(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3816633号
(P3816633)
(45)発行日　平成18年8月30日(2006.8.30)　(24)登録日　平成18年6月16日(2006.6.16)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 29/04	(2006.01)	C08L	29/04	B
C08K 5/1545	(2006.01)	C08K	5/1545	
C08L 3/02	(2006.01)	C08L	3/02	

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平9-136460
(22)出願日　平成9年5月27日(1997.5.27)
(65)公開番号　特開平10-324786
(43)公開日　平成10年12月8日(1998.12.8)
審査請求日　平成15年3月26日(2003.3.26)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　藤原　直樹
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　佐藤　寿昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　松浦　新司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】重合体組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビニルアルコール系重合体（Ａ）（但し、ポリビニルアルコールハイドロゲルを除く）１００重量部、澱粉（Ｂ）０．１～１００００重量部および糖類（Ｃ）０．１～１０００重量部からなる重合体組成物。
【請求項２】
糖類（Ｃ）が単糖類、二糖類およびオリゴ糖類から選ばれた少なくとも一種である請求項１記載の重合体組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は重合体組成物に関する。さらに詳しくは、非常に相溶性の良好な重合体組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ビニルアルコール系重合体（以下、ビニルアルコールをＰＶＡと略記することがある）と澱粉との組成物は、紙加工剤、経糸糊剤およびフィルムなどに使用されている。しかしながら、ＰＶＡと澱粉との組成物は相溶性に劣ることから、水溶液の安定性が悪く、相分離する傾向がある。この組成物水溶液より得られた皮膜は透明性が悪く、皮膜物性も良くない。ＰＶＡとの相溶性を向上させるために、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、カチオ

ン化澱粉などの澱粉誘導体や、酸化澱粉、デキストリンなどの澱粉分解物が検討されているが、ＰＶＡとの相溶性は充分ではない。炭素数４～２０の長鎖アルキル基を共重合した変性ＰＶＡと生澱粉との組成物（特開昭５６－１４５４４号）や、末端に炭素数４～５０の長鎖アルキルを有するビニルアルコール系重合体と澱粉との組成物（特公平５－７５０１３号）が知られている。しかしながら、これらの組成物は、水溶液の安定性や皮膜物性は充分ではない。ポリビニルアルコールと澱粉との組成物は、水溶性であり皮膜形成能を有することから、紙加工剤、経糸糊剤およびフィルムなどに使用されている。しかしながら、ポリビニルアルコールと澱粉は相溶性に劣るため、組成物水溶液の安定性が悪く、得られた皮膜は透明性が悪く、皮膜物性も良くない。ポリビニルアルコールとの相溶性を向上させるために、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉などの澱粉誘導体や酸化澱粉、デキストリンなどの澱粉分解物を用いることが試みられているが、ポリビニルアルコールとの相溶性が充分ではない。

【０００３】

これに対して、炭素数４～２０の長鎖アルキル基を共重合した変性ポリビニルアルコールを用いると生澱粉との相溶性が向上することが知られている（特開昭５６－１４５４４）が、これも確かに混合水溶液の安定性は通常のポリビニルアルコールと比較して向上するが、それでもまだ充分ではなく、またその混合水溶液から製造した皮膜の物性も満足するものとは言えない。また上記の加工澱粉には効果が見られない。末端に炭素数が４～５０の長鎖アルキルを有するビニルアルコール系重合体を用いると澱粉との相溶性が向上することが知られており（特公平５－７５０１３）、混合水溶液の安定性は通常のポリビニルアルコールと比較して確かに向上するが、その混合水溶液から製造した皮膜の物性は充分満足するものとは言えない。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、組成物水溶液の経時的安定性に優れ、組成物水溶液から製造した皮膜物性に優れる重合体組成物を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ビニルアルコール系重合体（Ａ）（但し、ポリビニルアルコールハイドロゲルを除く）１００重量部、澱粉（Ｂ）０．１～１００００重量部および糖類（Ｃ）０．１～１０００重量部からなる重合体組成物を見出し、本発明を完成させるに至った。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明に使用されるＰＶＡ系重合体は、水溶性もしくは水分散性であれば特に制限はなく、ノニオン変性ＰＶＡ、アニオン変性ＰＶＡおよびカチオン変性ＰＶＡなどが使用可能である。特に、ＰＶＡ系重合体が低温から高温において水溶液の放置粘度安定性に劣る場合、例えば結晶性の高い無変性ＰＶＡあるいは疎水基変性ＰＶＡの場合には、本発明の効果が顕著に現れる。疎水基変性ＰＶＡとしては、例えば炭素数２０以下のα－オレフィン単位を０．１～２０モル％含有するＰＶＡ系重合体、炭素数２０以下の長鎖アルキル基を有するビニルエーテル単位を０．１～２０モル％含有するＰＶＡ系重合体、ヒドロキシ基含有の炭素数２０以下のα－オレフィン単位を０．１～２０モル％含有するＰＶＡ系重合体、炭素数が４～５０の長鎖アルキル基を末端に有するＰＶＡ系重合体があげられるが、生産性の点からは炭素数２０以下のα－オレフィン（好ましくはエチレン）単位を０．１～２０モル％含有する疎水基変性ＰＶＡが好ましい。炭素数２０以下のα－オレフィン単位の含有量としては、０．１～２０モル％が適当であり、０．２～１８モル％が好ましく、０．３～１５モル％がさらに好ましい。α－オレフィン単位の含有量が０．１モル％未満の場合には、α－オレフィンを変性した効果が現れず、α－オレフィン単位の含有量が２０モル％より大の場合には、疎水性が強すぎてＰＶＡ重合体自身の水溶性が乏しくなりＰＶＡとしての特長が損なわれる。

【０００７】
ＰＶＡ系重合体の粘度平均重合度（以下、重合度と略記する）は５０～３００００が好ましく、７０～２００００がより好ましく、１００～１５０００が特に好ましい。ＰＶＡ系重合体の重合度は、ＪＩＳ－Ｋ６７２６に準じ、再けん化後精製した該重合体について、水中、３０℃で測定した極限粘度［η］から次式により求めた粘度平均重合度（Ｐ）で表したものである。
$P=([\eta]\times10^{3}/8.29)^{(1/0.62)}$
重合度が５０未満の場合には、組成物から得られる皮膜物性にＰＶＡの性質が発現しにくい。重合度が３００００より大の場合には、水性分散液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になる。
ＰＶＡ系重合体のけん化度は、ＰＶＡ系重合体が水溶性もしくは水分散性であれば特に制限はないが、６０～９９．９９モル％が適当であり、８０～９９．９モル％が好ましく、９０～９９．８モル％がより好ましい。一般的には、けん化度が６０モル％未満の場合には、水溶性が低下する。けん化度が９９．９９モル％より大の場合には、性能上は特に問題はないが、ＰＶＡ系重合体の製造が難しい。組成物水溶液から作製した皮膜に耐水性が要求される場合には、変性の有無、変性種および変性量にもよるが、けん化度は８０モル％以上が好ましく、９０モル％以上がより好ましい。
【０００８】
本発明において用いられるＰＶＡ系重合体は、ビニルエステルの重合体をけん化することによって得ることができる。
ビニルエステルとしては、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、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、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられるが、ＰＶＡを得る点から酢酸ビニルが好ましい。
本発明のＰＶＡ系重合体は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。エチレン性不飽和単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテンなどのα－オレフィン類、３－ブテン－１－オール、５－ヘキセン－１－オール、７－オクテン－１－オール、９－デセン－１－オール、３－メチル－３－ブテン－１－オールなどのヒドロキシル基含有オレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸などの不飽和酸類あるいはその塩あるいはその炭素数１～１８のモノもしくはジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数１～１８のＮ－アルキルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、２－アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその４級塩などのアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数１～１８のＮ－アルキルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、２－メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその４級塩などのメタクリルアミド類；Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミドなどのＮ－ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；炭素数１～１８のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；トリメトキシビニルシランなどのビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル－（３－アクリルアミド－３－ジメチルプロピル）－アンモニウムクロリド、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。これらの特性基を有する単量体の含有量は通常２０モル％以下であり、好ましくは１８モル％以下、より好ましくは１５モル％以下である。
また、本発明のビニルアルコール系重合体は、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸、炭素数５０以下のアルキルメルカプタンなどのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルな

どのビニルエステル系単量体を重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物でもよい。

【０００９】

澱粉（Ｂ）としては、生澱粉、生澱粉分解物、澱粉誘導体およびアミロースが用いられる。生澱粉としては、小麦、コーン、米、馬鈴薯、甘しょ、タピオカ、サゴ椰子などより採った澱粉が挙げられ、一般的には小麦澱粉、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉が適当である。生澱粉分解物としては、酸化澱粉やデキストリンが挙げられ、酸化澱粉が適当である。澱粉誘導体としては、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉などが挙げられる。

本発明における（Ｂ）の含有量は、（Ａ）１００重量部に対して０．１～１００００重量部、１～８０００重量部が好ましく、２～５０００重量部がさらに好ましい。ＰＶＡ系重合体（Ａ）１００重量部に対して澱粉（Ｂ）の含有量が０．１重量部未満ではＰＶＡ系重合体の物性と変わらず澱粉の効果がでない。また（Ｂ）の含有量が１００００重量部を越えると澱粉の物性と変わらずＰＶＡ系重合体の効果がでない。

【００１０】

糖類（Ｃ）としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類および多糖類が挙げられるが、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（１０量体以下のものが好ましい）が好ましい。単糖類としては、グルコース、フルクトース、異性化糖、キシロースなどが挙げられる。二糖類としては、マルトース、ラクトース、スクロース、トレハロース、パラチノース、還元麦芽糖、還元パラチノース、還元乳糖などが挙げられる。オリゴ糖類としては、水あめ、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、乳糖オリゴ糖、大豆オリゴ糖、キシロオリゴ糖、カップリングシュガー、シクロデキストリン化合物などが挙げられ、シクロデキストリン化合物が好ましい。多糖類としては、プルラン、ペクチン、寒天、コンニャクマンナン、ポリデキストロース、キサンタンガムなどが挙げられる。

本発明における（Ｃ）の含有量は、（Ａ）１００重量部に対して０．１～１０００重量部、０．２～２００重量部が好ましく、０．３～１００重量部がさらに好ましい。ＰＶＡ系重合体（Ａ）１００重量部に対して糖類（Ｃ）の含有量が０．１重量部未満ではＰＶＡ系重合体と澱粉の混合物の物性と変わらず糖類の添加効果がでない。また（Ｃ）の含有量が１０００重量部を越えると糖類の物性が主体となるためにＰＶＡ系重合体と澱粉との混合物の効果がでない。

【００１１】

ＰＶＡ系重合体（Ａ）、澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）との配合割合は、上述の使用量であれば特に制限はないが、（Ａ）と［（Ｂ）＋（Ｃ）］との重量混合比は（Ａ）１００重量部に対して［（Ｂ）＋（Ｃ）］は０．１～１００００重量部が適当で、１～１０００重量部が好ましく、（Ｂ）と（Ｃ）との重量混合比は（Ｂ）１００重量部に対して（Ｃ）が０．１～１００００重量部が適当で、１～１０００重量部が好ましい。

【００１２】

ＰＶＡ系重合体（Ａ）、澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）の組成物からなる本発明の高分子組成物は次のような特長を有する。

本発明の組成物の水溶液は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）との組成物の水溶液と比較して、水溶液の透明性が高く、放置安定性も良好で層分離しにくく、粘度の経時変化が小さく、取り扱いが容易である。これは糖類（Ｃ）がＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）との相溶化剤的な役割を演じるものと想定され、澱粉（Ｂ）が水溶液中であまり凝集しないで均一に分散しているためと思われる。本発明の高分子組成物は通常の無変性ＰＶＡ、ノニオン変性ＰＶＡ、アニオン変性ＰＶＡ、カチオン変性ＰＶＡなど公知のＰＶＡ系重合体が使用可能であるが、疎水基変性ＰＶＡの場合に上記の効果が顕著に現れ、さらにアニオン基を同時に合わせ持つ疎水基変性ＰＶＡの場合に上記の効果が特に顕著に現れる。

【００１３】

本発明の組成物の水溶液から製膜した皮膜は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）と澱粉（Ｂ）との混合物の水溶液から製膜した皮膜と比較して、均質で透明性も良好であり、皮膜の強度、伸

度、弾性率およびタフネスが高く、皮膜の機械的物性に優れている。
また、本発明の組成物の水溶液から製膜した皮膜は、用いたＰＶＡ系重合体単独と同程度の優れた耐水性を有する場合があり、本発明の組成物はＰＶＡ系重合体の特長を損なわない。

【００１４】

本発明の組成物は、主として水溶液の形態で使用するのが好ましく、水溶液の濃度としては１～５０重量％が好ましい。濃度の下限としては１．５重量％が好ましく、２重量％がより好ましく、３重量％が特に好ましい。濃度の上限としては４５重量％が好ましく、４０重量％がより好ましく、３０重量％が特に好ましい。
ＰＶＡ系重合体（Ａ）、澱粉（Ｂ）および糖類（Ｃ）との配合は、３成分を粉体で混合した後、水を加えるか水中に投入して水溶液化する方法、成分（Ａ）と成分（Ｂ）を粉体で混合して水を加えるか水中に投入して水溶液化した後、成分（Ｃ）を粉体のまま該水溶液に投入後溶解する方法、２成分を粉体で混合して水を加えるか水中に投入して水溶液化した後、残り１成分の水溶液を混合する方法、３成分をそれぞれ別個に水溶液化した後、混合するなど任意の方法が採用される。
本発明の組成物には可塑剤、着色剤、フィラー、塩類、硼酸または硼砂、他の水溶性高分子、界面活性剤、消泡剤およびその他の添加剤を加えても良い。

【００１５】

本発明の組成物は紙加工剤、フィルム形成用、繊維用糊剤特に経糸用糊剤、接着剤および成形物形成用などに用いることができる。

【００１６】

【実施例】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において「部」および「％」は特に断らない限り「重量部」及び「重量％」をそれぞれ意味する。また、以下において粘度は、東京計器製のＢ型粘度計を用いて、３０℃，ローター回転数１２ｒｐｍで測定した値である。
なお使用したＰＶＡ系重合体の詳細を表１に示す。

【００１７】

【表１】

略号	ＰＶＡ		
	重合度	けん化度(モル％)	コモノマー
Ｐ－１	１７５０	９８．４	なし
Ｐ－２	１７５０	９８．８	エチレン５モル％
Ｐ－３	９００	９７．６	エチレン１６モル％；無水マレイン酸３モル％
Ｐ－４	５５０	９７．９	エチレン１０モル％
Ｐ－５	３００	８７．２	末端$C_{12}H_{25}$基変性
Ｐ－６	５５０	９７．９	７－オクテン－１－オール、２モル％
Ｐ－７	９００	９９．６	エチレン８モル％

【００１８】

実施例１
重合度１７５０、けん化度９８．４モル％のＰＶＡ（Ｐ－１）、酸化澱粉（日本食品化工(株)製、商品名：ＭＳ－３８００）およびトレハロース（(株)林原製、商品名：トレハロース）との混合物を、95℃の熱水中で２時間加熱溶解し固形分濃度５％の水溶液を調製した。この水溶液の２０℃での透過率を測定した。その結果を表２に示す。
（水溶液の透過率測定方法）
日立分光光度計（日立製作所（株）製）使用

波長：　６５０ｎｍ
セル幅：　１０ｍｍ
【００１９】
実施例２～３および比較例１～３
エチレンを５モル％有する変性ＰＶＡ（Ｐ－２）、酸化澱粉（日本食品化工(株)製、商品名：ＭＳ－３８００）およびβ－シクロデキストリン（日本食品化工(株)製、商品名：セルデックスＢ－１００）との混合物（実施例２）について、実施例１と同様にして水溶液の透過率を測定した。
エチレンを１６モル％、無水マレイン酸を３モル％共重合した変性ＰＶＡ（Ｐ－３）、酸化澱粉（日本食品化工(株)製、商品名：ＭＳ－３８００）およびグルコースとの混合物（実施例３）について、実施例１と同様にして水溶液の透過率を測定した。
実施例１～３の混合組成物から糖類を除いた混合物（比較例１～３）について、実施例１と同様にして水溶液の透過率を測定した。
それらの結果を表２に示す。
【００２０】
ＰＶＡ系重合体、澱粉および糖類からなる混合物から調製した溶液は、ＰＶＡ系重合体と澱粉の混合物から調製した溶液に比べて、水溶液の透過率が高いことがわかる。このことから糖類はＰＶＡ系重合体および澱粉と特異な相互作用を有し、相溶性を向上していることが推定される。
【００２１】
【表２】

	ＰＶＡ系重合体	組　成（％）				透過率（％）
		ＰＶＡ	酸化澱粉	糖類		
実施例１	Ｐ－１	７５	２５	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	１０	８９．８
		５０	５０	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	１	７１．８
		５０	５０	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	５	７４．８
		５０	５０	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	１０	７６．５
		５０	５０	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	３０	７９．４
		５０	５０	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	５０	８１．３
		２５	７５	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	１０	６８．８
実施例２	Ｐ－２	７５	２５	β－ｼｸﾛﾃﾞｷｽﾄﾘﾝ	１０	９１．７
		５０	５０	β－ｼｸﾛﾃﾞｷｽﾄﾘﾝ	５	７８．９
		５０	５０	β－ｼｸﾛﾃﾞｷｽﾄﾘﾝ	１０	８２．８
		５０	５０	β－ｼｸﾛﾃﾞｷｽﾄﾘﾝ	３０	８８．４
		２５	７５	β－ｼｸﾛﾃﾞｷｽﾄﾘﾝ	１０	７７．３
実施例３	Ｐ－３	７５	２５	ｸﾞﾙｺｰｽ	１０	８０．５
		５０	５０	ｸﾞﾙｺｰｽ	１０	７０．５
		２５	７５	ｸﾞﾙｺｰｽ	１０	６１．６
比較例１	Ｐ－１	７５	２５		０	８０．１
		５０	５０		０	６９．８
		２５	７５		０	５８．２
比較例２	Ｐ－２	７５	２５		０	８５．６
		５０	５０		０	７４．０
		２５	７５		０	５９．９
比較例３	Ｐ－３	７５	２５		０	７５．７
		５０	５０		０	６４．９
		２５	７５		０	５１．０

【００２２】
実施例４
エチレンを１０モル％有する変性ＰＶＡ（Ｐ－４）、酸化澱粉（日本食品化工(株)製、商品名：ＭＳ－３８００）およびβ－シクロデキストリンとを50：50：10（重量基準）の割合で混合したものを、95℃の熱水中で３時間加熱溶解し固形分濃度７％の水溶液を調製した。この水溶液の２０℃での粘度を水溶液の調製直後と１週間後に測定した。また１週間後の水溶液の状態も観察した。その結果を表３に示す。
【００２３】
実施例５～６および比較例４～６
実施例４における変性ＰＶＡおよび糖類を、表3に示す変性ＰＶＡ（Ｐ－５～Ｐ－６）および糖類に変更した混合物（実施例５～６）について、実施例４と同様にして調べた。
実施例４～６の混合組成物から糖類を除いた混合物（比較例４～６）について、実施例４と同様にして水溶液の粘度変化を測定した。
それらの結果を表３に示す。
【００２４】
ＰＶＡ系重合体と澱粉の混合物から調製した水溶液は粘度の経時変化が大きく、分離しやすく取り扱い上問題がある。これに対してＰＶＡ系重合体、澱粉および糖類からなる混合物から調製した水溶液は粘度の経時変化も小さく、放置安定性も良好であることがわかる。

【００２５】
【表３】

	ＰＶＡ系重合体	糖類	粘度(20℃、mPa･s)		１週間後の状態
			溶解直後	１週間後	
実施例４	Ｐ－４	β-ｼｸﾛﾃﾞｷｽﾄﾘﾝ	14.8	18.4	均一溶液
実施例５	Ｐ－５	トレハロース	13.5	14.9	均一溶液
実施例６	Ｐ－６	ラクトース	15.9	18.8	均一溶液
比較例４	Ｐ－４	なし	14.1	測定不可	層分離
比較例５	Ｐ－５	なし	13.2	測定不可	層分離
比較例６	Ｐ－６	なし	15.4	測定不可	層分離

【００２６】
実施例７
重合度１７５０、けん化度９８.４モル％のＰＶＡ（Ｐ－１）、酸化澱粉（日本食品化工(株)製、商品名：ＭＳ－３８００）およびβ－シクロデキストリンを種々の割合で混合したものを、95℃の熱水中で３時間加熱溶解し固形分濃度５％の水溶液を調製した。ガラス板の上にポリエチレンテレフタレートを貼ったものの上にこの水溶液を流し、２０℃で水分を蒸発させて皮膜を作製した。該皮膜を２０℃，８４％ＲＨで一週間調湿した皮膜の強伸度を測定した。その結果を表４に示す。
（皮膜物性の測定方法）
島津オートグラフＤＳＣ－１００型（島津製作所製）使用
試料：　幅１０㎜、厚さ４５±５μｍ、測定長５０㎜
引張速度：　５００㎜／分
【００２７】
実施例８および比較例７～８
実施例７と同様にしてエチレン変性ＰＶＡ（Ｐ－２）、酸化澱粉ＭＳ－３８００およびトレハロースの混合組成物（実施例８）について調べた。
実施例７～８の混合組成物から糖類を除いた組成物（比較例７～８）から作成した皮膜について、実施例７と同様にして２０℃，８４％ＲＨで一週間調湿した皮膜の強伸度を測定した。
それらの結果を表４に示す。
【００２８】
ＰＶＡ系重合体と澱粉の組成物から調製した皮膜に比べ、ＰＶＡ系重合体、澱粉および糖類からなる組成物から調製した皮膜は、均一性、透明性に優れ、強度、伸度、弾性率およびタフネスが大きく優れた皮膜物性を有すことがわかる。また、粘度の経時変化も小さく、また放置安定性も良好であることがわかる。
【００２９】
【表４】

	PVA系重合体	組成（%） PVA	酸化澱粉	糖類	強度 (kg/mm^2)	伸度（%）	弾性率 (kg/mm^2)	タフネス (kg/mm)	フィルムの透明性[1]
実施例７	Ｐ－１	25	75	10	3.9	18	105	19	3
		50	50	10	3.8	182	74	136	4
		75	25	10	4.2	294	49	220	5
実施例８	Ｐ－２	25	75	10	4.7	25	122	46	4
		50	50	10	4.2	204	75	160	5
		75	25	10	4.9	328	51	275	5
比較例７	Ｐ－１	25	75	0	2.8	5	79	2	1
		50	50	0	2.6	49	59	35	2
		75	25	0	3.3	150	38	97	3
比較例８	Ｐ－２	25	75	0	4.4	18	108	21	3
		50	50	0	3.5	178	64	120	4
		75	25	0	4.4	282	40	239	5

【００３０】
１）フィルムの透明性の判定：目視観察により５段階で判定
５：透明
４：ほぼ透明
３：半透明
２：スリガラス状態
１：全く透明性なし
【００３１】
実施例９
エチレンを５モル％有する変性ＰＶＡ（Ｐ－２）、酸化澱粉（日本食品化工(株)製、商品名：ＭＳ－３８００）およびラクトースを種々の割合で混合したものから、実施例７と同様にして水溶液を調製し皮膜を作製した。該皮膜を２０℃の水に２４時間浸漬した後に取り出して、該皮膜の膨潤度および溶出率を測定した。その結果を表５に示す。
（皮膜の膨潤度および溶出率の測定方法）
試料：　５０㎜×３０㎜、厚さ４５±５μｍ
水：　１００ml、２０℃，２４時間

膨潤度(倍)＝（水浸漬後の皮膜重量）
÷（水浸漬後、105℃，５時間乾燥後の皮膜重量）
溶出率(％)＝｛(水浸漬前の皮膜の純重量)
－（水浸漬後、105℃，５時間乾燥後の皮膜重量)｝×１００
÷（水浸漬前皮膜の純重量）

【００３２】
実施例１０および対照例１～３
エチレン変性量および重合度が異なるエチレン変性ＰＶＡ（Ｐ－７）について、実施例７と同様にして調べた（実施例１０）。
実施例９および実施例１０と同一のエチレン変性ＰＶＡの単独皮膜を作製し、皮膜の膨潤度および溶出率を調べた（対照例１～２）。
重合度１７５０、けん化度９８．４モル％のＰＶＡ（Ｐ－１）の単独皮膜を作製し、皮膜の膨潤度および溶出率を調べた（対照例３）。
それらの結果を表５に示す。

【００３３】
本発明のＰＶＡ系重合体、澱粉および糖類からなる皮膜は、ＰＶＡ系重合体単独からなる皮膜とほぼ同一の膨潤度であることから、本発明のＰＶＡ系重合体組成物はＰＶＡ系重合体本来の特長を保持することがわかる。また本発明からなる皮膜は、耐水性ＰＶＡとして通常用いられる完全けん化ＰＶＡ（Ｐ－１）の単独皮膜に比べて、優れた耐水性を有することがわかる。

【００３４】
【表５】

	ＰＶＡ系重合体	組成（％）			膨潤度（倍）	溶出率（％）
		PVA	酸化澱粉	糖類		
実施例９	Ｐ－２	75	25	ﾗｸﾄｰｽ 10	4.1	13
		50	50	10	4.3	14
		50	50	30	4.4	20
		25	75	10	4.2	12
実施例１０	Ｐ－７	75	25	ﾌﾙｸﾄｰｽ 10	2.7	15
		50	50	10	2.9	16
		50	50	30	3.0	24
		25	75	10	2.9	15
対照例１	Ｐ－２	100	0	0	4.0	7
対照例２	Ｐ－７	100	0	0	2.6	8
対照例３	Ｐ－１	100	0	0	26	70

【００３５】
【発明の効果】
本発明の重合体組成物は、各成分の相溶性が良好で、組成物水溶液の層分離がなく、粘度の経時的な増大がなく、作業性に優れている。また、組成物水溶液を製膜して得られた皮膜は、透明性、皮膜物性および耐水性に優れていることから、紙加工剤、フィルム形成用、繊維用糊剤（特に経糸用糊剤）、接着剤および成形物形成用などの分野において好適に用いることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０７３６９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０３２８２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０１４８９３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３２４７８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L29/00～31/08