴＤ方向の成形収縮率（％）＝〔（試験片の金型計測位置に対応したＴＤ方向の試験片長さ（ｍｍ）－収縮率を測定するための処理終了後のＴＤ方向の試験片長さ（ｍｍ））／（試験片の金型計測位置に対応したＴＤ方向試験片長さ（ｍｍ））〕×１００

各例のＰＶＡ系樹脂組成物について、５つの試験片のＭＤ方向の成形収縮率及びＴＤ方向の成形収縮率を算出し、その平均値を表１にＭＤ方向の成形

収縮率及びＴＤ方向の成形収縮率として示す。

[0091] （離型性評価）

実施例１～６及び比較例１の各ＰＶＡ系樹脂組成物を用いて得られた各射出成形物（試験片）について、以下の基準で離型性を目視で評価した。各例につき５つの試験片について評価した。評価結果を表１に示す。

〇（可）：５つ中全ての試験片において、金型に試験片の一部が付着して残ることがなかった。

×（不可）：５つ中、１個以上の試験片において、金型に試験片の一部が付着して残った。

[0092] [表1]

表1

	組成			成形収縮率(%)		評価
	PVA系樹脂(A)	成形収縮率調整剤(B)		MD	TD	
実施例1	PVA1	－	タルク 3000ppm	0.49	0.53	〇
実施例2		PBAT 10質量%	タルク 3000ppm	0.54	0.62	〇
実施例3		PBAT 5質量%	－	0.46	0.52	〇
実施例4		PBAT 10質量%	－	0.52	0.59	〇
実施例5		PBAT 20質量%	－	0.57	0.75	〇
実施例6		PBS 10質量%	－	0.50	0.59	〇
比較例1		－	－	0.35	0.39	×

[0093] 実施例のＰＶＡ系樹脂組成物は、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が０．４％以上であることで、射出成形物の離型性に優れた。一方で、比較例のＰＶＡ系樹脂組成物は射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向の成形収縮率がいずれも０．４％未満であり、射出成形物の離型性も劣る結果となった。

[0094] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、２０２１年３月３０日出願の日本特許出願（特願２０２１－０５７８０１）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）を含有するポリビニルアルコール系樹脂組成物であって、射出成形時のＭＤ方向及びＴＤ方向のうちの少なくとも一方の方向の成形収縮率が０．４％以上である、ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

[請求項2] 前記成形収縮率が１．０％以下である、請求項１に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

[請求項3] 前記ポリビニルアルコール系樹脂組成物がさらに成形収縮率調整剤（Ｂ）を含み、

前記成形収縮率調整剤（Ｂ）は、ポリビニルアルコール系樹脂以外の樹脂、無機物質、エラストマー及び疎水性材料からなる群から選択される１以上を含む、請求項１又は２に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物からなるペレット。

[請求項5] 請求項１～３のいずれか１項に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物を含む射出成形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/014978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 29/04(2006.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i; ***C08K 3/01***(2018.01)i
FI: C08L29/04; C08K3/01; C08L29/04 A; C08L29/04 B; C08L101/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L29/04; C08L101/00; C08K3/01

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-118541 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 30 June 2014 (2014-06-30) paragraph [0046], example 1 (paragraphs [0053]-[0058])	1-5
X	JP 2004-68913 A (NSK LTD) 04 March 2004 (2004-03-04) example 4-4 (paragraphs [0038], [0043]-[0044])	1-5
X	JP 2000-169649 A (KURARAY CO LTD) 20 June 2000 (2000-06-20) example 15 (paragraph [0025])	1, 3-5
X	JP 8-151469 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 11 June 1996 (1996-06-11) comparative examples 2-6, 8 (paragraphs [0028]-[0037])	1, 3-5
A	JP 11-130929 A (KYOCERA CORP) 18 May 1999 (1999-05-18)	1-5

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 May 2022	**14 June 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/014978

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-118541 A	30 June 2014	US 2015/0337129 A1 paragraph [0076], example 1 (paragraphs [0087]-[0098]) WO 2014/097947 A1 EP 2937386 A1	
JP 2004-68913 A	04 March 2004	(Family: none)	
JP 2000-169649 A	20 June 2000	(Family: none)	
JP 8-151469 A	11 June 1996	(Family: none)	
JP 11-130929 A	18 May 1999	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/014978

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 29/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i
FI: C08L29/04; C08K3/01; C08L29/04 A; C08L29/04 B; C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L29/04; C08L101/00; C08K3/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2014-118541 A (日本合成化学工業株式会社) 30.06.2014 (2014-06-30) [0046], 実施例１ ([0053]-[0058])	1-5
X	JP 2004-68913 A (日本精工株式会社) 04.03.2004 (2004-03-04) 実施例４－４ ([0038], [0043]-[0044])	1-5
X	JP 2000-169649 A (株式会社クラレ) 20.06.2000 (2000-06-20) 実施例１５ ([0025])	1, 3-5
X	JP 8-151469 A (日本合成化学工業株式会社) 11.06.1996 (1996-06-11) 比較例２～６，８ ([0028]-[0037])	1, 3-5
A	JP 11-130929 A (京セラ株式会社) 18.05.1999 (1999-05-18)	1-5

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
31.05.2022	14.06.2022

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

権限のある職員（特許庁審査官）
堀内　建吾 4J 4804

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/014978

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-118541 A	30.06.2014	US 2015/0337129 A1 [0076], Example 1 ([0087]-[0098]) WO 2014/097947 A1 EP 2937386 A1	
JP 2004-68913 A	04.03.2004	（ファミリーなし）	
JP 2000-169649 A	20.06.2000	（ファミリーなし）	
JP 8-151469 A	11.06.1996	（ファミリーなし）	
JP 11-130929 A	18.05.1999	（ファミリーなし）	