

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7667944号
(P7667944)

(45)発行日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(24)登録日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 29/04 (2006.01)

C 0 8 L 29/04 A

C 0 8 K 5/053(2006.01)

C 0 8 K 5/053

請求項の数 5 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-130447(P2021-130447)	(73)特許権者	000006035
(22)出願日	令和3年8月10日(2021.8.10)		三菱ケミカル株式会社
(65)公開番号	特開2022-33010(P2022-33010A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43)公開日	令和4年2月25日(2022.2.25)	(74)代理人	100109793
審査請求日	令和6年4月12日(2024.4.12)		弁理士 神谷 恵理子
(31)優先権主張番号	特願2020-135590(P2020-135590)	(72)発明者	井久保 智史
(32)優先日	令和2年8月11日(2020.8.11)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	三菱ケミカル株式会社内
			谷口 雅彦
			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
		審査官	引 智子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール系樹脂組成物及びこれを用いた成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリビニルアルコール系樹脂、ジペンタエリスリトール、及びペンタエリスリトールを含有する樹脂組成物であって、
前記ポリビニルアルコール系樹脂100重量部あたり、前記ジペンタエリスリトール0.1重量部以上で50重量部未満を含有し、且つ前記ジペンタエリスリトールと前記ペンタエリスリトールの含有量比率（ジペンタエリスリトール／ペンタエリスリトール）は2～100である樹脂組成物。

【請求項2】

ポリビニルアルコール系樹脂100重量部あたりのペンタエリスリトールの含有量は、25重量部以下である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、未変性ポリビニルアルコール系樹脂、マレイン酸変性ポリビニル系アルコール樹脂、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなるフィルム又はシート。

【請求項5】

請求項4に記載のフィルム又はシートを少なくとも1層含む多層構造体。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性によるガスバリア性の低下を低減したポリビニルアルコール系樹脂組成物及び当該樹脂組成物を用いた成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアルコール（PVA）は、水酸基同士の水素結合により高い結晶性を有し、かかる高い結晶性に基づき、優れたガスバリア性を有する。

PVAの優れたガスバリア性に着目して、農業用、土木用、工業用、医療用、包装用、レジャー用、玩具、雑貨、日用品、容器、部品等の幅広い分野で使用される成形品におけるガスバリア層として、PVAまたはその樹脂組成物が幅広く利用されている。

10

【0003】

一方、PVAは耐水性が低いため、耐水性付与の観点から、種々の変性PVAが提案されている（例えば、特開2001-27719号公報に提案されているマレイン酸変性PVA、特開昭59-123697号公報に提案されているアセトアセチル変性PVAなど）。

【0004】

特開2001-288321号公報では、可塑剤及びPVA系樹脂の変性を工夫することで、水溶性を損なうことなく、耐水性を付与したフィルムが提案されている。ここに開示されているPVA系樹脂組成物は、エチレン単位の繰り返し単位として含むエチレン変性PVAに、さらに熱可塑性エラストマーを混合した樹脂組成物であり、溶融成形法によりフィルムを製造している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2001-27719号公報

【文献】特開昭59-123697号公報

【文献】特開2001-288321号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

一般に、変性PVAは、変性単位となる変性用共重合モノマーを共重合することで変性している。かかる変性PVA系樹脂では、ビニルアルコール単位による結晶性が乱されるため、一般に、PVAの利点であるガスバリア性が低下する傾向がある。

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、PVA系樹脂のガスバリア性の向上、特に変性によりガスバリア性が低下する傾向にある変性PVAのガスバリア性の低下を抑制したPVA系樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、ジペンタエリスリトールを添加した場合に、ガスバリア性を向上できることを見出し、本発明を完成した。

40

【0009】

すなわち、本発明のポリビニルアルコール系樹脂組成物は、ポリビニルアルコール系樹脂、ジペンタエリスリトール、及びペンタエリスリトールを含有する樹脂組成物であって、前記ポリビニルアルコール系樹脂100重量部あたり、前記ジペンタエリスリトール0.1重量部以上で50重量部未満を含有し、且つ前記ジペンタエリスリトールと前記ペンタエリスリトールの含有量比率（ジペンタエリスリトール／ペンタエリスリトール）は2～100である。

【0010】

50

前記ポリビニルアルコール系樹脂 100 重量部あたり、前記ペンタエリスリトールを 25 重量部以下含有することが好ましい。

【0011】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、未変性ポリビニルアルコール系樹脂、マレイン酸変性ポリビニル系アルコール樹脂、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール系樹脂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。

【0012】

本発明は、上記本発明のポリビニル系樹脂組成物からなるフィルム又はシート、さらに当該フィルム又はシートを少なくとも 1 層含む多層構造体も包含する。

【発明の効果】

【0013】

本発明のポリビニルアルコール系樹脂組成物は、主成分である PVA 系樹脂単独の場合と比べて、ガスバリア性が向上している。変性によりガスバリア性が低下している変性 PVA 系樹脂では、変性によるガスバリア性低下を抑制できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

〔ポリビニルアルコール系樹脂組成物〕

本発明のポリビニルアルコール系樹脂組成物は、ポリビニルアルコール系樹脂（PVA 系樹脂）100 重量部に対してジペンタエリスリトールを 0.1 重量部以上で 50 重量部未満含有する組成物である。

【0015】

< PVA 系樹脂 >

本発明の樹脂組成物で用いられる PVA 系樹脂は、製膜をはじめとする成形を、溶液キャスト法により行う PVA 系樹脂であり、未変性 PVA の他、所望の特性（例えば耐水性）を付与するために、変性用モノマーを共重合した共重合体をケン化して得られる共重合変性 PVA 系樹脂や、PVA 系樹脂を後変性させることで得られる後変性 PVA 系樹脂も含まれる。

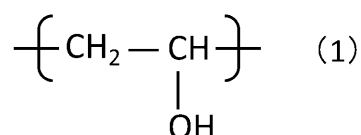
本明細書において、特に限定しない場合には、「PVA 系樹脂」は、未変性 PVA、共重合変性 PVA、後変性 PVA の総称である。共重合変性 PVA 及び後変性 PVA を総称する場合、「変性 PVA 系樹脂」という。

【0016】

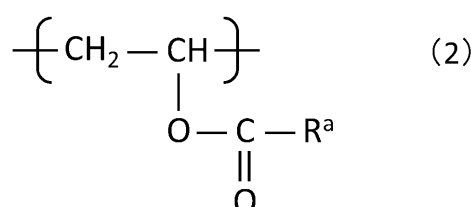
1. 未変性 PVA 系樹脂

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をケン化して得られるポリビニルアルコールで、下記（1）式で表されるビニルアルコール単位、及び未ケン化部分であるビニルエステル単位（下記（2）式）が含まれる。ビニルエステル単位は、ケン化度 100% 未満の場合に含まれる。

【化 1】



【化 2】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

上記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済的に酢酸ビニルが好ましく用いられる。

【 0 0 1 8 】

(2) 式中、 R^a は、使用したビニルエステル系モノマーの種類に依存し、酢酸ビニルモノマーを用いた場合、メチル基となる。

【 0 0 1 9 】

PVA系樹脂の数平均重合度 (J I S K 6 7 2 6 に準拠して測定) は、通常、150 ~ 4000 であり、好ましくは200 ~ 2000 であり、より好ましくは250 ~ 800 であり、さらに好ましくは300 ~ 600 である。

10

【 0 0 2 0 】

PVA系樹脂の平均重合度の指標として、水溶液とした時の粘度を用いてもよい。J I S K 6 7 2 6 に準拠して測定した20 における4重量%水溶液の粘度として、通常、1.5 ~ 20 mPa・s であり、好ましくは2 ~ 12 mPa・s であり、特に好ましくは2.5 ~ 8 mPa・s である。水溶液塗工を行う場合の塗工作業性も低下する傾向にある。

【 0 0 2 1 】

PVA系樹脂のケン化度は、通常、70 ~ 99.9 モル% であり、好ましくは75 ~ 99.7 モル% であり、特に好ましくは78 ~ 99.5 モル% である。ケン化度が低すぎると柔軟性が高くなり過ぎて、積層時の形状安定性が低下する傾向がある。

20

なお、ケン化度はJ I S K 6 7 2 6 に準拠して測定されたものである。

【 0 0 2 2 】

PVA系樹脂の融点は、重合度、ケン化度にもよるが、未変性PVAの場合は200 ~ 250 程度であり、分解温度250 ~ 300 程度である。

【 0 0 2 3 】

なお、通常のPVA系樹脂の場合、主鎖の結合様式は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1.5 ~ 1.7 モル% 程度であるが、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る。

30

【 0 0 2 4 】

2. 変性PVA系樹脂

上記共重合変性PVA系樹脂に用いられる、共重合モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、 - オクテン、 - ドデセン、 - 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、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、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、3 - ブテン - 1 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、5

40

50

- ヘキセン - 1 - オール等のヒドロキシ基含有 - オレフィン類及びそのアシル化物などの誘導体等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

後変性 P V A 系樹脂としては、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 P V A 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。

【 0 0 2 6 】

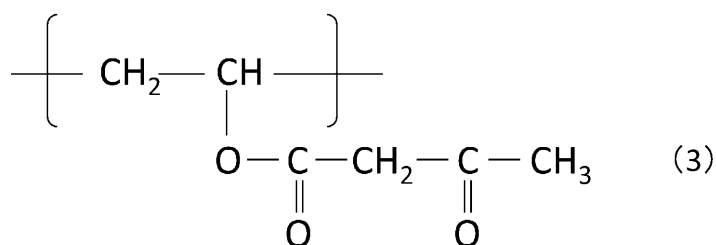
変性 P V A 系樹脂中の変性量、すなわち共重合体中の各種単量体由来する構成単位、あるいは後反応によって導入された官能基の含有量は、変性種によって特性が大きく異なるため一概には言えないが、通常、0 . 1 ~ 2 0 モル % であり、特に 0 . 5 ~ 1 5 モル % の範囲が好ましい。

【 0 0 2 7 】

2 - 1 アセトアセチル変性 P V A 系樹脂

アセトアセチル変性 P V A 系樹脂とは、変性用共重合モノマーとしてアセト酢酸ビニルを用いることにより得られる共重合変性 P V A 系樹脂であり、下記 (3) 式で示される構造単位を有する。

【 化 3 】



【 0 0 2 8 】

反応性に優れたアセトアセチル基を有し、架橋剤と反応させることにより優れた耐水性を付与できることから、アセトアセチル変性 P V A 系樹脂は、ガスバリア性と耐水性を有する層を提供することができる。

一方、アセトアセチル変性 P V A 系樹脂は、未変性 P V A や他の変性 P V A と比べてガスバリア性が低下する度合いが大きい傾向にあるが、ジペンタエリスリトールを特定量含有することにより、変性によるガスバリア性の低下を抑制できる。

【 0 0 2 9 】

変性度は好ましくは 1 ~ 9 モル %、さらには 3 ~ 8 モル % である。かかる変性度が小さすぎると十分な耐水性付与効果を得ることが困難となる傾向があり、大きすぎると水溶性が低下する傾向がある。

かかるアセトアセチル変性 P V A 系樹脂のケン化度は、8 0 ~ 1 0 0 モル %、好ましくは 9 0 ~ 9 9 モル %、特に好ましくは 9 5 ~ 9 8 モル % である。かかるケン化度が低すぎるとガスバリア性が低下する傾向がある (J I S K 6 7 2 6 に準拠して測定) 。

また、平均重合度は、2 0 0 ~ 3 0 0 0、好ましくは 3 0 0 ~ 1 0 0 0、更に好ましくは 3 0 0 ~ 8 0 0 である。かかる平均重合度が低すぎるとフィルムにした際の柔軟性が低下する傾向があり、高すぎると水溶液粘度が高くなり、塗工作業性低下する傾向がある。

【 0 0 3 0 】

2 2 マレイン酸変性 P V A 系樹脂

マレイン酸変性 P V A 系樹脂とは、変性用共重合モノマーとして、無水マレイン酸を用いることにより得られる共重合変性 P V A 系樹脂であり、下記 (4) 式で示される構造単位を有する。

10

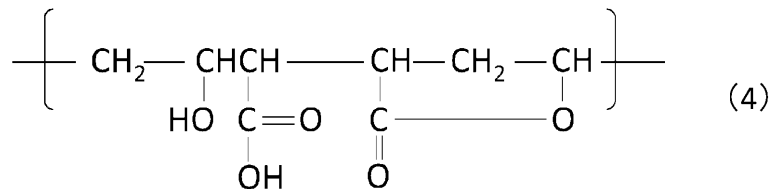
20

30

40

50

【化 4】



【 0 0 3 1】

マレイン酸変性 P V A 系樹脂は、未変性 P V A と比べてガスバリア性が低下する度合いが大きい傾向にあるが、本発明の樹脂組成物では変性によるガスバリア性の低下が抑制されている。

10

【 0 0 3 2】

変性度は好ましくは 1 ~ 9 モル%、さらには 3 ~ 8 モル%である。かかる変性度が小さすぎると、変性による反応性付与効果が得られにくくなり、大きすぎると水溶性が低下する傾向がある。

かかるマレイン酸変性 P V A 系樹脂のケン化度は、80 ~ 100 モル%、好ましくは 90 ~ 99.5 モル%、特に好ましくは 95 ~ 99 モル%である。かかるケン化度が低すぎるとガスバリア性が低下する傾向がある (J I S K 6 7 2 6 に準拠して測定)。

また、平均重合度は、200 ~ 3000、好ましくは 300 ~ 1000、更に好ましくは 300 ~ 800 である。かかる平均重合度が低すぎるとフィルムにした際の柔軟性が低下する傾向があり、高すぎると水溶液粘度が高くなり、塗工作業性が低下する傾向がある。

20

【 0 0 3 3】

本発明の樹脂組成物に用いることができる P V A 系樹脂は、1 種類であっても、2 種類以上の混合物であってもよい。2 種類以上の混合物を用いる場合、上述の未変性 P V A 系樹脂同士、未変性 P V A 系樹脂と各種変性 P V A 系樹脂、異なる種類の変性 P V A 系樹脂の組み合わせ等を挙げることができる。また、同種の変性 P V A 系樹脂で、ケン化度、重合度、変性率等が異なる変性 P V A 系樹脂同士の組み合わせ等も挙げることができる。

【 0 0 3 4】

< ジペンタエリスリトール >

本発明で用いられるジペンタエリスリトールは、通常、融点 215 ~ 218 であり、水に可溶である。また、多価アルコールに該当するジペンタエリスリトールは、P V A 系樹脂との親和性にも優れ、可塑剤として作用でき、P V A 系樹脂の成型品に柔軟性、延伸性を付与することもできる。

30

【 0 0 3 5】

P V A 系樹脂の可塑剤、特に成形方法として溶液キャスト法を利用する場合の可塑剤としては、一般にグリセリン、ポリエチレングリコールなどの液体可塑剤を用いることが知られている。しかしながら、これらの液体可塑剤は、P V A 系樹脂単独の場合と比べてガスバリア性を低下させる傾向にあるのに対して、ジペンタエリスリトールでは、P V A 系樹脂単独の場合と比べてガスバリア性を向上させることができる。

理由は明らかでないが、ジペンタエリスリトールは、P V A 系樹脂の非晶部分に入り込むことによって、P V A 鎖中のビニルアルコール単位の水酸基と、ジペンタエリスリトールの水酸基とが水素結合により凝集力を高めることができたためではないかと考えられる。この点、グリセリンも多価アルコールで水酸基を有するが、P V A 系樹脂鎖内で作用するためには、ある程度の分子サイズが必要であると推定する。

40

【 0 0 3 6】

ジペンタエリスリトールは、一般に、(i) アルデヒドとホルムアルデヒドとの間のアルドール縮合により合成されるペンタエリスリトールの副生物として得る方法、(i i) ペンタエリスリトールからリン酸、硫酸などを用いてポリペンタエリスリトール混合物を合成する方法、(i i i) 尿素類とペンタエリスリトールを反応させる方法などにより製造することができる。いずれの合成方法においても、ジペンタエリスリトールは、他の化合

50

物との混合物として得られることから、ジペンタエリスリトールの含有割合を高めるために、ペンタエリスリトール、アルデヒド類を反応させた液に、金属水酸化物、もしくはアルカリ土類金属水酸化物を添加し反応させることが好ましい。

【0037】

ジペンタエリスリトールは、通常、副生成物としてペンタエリスリトールを5重量%程度含んでいるが、後述のように、この程度の量であれば問題ない。好ましくはペンタエリスリトールの含有量をコントロールする点から、精製または純度の高いジペンタエリスリトールを用いる。

なお、ジペンタエリスリトールは、市販品を用いてもよく、市販品としては、例えば、Perstorp社「Di-Penta 90」などが挙げられる。

10

【0038】

PVA系樹脂100重量部に対するジペンタエリスリトールの含有量は0.1重量部以上、1重量部以上、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、より好ましくは11重量部以上、さらに好ましくは12重量部以上、特に好ましくは15重量部以上である。含有量の上限は、50重量部未満、40重量部以下、好ましくは35重量部以下、より好ましくは30重量部以下、特に好ましくは28重量部以下である。

【0039】

ジペンタエリスリトールによるガスバリア性向上効果を得るためには、この程度の含有量が必要である。一方、ジペンタエリスリトールは、常温で固体であることから、ジペンタエリスリトールの含有量が多くなりすぎると、PVA系水溶液に溶解させることが困難となり、ひいては、成形時の流動性、溶液キャスト法による成形品の生産性低下の原因となる。また相対的に樹脂組成物におけるPVA系樹脂の含有割合が低下することから、樹脂組成物自体のガスバリア効果が低下することになる。

20

【0040】

<その他の成分>

1. ペンタエリスリトール

本発明の樹脂組成物は、さらにペンタエリスリトールを含有していてもよい。ペンタエリスリトールもジペンタエリスリトールと同様、PVA系樹脂の可塑剤として作用できる。

ペンタエリスリトールは、融点約260℃であり、常温で固体である。ペンタエリスリトールは、アセトアルデヒドとホルムアルデヒドを塩基性環境下で縮合して合成することができ、市販品としては、例えば、Perstorp社「Penta mono」が挙げられる。

30

【0041】

ペンタエリスリトールの含有量は、PVA系樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、0.5重量部以上含有していてもよい。ペンタエリスリトールは、ジペンタエリスリトールの不純物として含有する場合だけでなく、別途添加することにより含有させてもよい。

【0042】

但し、ペンタエリスリトールは、ジペンタエリスリトールと同様に、常温で固体であることから、ペンタエリスリトールの含有量の増大は、相対的にジペンタエリスリトール含有量の低減をもたらすことになる。よって、ペンタエリスリトールの含有量上限は、PVA系樹脂100重量部あたり、25重量部以下、20重量部以下、15重量部以下、10重量部以下、好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下、2.5重量部以下、1.5重量部以下である。

40

【0043】

ペンタエリスリトールを含有する場合、ジペンタエリスリトールとペンタエリスリトールの混合比率（ジペンタエリスリトール/ペンタエリスリトール）は、2以上とすることが好ましく、より好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上であり、特に好ましくは30以上である。ペンタエリスリトールは、通常ジペンタエリスリトールの副生物として不可避免的に含有されるため、ジペンタエリスリトール/ペンタエリスリトールの比率は、100以下、さらには70以下となる。

50

【 0 0 4 4 】

2 . その他の可塑剤

本発明の樹脂組成物において、ジペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールは、ガスバリア性の向上剤としてだけでなく、可塑剤としても作用することができる。しかしながら、本発明の効果（水溶性、ガスバリア性）を損なわない範囲内であれば（可塑剤の3重量%未満）、他の可塑剤を含有してもよい。

【 0 0 4 5 】

3 . その他の樹脂

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば組成物の30重量%未満）で他の重合体を含有していてもよい。含有しうる重合体としては、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの各種熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

4 . その他の添加剤

また、本発明の効果を阻害しない範囲（組成物の10重量%以下）で、必要に応じて、補強剤、充填剤、顔料、染料、滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、界面活性剤、抗菌剤、帯電防止剤、乾燥剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、硬化剤、発泡剤、結晶核剤などが含有されてもよい。

【 0 0 4 7 】

以上のような組成を有する本発明の樹脂組成物は、PVA系樹脂の改善された特性を損なうことなく、ジペンタエリスリトールの共存によりガスバリア性が向上する。

【 0 0 4 8 】

< 樹脂組成物の製造方法 >

以上のような組成を有する樹脂組成物は、PVA系樹脂の水溶液に、ジペンタエリスリトール、その他の成分を添加する方法などが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

ペンタエリスリトールを併用する場合、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールの添加順序はいずれが先であってもよいし、予めジペンタエリスリトールとペンタエリスリトールとを混合した混合物（又は副生物としてペンタエリスリトールを含むジペンタエリスリトール）としてPVA系樹脂水溶液に添加してもよい。

【 0 0 5 0 】

< 用途 >

本発明の樹脂組成物の用途としては、主成分であるPVA系樹脂の種類に応じて適宜選択される。特に、本発明の樹脂組成物は、変性によるガスバリア性の低下が抑制されている。例えば、アセトアセチル変性PVA系樹脂やマレイン酸変性PVA系樹脂の場合、変性によるガスバリア性の低下が大きい傾向にあるが、本発明の樹脂組成物では、変性によるガスバリア性の低下が相殺されている。よって、ガスバリア性の改善が求められている用途に好適である。

【 0 0 5 1 】

本発明の樹脂組成物の用途は、例えば、フィルム、延伸フィルム、シートからなる袋及びカップ、トレイ、チューブ、ボトルなどからなる容器や蓋材などの成型品用途が挙げられる。この他、バインダーとしての利用も挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本発明の樹脂組成物を含有する層を含む多層積層体としても用いることができる。本発明の樹脂組成物層をガスバリア層として含む多層構造体は、例えば、コーヒーカプセル、シュリンクフィルムなどの食品包装材料、薬品包装材料、化粧水やファンデーションのケースなどの化粧品類の包装材料、金属部品類の包装材料、電子部品の包装材料、酸化や吸湿による特性低下を抑制すべき物品類の包装材料、匂い移り、匂い漏れが気になる物質の包装材料や、マルチシート、燻蒸用シート、育苗用トレイ、被覆用シートなどの各種農業用シートとして用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

多層構造体に用いることができる基材（フィルム）としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂フィルム；織布、不織布などの布帛；紙類などがあげられる。

【 0 0 5 4 】

< フィルム又はシートの製造方法 >

本発明の樹脂組成物からなるフィルム又はシートは、溶液キャスト法により製造できる。適用する溶液キャスト法は公知の方法であり、樹脂組成物を水に溶解した水溶液（ドープ液）を調製し、これをエンドレスベルトやドラム式製膜装置に流延して製膜する。

10

【 0 0 5 5 】

ドープ液のPVA系樹脂濃度は、3～30重量％程度、好ましくは5～20重量％程度、より好ましくは8～15重量％である。樹脂濃度が低すぎると、製膜時にフィルムの厚みが不均一となり易く、高くなりすぎるとPVA系樹脂の水溶性との関係でドープ液の調製が困難となり、また流延性が低下する。ドープ液の調製に際しては、必要に応じて、加熱してもよい。

【 0 0 5 6 】

ドープ液は、脱泡後、エンドレスベルトや回転ドラムに流下することが好ましい。流延後、乾燥すると、フィルムが得られる。ドープ液を脱泡処理した後、流延してもよい。

流下するときのドープ温度は、通常100～180、好ましくは120～160である。流下速度は、通常100～200m/min、好ましくは120～180m/minである。

20

【 0 0 5 7 】

得られるフィルム又はソートの厚みは、使用する、PVA系樹脂の種類、ドープ液濃度、流下速度にもよるが、通常、0.5～50μm、好ましくは1～30μmである。

【 0 0 5 8 】

本発明に係るフィルムをガスバリア層として含む積層フィルムなどの多層構造体を製造する場合、得られたフィルムと他のフィルム（基材）とをラミネートしてもよいし、エンドレスベルトとして積層する基材フィルムを用いることで、直接、多層構造体を製造してもよい。

30

本発明の樹脂組成物を用いて製膜したフィルムは、延伸性に優れることから、多層構造体の状態で延伸してもよい。

【 0 0 5 9 】

〔 PVA系樹脂のガスバリア性向上方法 〕

別の見地による本発明は、PVA系樹脂のガスバリア性向上方法を提供する。

すなわち、本発明のPVA系樹脂のガスバリア性向上方法は、PVA系樹脂100重量部に対して、ガスバリア性向上剤としてジペンタエリスリトールを0.1重量部以上、1重量部以上、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、より好ましくは11重量部以上、さらに好ましくは12重量部以上、特に好ましくは15重量部以上添加する方法である。含有量の上限は、50重量部未満、40重量部未満、好ましくは35重量部以下、より好ましくは30重量部以下、特に好ましくは28重量部以下である。

40

【 0 0 6 0 】

対象とするPVA系樹脂は、本発明の樹脂組成物で用いられる未変性PVA系、アセトアセチル変性PVA系樹脂、マレイン酸変性PVA系樹脂などが挙げられる。

また、ジペンタエリスリトールとしては、本発明の樹脂組成物と同様のジペンタエリスリトールを用いることができる。

【 0 0 6 1 】

ジペンタエリスリトールを添加する方法は特に限定しないが、通常、PVA系樹脂の水溶液にジペンタエリスリトールを混合する方法が好ましく用いられる。

【 0 0 6 2 】

50

PVA系樹脂100重量部に対するジペンタエリスリトールの添加量は、0.1重量部以上、1重量部以上、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、より好ましくは11重量部以上、さらに好ましくは12重量部以上、特に好ましくは15重量部以上である。含有量の上限は、50重量部未満、40重量部以下、好ましくは35重量部以下、より好ましくは30重量部以下、特に好ましくは28重量部以下である。11～35重量部、好ましくは12～30重量部、特に好ましくは15～28重量部である。

【0063】

PVA系樹脂にジペンタエリスリトールを添加することにより、PVA系樹脂単独の場合と比べて、酸素透過量を1%以上、5%以上、10%以上、好ましくは15%以上向上することができる。ガスバリア性の向上の程度は、ジペンタエリスリトールの添加量、PVA系樹脂の種類により異なる。

10

【0064】

未変性PVAよりも、変性PVA系樹脂の方がガスバリア性の向上効果は大きい傾向にある。例えば、アセトアセチル変性PVA系樹脂やマレイン酸変性PVA系樹脂の場合、変性によるガスバリア性の低下が大きい傾向にあるが、本発明の向上方法を適用することにより、変性によるガスバリア性の低下を相殺することが可能となる。

【0065】

ジペンタエリスリトールの添加量は増加するほど、ガスバリア性向上効果は大きくなる傾向にあるが、多すぎると成形物からブリードアウトする傾向があり、向上効果が飽和する一方、PVA系樹脂の他の特性が損なわれるおそれがある。

20

【0066】

なお、ジペンタエリスリトールの副生物として、あるいは他の目的でペンタエリスリトールが添加されてもよい。この場合、ジペンタエリスリトールによるガスバリア性向上効果を阻害しないように、ジペンタエリスリトール/ペンタエリスリトールの含有比率が2以上、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、特に好ましくは30以上となるようにする。

【0067】

以上のように、本発明のガスバリア性向上方法によれば、PVA系樹脂のガスバリア性を向上するだけでなく、PVA系樹脂の熱安定性も向上させることができる。さらに、ジペンタエリスリトールは可塑剤として作用できることから、成形品に柔軟性を付与する効果も得られる。

30

【実施例】

【0068】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0069】

〔測定評価方法〕

1. ケン化度(モル%)

JIS K 6726に準拠して測定した。

【0070】

40

2. 数平均重合度

JIS K 6726に準拠して測定した。

【0071】

3. 変性度(モル%)

PVA系樹脂の合成時の共重合モノマーの仕込み量から求めた。

【0072】

4. ガスバリア性

(1) 酸素透過量(cc/m²・day・atm)

作成した単層フィルムについて、MOCON酸素透過率測定装置OX-TRAN 2-21(株式会社 日立ハイテクサイエンス)を用いて、湿度65%RH、温度23℃の条件下で、酸素透

50

過量を測定した。測定結果に基づき、膜厚 20 μmあたりの酸素透過量を算出した。

【0073】

(2) ガスバリア性向上率

樹脂組成物(ガスバリア性向上剤又は可塑剤の配合後の組成物)の酸素透過量について、PVA単体の酸素透過量に対する向上率を下記式により算出した。式中、A1はPVA単体フィルムの酸素透過量、A2は組成物(ガスバリア性向上剤又は可塑剤の配合後)の酸素透過量である。

$$\text{向上率}(\%) = (A1 - A2) \div A1 \times 100 \quad (1)$$

【0074】

[PVA系樹脂]

表1に示すような変性基、変性度、ケン化度、重合度を有する未変性PVA、マレイン酸変性PVA、アセトアセチル変性PVAを用いた。

【0075】

【表1】

PVAの種類	変性基	変性度 (モル%)	ケン化度 (モル%)	重合度	酸素透過量 (cc/m ² ・day・atm)
未変性PVA	なし	—	99	500	0.59
マレイン酸変性PVA	マレイン酸	6	99	450	1.68
アセトアセチル変性PVA	アセトアセチル	6	99	450	3.29

【0076】

[ガスバリア性向上用化合物(可塑剤)]

(1) ジペンタエリスリトール

Perstorp社「Di-Penta90」(純度90 - 100%)を用いた。

(2) ペンタエリスリトール

Perstorp社「Penta mono」(純度95 - 100%)を用いた。

(3) グリセリン

富士フィルム和光純薬株式のグリセリンを用いた。

【0077】

[樹脂組成物の調製、フィルムの作製及び評価]

90gの水を入れたビーカーに、PVA系樹脂、ジペンタエリスリトール(DPE)及び/又はペンタエリスリトール(PE)、又はグリセリンを、表2に示す割合で総量10gを添加し、90℃で3時間、600rpmにて攪拌した。攪拌後、60℃まで冷却し、組成物の水溶液(固形分10重量%のドープ液)を得た。

調製したドープ液を用いて、測定用フィルムを作成した。すなわち、コロナ処理ポリエステルフィルム(12μm)のコロナ処理面に、ドープ液を、バーコーターを用いて塗布し、80℃で15分間、熱風乾燥した。乾燥後、ポリエステルフィルムから剥がして、厚み3μmのフィルムを得た。

上記測定評価方法に基づき作成したフィルム(厚み3μm)について、酸素透過量を測定し、厚み20μmに換算した透過量を算出した。さらに、表1に記載の酸素透過量を基準に、向上率(%)を算出した。結果を表2に合わせて示す。

【0078】

10

20

30

40

50

【表 2】

組成物 No	PVA系樹脂		ガスバリア性向上剤（可塑剤） の配合量(部)			配合比 DPE/PE	ガスバリア性	
	種類	配合量 (部)	DPE	PE	その他		酸素透過量 cc/m ² ・day・atm	向上率 (%)
1	未変性 PVA	100	25	0.38	—	66	0.49	17
2	マレイン酸 変性 PVA	100	25	0.38	—	66	1.01	40
3	アセトアセナル 変性 PVA	100	25	0.38	—	66	1.0	70
4	未変性 PVA	100	12.5	12.5		1	0.56	5
5	未変性 PVA	100	0.4	24.6		0.02	0.58	2
6	未変性 PVA	100	5.2	0.1		61.5	0.58	2
7	未変性 PVA	100	0	0	25(グリセリン)	—	14.27	−2319
8	マレイン酸 変性 PVA	100	0	0	25(グリセリン)	—	3.71	−121
9	アセトアセナル 変性 PVA	100	0	0	25(グリセリン)	—	24.95	−658

DPE：ジペンタエリスリトール
PE：ペンタエリスリトール

【0079】

ジペンタエリスリトールを配合した組成物 No. 1 - No. 6 は、いずれも PVA 系樹脂単独の場合と比べて、酸素透過量が減少していた。すなわちガスバリア性が向上していた。この点、可塑剤としてグリセリンを配合した場合（No. 7 - 9）では、未変性 PVA 系樹脂、変性 PVA 系樹脂のいずれの場合にも、酸素透過量が著しく増大したことと対照的である。No. 1 - 3、特に変性 PVA 系樹脂を用いた No. 2, 3 では、ジペンタエリスリトール配合による酸素透過量の低減が顕著であった

【0080】

No. 1 と No. 4、No. 5 との比較から、ペンタエリスリトールを併せて含有する

10

20

30

40

50

場合、ジペンタエリスリトールを優位に添加することが、ガスバリア性向上効果の点から好ましいことがわかる。

また、No. 1とNo. 6との比較から、ジペンタエリスリトールをペンタエリスリトールに比べて優位な量を含むだけでなく、10重量部以上、好ましくは15重量部以上含むことが、十分なガスバリア性向上効果を得るためには必要であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明の樹脂組成物は、変性PVA系樹脂を用いてもPVA系樹脂本来のガスバリア性を保持できるので、変性による所望の特性（耐水性など）およびガスバリア性を有するので、各種包装材、とりわけコーヒーカプセルのような食品包装材に好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 2 7 5 1 4 5 (J P , A)
 特開昭 5 8 - 0 8 3 0 4 0 (J P , A)
 特表 2 0 1 8 - 5 2 7 4 5 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 L , C 0 8 K