(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
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/204482 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/012537

(22) 国際出願日： 2024年3月27日(27.03.2024)

(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 2023-058957 2023年3月31日(31.03.2023) 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: 井久保 智史 (**IKUBO Satoshi**); 〒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). 谷口 雅彦(**TANIGUCHI Masahiko**); 〒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: 弁理士法人栄光事務所 (**EIKOH, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 2024/204482 A1

(54) **Title:** POLYVINYL ALCOHOL-BASED RESIN COMPOSITION, FILM OR SHEET, AND MULTILAYER STRUCTURE

(54) 発明の名称： ポリビニルアルコール系樹脂組成物、フィルム又はシート、及び多層構造体

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a resin composition containing a PVA-based resin, formic acid root, and acetic acid root, wherein the content of the formic acid root in the resin composition is 4-500 ppm, and the content ratio of the formic acid root to the acetic acid root (formic acid root/acetic acid root) is 0.001-0.200.

(57) 要約：本発明は、ＰＶＡ系樹脂、ギ酸根及び酢酸根を含む樹脂組成物であって、前記樹脂組成物中における前記ギ酸根の含有量が４～５００ｐｐｍであり、前記ギ酸根と前記酢酸根との含有量比率（ギ酸根／酢酸根）が０．００１～０．２００である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、フィルム又はシート、及び多層構造体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂を含み、かつ溶融成形時の熱安定性及び成形安定性に優れた樹脂組成物、該樹脂組成物からなるフィルム又はシート、及び該樹脂組成物からなる層を含む多層構造体に関する。

背景技術

[0002] 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容器や包装用フィルムにおいて、内容物の品質劣化防止の観点から、ガスバリア性が要求される。

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ことから、上記容器や包装用フィルムのガスバリア層として、ＰＶＡ系樹脂又はその樹脂組成物が利用されている。

[0003] 一般に、容器、フィルムなどの成型品は、生産性の観点から、溶融成形により製造される。

一方、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）は、融点と分解温度が近いため、熱溶融成形にて成形物を製造することが困難であることが知られているが、溶融成形可能な変性ＰＶＡ系樹脂も提案されている。（例えば、特許文献１、特許文献２、特許文献３などに記載されている側鎖１，２－ジオール構造を有するＰＶＡ系樹脂。）

また、ＰＶＡ系樹脂の成型品は硬質であることから、包装用フィルム、容器などの溶融成形用ＰＶＡ系樹脂組成物には、可塑剤を添加することが知られている（例えば、特許文献４）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２００２－２８４８１８号公報

特許文献2：日本国特開２００４－２８５１４３号公報

特許文献3：日本国特開２００６－９５８２５号公報

特許文献4：日本国特開２００１－２８８３２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、ＰＶＡ系樹脂の優れたガスバリア性は、ＰＶＡ分子鎖の高い結晶性に基づくことから、可塑剤を含有したり、他のモノマーと共重合したりした変性ＰＶＡ系樹脂では、結晶性が乱されてガスバリア性が低下するという問題がある。さらに長時間連続してＰＶＡ系樹脂の溶融成形を行うと、ＰＶＡ系樹脂の粘度変化が大きく増粘するため成形安定性が良好ではなく、また熱による劣化物が発生するため熱安定性も良好ではない。従って上記課題について改善が求められていた。

[0006] 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系樹脂を含み、かつ溶融成形時の熱安定性及び成形安定性に優れた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

[0007] 本発明者らは、ＰＶＡ系樹脂に適量のギ酸根及び酢酸根を含有させた樹脂組成物とすることで、ＰＶＡ系樹脂単独の場合に比べて溶融成形時の熱安定性及び成形安定性が向上することを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明の要旨は、以下のとおりである。

[0009] 本発明の態様１は、ポリビニルアルコール系樹脂、ギ酸根及び酢酸根を含む樹脂組成物であって、前記樹脂組成物中における前記ギ酸根の含有量が４～５００ｐｐｍであり、前記ギ酸根と前記酢酸根との含有量比率（ギ酸根／酢酸根）が０．００１～０．２００であることを特徴とする。

[0010] 本発明の態様２の樹脂組成物は、態様１において、前記樹脂組成物中にお

ける前記酢酸根の含有量が１００００ｐｐｍ以下であることを特徴とする。

[0011] 本発明の態様３の樹脂組成物は、態様１又は２において、ポリビニルアルコール系樹脂が、エチレンを除く変性基を有する構成単位を含むことを特徴とする。

[0012] 本発明の態様４の樹脂組成物は、態様１～３のいずれか１つにおいて、ポリビニルアルコール系樹脂が、親水性変性基を有する構成単位を含むことを特徴とする。

[0013] 本発明の態様５の樹脂組成物は、態様１～４のいずれか１つにおいて、ポリビニルアルコール系樹脂が、側鎖に一級水酸基を有する構成単位を含むことを特徴とする。

[0014] 本発明の態様６の樹脂組成物は、態様１～５のいずれか１つにおいて、ギ酸根の含有量が５～１００ｐｐｍであることを特徴とする。

[0015] 本発明の態様７は、態様１～６のいずれか１つの樹脂組成物を含有する成形体である。

[0016] 本発明の態様８は、態様１～６のいずれか１つに記載の樹脂組成物を含有するフィルムである。

[0017] 本発明の態様９は、態様１～６のいずれか１つに記載の樹脂組成物を含有するシートである。

[0018] 本発明の態様１０は、態様１～６のいずれか１つに記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも１層含有する多層構造体である。

発明の効果

[0019] 本発明の樹脂組成物は、ＰＶＡ系樹脂を含み、かつ溶融成形に供した際の熱安定性及び成形安定性に優れる。

発明を実施するための形態

[0020] 〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、ポリビニルアルコール系樹脂（ＰＶＡ系樹脂）、ギ酸根及び酢酸根を含む樹脂組成物であって、樹脂組成物中におけるギ酸根の含有量が４～５００ｐｐｍであり、ギ酸根と酢酸根との含有量比率（ギ酸

根／酢酸根）が０．００１～０．２００である樹脂組成物である。

[0021] ＜ＰＶＡ系樹脂＞

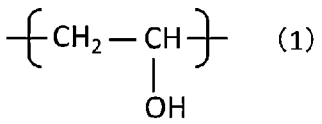
本発明の樹脂組成物で用いられるＰＶＡ系樹脂は、製膜をはじめとする成形を、溶液キャスティング法により行うＰＶＡ系樹脂であり、未変性ＰＶＡの他、所望の特性（例えば耐水性）を付与するために、変性用モノマーを共重合した共重合体をケン化して得られる共重合変性ＰＶＡ系樹脂や、ＰＶＡ系樹脂を後変性させることで得られる後変性ＰＶＡ系樹脂も含まれる。

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及び後変性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。

[0022] １．未変性ＰＶＡ系樹脂

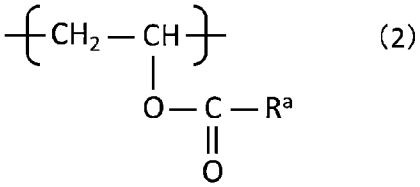
未変性ＰＶＡ系樹脂は、ビニルエステル系モノマーを重合して得られるポリビニルエステルをケン化して得られるポリビニルアルコールで、下記式（１）で表されるビニルアルコール単位、及び未ケン化部分であるビニルエステル単位（下記式（２））が含まれる。ビニルエステル単位は、ケン化度１００％未満の場合に含まれる。

[0023] [化1]



(1)

[0024] [化2]



(2)

[0025] 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、バ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。

[0026] 式（２）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。

[0027] 未変性ＰＶＡ系樹脂の数平均重合度（ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４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。かかる平均重合度が低すぎると溶融成形の際に安定した形状を形成することが困難になる傾向があり、高すぎると樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて成形が困難になる傾向がある。

[0028] 未変性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。ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４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、１．５～２０ｍＰａ・ｓであり、好ましくは２～１２ｍＰａ・ｓであり、特に好ましくは２．５～８ｍＰａ・ｓである。当該粘度が低すぎると溶融成形の際に安定した形状を形成することが困難となる傾向があり、高すぎると成形が困難になる傾向がある。

[0029] 未変性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。

なお、ケン化度はＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準拠して測定されたものである。

[0030] 未変性ＰＶＡ系樹脂の融点は、重合度やケン化度にもよるが、好ましくは２００～２５０℃程度であり、分解温度は、好ましくは２５０～３００℃程度である。

[0031] 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。

[0032] ２．変性ＰＶＡ系樹脂

共重合変性ＰＶＡ系樹脂は、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。

上記共重合変性ＰＶＡ系樹脂に用いられる共重合モノマー（変性用モノマー）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－ヘキセン－１－オール等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類及びそのアシル化物などの誘導体等が挙げられる。

[0033] 後変性ＰＶＡ系樹脂は、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。

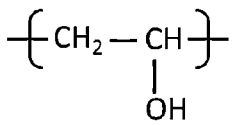
[0034] 変性ＰＶＡ系樹脂中の変性量、すなわち共重合体中の各種単量体に由来する構成単位、あるいは後反応によって導入された官能基の含有量は、変性種によって特性が大きく異なるため一概には言えないが、通常、０．１～２０モル％であり、特に０．５～１５モル％の範囲が好ましい。

[0035] これらの各種変性ＰＶＡ系樹脂の中でも、本実施形態においては、エチレンを除く変性基を有する構成単位を含むＰＶＡ樹脂を用いることが、低湿度でのバリア性の観点から好ましい。

[0036] また、これらの各種変性ＰＶＡ系樹脂の中でも、本実施形態においては、水溶性の観点から、親水性の変性基（親水性変性基）を有する構成単位を含有するＰＶＡ系樹脂が好ましく用いられる。親水性変性基としては、例えば、水酸基（ヒドロキシル基）、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。また、溶融加工の観点から、側鎖に一級水酸基を有する構造単位を含むＰＶＡ系樹脂が好ましい。特に熱安定性の観点から、１，２ジオール変性基を有する構成単位を含有するＰＶＡ系樹脂が好ましい。

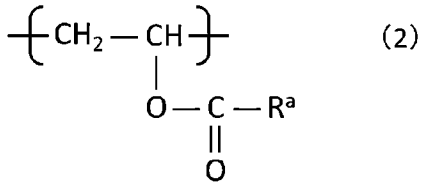
[0037] １，２ジオール変性基を有する構成単位を含有する変性ＰＶＡ系樹脂は、ポリビニルアルコールを構成する、下記式（１）で表されるビニルアルコール単位、及び未ケン化部分であるビニルエステル単位（下記式（２））の他に、側鎖に１，２ジオール変性基を有する構成単位を含む。ビニルエステル単位は、ケン化度１００％未満の場合に含まれる。

[0038] [化3]



(1)

[0039] [化4]

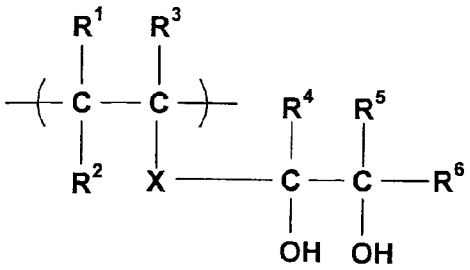


(2)

[0040] 式（２）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、例えば酢酸ビニルモノマーを用いた場合は、メチル基となる。

[0041] 側鎖に１，２ジオール変性基を有する構成単位としては、下記式（３）で表される側鎖１，２－ジオール含有単位が好ましい。

[0042] [化5]



(3)

[0043] 式（３）中、Ｒ[1]～Ｒ[6]は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｘは単結合又は結合鎖を表す。

[0044] 一般式（３）において、Ｒ[1]～Ｒ[6]は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基（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－ブチル基等であり、ハロゲン基、水酸基、エステル基、カルボン酸基、スルホン酸基等の置換基を有していてもよい）である。より好ましくは水素原子である。Ｒ[1]～Ｒ[6]は、全て同一であっても異なっていてもよいが、好ましくはすべてが水素原子である。すべてが水素原子の場合、側鎖の末端が一級水酸基となることから、酸変性ポリオレフィン系樹脂等の接着性樹脂との反応性が向上し、積層体の形成が容易になるという点から好ましい。

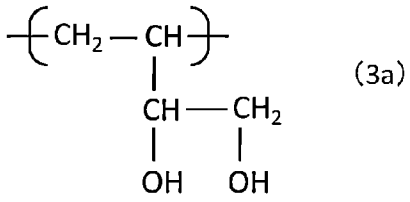
[0045] 式（３）中、Ｘは単結合又は結合鎖であり、結合鎖（Ｘ）としては、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフ

チレン基等の炭化水素基（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原子等で置換されていてもよい。）、－Ｏ－、－（ＣＨ$_2$Ｏ）$_m$－、－（ＯＣＨ$_2$）$_m$－、－（ＣＨ$_2$Ｏ）$_m$ＣＨ$_2$－、－ＣＯ－、－ＣＯＣＯ－、－ＣＯ（ＣＨ$_2$）$_m$ＣＯ－、－ＣＯ（Ｃ$_6$Ｈ$_4$）ＣＯ－、－Ｓ－、－ＣＳ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＮＲ－、－ＣＯＮＲ－、－ＮＲＣＯ－、－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（Ｒは各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基が好ましく、またｍは１～５の整数である。）が挙げられる。

Ｘは、製造時あるいは使用時の安定性の点で、単結合、炭素数６以下のアルキレン基（特にメチレン基）、あるいは－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$－が好ましく、中でも、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が最も好ましい。

[0046] 上記（３）式で表される構成単位としては、Ｒ^{5}及びＲ^{6}が水素原子である側鎖に一級水酸基を有する構成単位が特に好ましく、最も好ましい構成単位は、Ｒ^1～Ｒ^{6}がすべて水素原子であり、Ｘが単結合である下記（３ａ）式に示す構成単位である。

[0047] [化6]



(3a)

[0048] 変性ＰＶＡ系樹脂の変性度（含有量）は、０．１～２０モル％であるのが好ましく、より好ましくは０．５～１５モル％であり、更に好ましくは１～１０モル％であり、特に好ましくは２～８モル％である。かかる変性率が低

すぎると酸変性ポリオレフィン系樹脂などの接着性樹脂との反応性が低下する傾向があり、高すぎると結晶化速度が遅くなりすぎて、他の樹脂との積層体を形成する場合に積層体が変形するなど、外観が低下する傾向がある。

[0049] 変性ＰＶＡ系樹脂の数平均重合度（ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準拠して測定）は、１５０～４０００であるのが好ましく、より好ましくは２００～２０００であり、さらに好ましくは２５０～８００であり、特に好ましくは３００～６００である。かかる平均重合度が低すぎると溶融成形の際に安定した形状を形成することが困難になる傾向があり、高すぎると樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて成形が困難になる傾向がある。

[0050] ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準拠して測定した２０℃における変性ＰＶＡ系樹脂の４質量％水溶液の粘度は、１．５～２０ｍＰａ・ｓであるのが好ましく、より好ましくは２～１２ｍＰａ・ｓであり、特に好ましくは２．５～８ｍＰａ・ｓである。当該粘度が低すぎると溶融成形の際に安定した形状を形成することが困難となる傾向があり、高すぎると成形が困難になる傾向がある。

[0051] 変性ＰＶＡ系樹脂のケン化度（ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準拠して測定した平均ケン化度）は、７０～１００モル％であるのが好ましく、より好ましくは８０～９９．９モル％、特に好ましくは８５～９９．７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。

[0052] 変性ＰＶＡ系樹脂の融点は、重合度、ケン化度にもよるが、融点が１６０～２３０℃であるのが好ましく、分解温度が２５０～３５０℃であるのが好ましい。

[0053] 本発明の樹脂組成物に用いることができるＰＶＡ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ＰＶＡ系樹脂同士、未変性ＰＶＡ系樹脂と各種変性ＰＶＡ系樹脂、異なる種類の変性ＰＶＡ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ＰＶＡ系樹脂で、ケン化度、重合度、変性率等が異なる変性ＰＶＡ系樹脂同士の組み合せ等も挙げることができる。

[0054] また、ＰＶＡ系樹脂は、樹脂組成物中、８０質量％以上含有するのが好ましく、より好ましくは９０質量％以上であり、さらに好ましくは９５質量％以上である。

[0055] ＜ギ酸、ギ酸イオン＞

ギ酸は、カルボキシ基以外にホルミル基を持つカルボン酸である。

[0056] ＰＶＡ系樹脂は含有する酸と塩基の比率により熱安定性及び成形安定性を向上させることができる。ここで、一般的には、酸として酢酸及び／又は酢酸塩が用いられる。他方、本発明者らは、それらに加えて、酸としてギ酸及び／又はギ酸塩を用いることで、溶融成形時のＰＶＡ系樹脂の熱安定性及び成形安定性を向上できることを見出した。

この理由は明らかでないが、ギ酸やギ酸塩は還元性を有するため、酢酸や酢酸塩のみを用いた場合と比較して、ＰＶＡ系樹脂の酸化分解が抑制されるものと推定している。

ここで、酢酸と酢酸イオンを合わせて「酢酸根」とし、ギ酸とギ酸イオンを合わせて「ギ酸根」とする。

[0057] ギ酸は、一般に、（ｉ）メタノールと一酸化炭素を強塩基条件下で反応させギ酸メチルを生成し、その後加水分解することで得る方法、（ｉｉ）ギ酸メチルとアンモニアを反応させホルムアルデヒドを生成後、硫酸で加水分解することで得る方法、（ｉｉｉ）水酸化ナトリウムと一酸化炭素を反応させ、ギ酸ナトリウムを生成後、塩酸で中和することで得る方法などにより製造できる。

[0058] なお、ギ酸は、市販品を用いてもよく、市販品としては、例えば、富士フイルム和光純薬株式会社製のギ酸などが挙げられる。

[0059] ギ酸イオンはギ酸塩を用いて添加することができる。ギ酸塩としては、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、ギ酸リチウム、ギ酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、ギ酸バリウム、ギ酸亜鉛、ギ酸銅、ギ酸鉄、ギ酸ニッケル、ギ酸マンガン、ギ酸鉛、ギ酸錫、ギ酸クロム、ギ酸アンモニウム等が挙げられるが、好ましくはギ酸ナトリウムが用いられる。

[0060] なお、ギ酸ナトリウムは、市販品を用いてもよく、市販品としては、例えば、富士フイルム和光純薬株式会社製のギ酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0061] また、本発明の樹脂組成物中における（樹脂組成物全体の質量あたりの）ギ酸根の含有量は４～５００ｐｐｍであり、好ましくは例えば４～４５０ｐｐｍであり、より好ましくは例えば５～１００ｐｐｍである。ここで、ギ酸根の含有量は、好ましくは４．３ｐｐｍ以上、より好ましくは４．５ｐｐｍ以上、さらに好ましくは４．８ｐｐｍ以上であり、よりさらに好ましくは５ｐｐｍ以上であり、とりわけ好ましくは１０ｐｐｍ以上であり、特に好ましくは１５ｐｐｍ以上である。また、ギ酸根の含有量は、好ましくは４５０ｐｐｍ以下、より好ましくは４００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは３００ｐｐｍ以下、よりさらに好ましくは２００ｐｐｍ以下であり、とりわけ好ましくは１５０ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは１００ｐｐｍ以下である。なお、ギ酸根の含有量の数値範囲は、上述の各下限値及び上限値や、実施例の欄に記載の数値を任意に組み合わせて設定しうる。また、ギ酸根の含有量以外の数値範囲についても同様である。

[0062] ギ酸根による熱安定性及び成形安定性の向上効果を得るためには、上記した含有量（４～５００ｐｐｍ）が必要である。ギ酸根の含有量が４ｐｐｍ以上であることで、熱安定性が良好となる。またギ酸根の含有量が５００ｐｐｍ以下であることで、溶融成形時の成形安定性が良好となる。

なお、樹脂組成物中におけるギ酸根の含有量は、実施例の欄に記載の測定方法により測定できる。

[0063] なお、本発明の樹脂組成物は、ギ酸根として、ギ酸のみを含有していてもよく、ギ酸イオンのみを含有していてもよく、あるいは、ギ酸とギ酸イオンの両方を含有していてもよい。

[0064] ＜酢酸、酢酸イオン＞

本発明の樹脂組成物は、さらに酢酸根（酢酸、酢酸イオン）を含有する。

酢酸は、カルボン酸の一種であり直鎖上の飽和炭化水素鎖を持つ。酢酸は、メタノールのカルボニル化により合成することができ、市販品としては、

例えば、富士フイルム和光純薬株式会社製の酢酸が挙げられる。

酢酸イオンは酢酸塩を用いて添加することができる。酢酸塩は一概に限定はされず、好ましくは酢酸ナトリウムが用いられる。酢酸ナトリウムの市販品としては、例えば、富士フイルム和光純薬株式会社製の酢酸ナトリウムが挙げられる。

[0065] また、本発明の樹脂組成物中における（樹脂組成物全体の質量あたりの）酢酸根の含有量は、溶融成形時の成形安定性の観点から、好ましくは１０００ｐｐｍ以上、より好ましくは１５００ｐｐｍ以上、さらに好ましくは１８００ｐｐｍ以上、特に好ましくは２０００ｐｐｍ以上である。また、酢酸根の含有量は、熱安定性の観点から、好ましくは１００００ｐｐｍ以下、より好ましくは９５００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは９０００ｐｐｍ以下、特に好ましくは８５００ｐｐｍ以下である。酢酸根の含有量は、例えば１００００ｐｐｍ以下であり、好ましくは１０００～１００００ｐｐｍである。

[0066] なお、酢酸根は、ＰＶＡ系樹脂の製造過程で発生する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。

また、樹脂組成物中における酢酸根の含有量は、実施例の欄に記載の測定方法により測定できる。

[0067] また、ギ酸根と酢酸根の含有量比率（ギ酸根／酢酸根）は、熱安定性及び成形安定性の観点から０．００１以上であり、好ましくは０．００１５以上、より好ましくは０．００１８以上であり、特に好ましくは０．００２以上である。また、ギ酸根／酢酸根の含有量比率（ギ酸根／酢酸根）は、熱安定性の観点から０．２００以下であり、より好ましくは０．１００以下、特に好ましくは０．０５０以下である。すなわち、ギ酸根と酢酸根の含有量比率（ギ酸根／酢酸根）は、０．００１～０．２００である。なお、ギ酸根と酢酸根の含有量比率（ギ酸根／酢酸根）は、質量基準である。

[0068] なお、本発明の樹脂組成物は、酢酸根として、酢酸のみを含有していてもよく、酢酸イオンのみを含有していてもよく、あるいは、酢酸と酢酸イオンの両方を含有していてもよい。

[0069] ＜その他の成分＞

１．その他の可塑剤

本発明の樹脂組成物は、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、他の可塑剤を含有してもよい。

[0070] ２．その他の樹脂

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば樹脂組成物の３０質量％未満）で他の重合体（樹脂）を含有していてもよい。含有しうる重合体（樹脂）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。

[0071] ３．その他の添加剤

また、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（例えば樹脂組成物の１０質量％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。

[0072] 以上のような組成を有する本発明の樹脂組成物は、ＰＶＡ系樹脂の特性を損なうことなく、ギ酸根及び酢酸根の共存により熱安定性及び成形安定性が良好である。

[0073] ＜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、（ｉ）ＰＶＡ系樹脂に、ギ酸及び／又はギ酸塩、酢酸及び／又は酢酸塩、並びにその他の成分をドライブレンド後、溶融混錬する方法、（ｉｉ）ＰＶＡ系樹脂の水溶液、ギ酸及び／又はギ酸塩、酢酸及び／又は酢酸塩、並びにその他の成分を混合する方法などが挙げられる。好ましくは（ｉ）の方法であり、ペレット形状の樹脂組成物を得ることができる。

なお、酢酸根は、ＰＶＡ系樹脂の製造過程で発生する不純物として含有される場合がある。この場合においては、上記（ｉ）や（ｉｉ）の方法におい

て、酢酸及び／又は酢酸塩を必ずしも添加しなくともよい。

[0074] 酢酸及び／又は酢酸塩を添加する場合、ギ酸及び／又はギ酸塩と、酢酸及び／又は酢酸塩の添加順序はいずれが先であってもよいし、予めそれらを混合した混合物としてＰＶＡ系樹脂に添加してもよく、さらに予めＰＶＡ系樹脂と酢酸及び／又は酢酸塩とを混合した混合物にギ酸及び／又はギ酸塩を添加してもよい。

[0075] 〔樹脂組成物の溶融成形体及びその製造方法〕

本発明の樹脂組成物は、溶融成形可能であり、熱可塑性樹脂で一般に行われる溶融押出成形方法を採用することができる。

したがって、本発明の樹脂組成物は、種々の成形体の製造に好適に使用できる。例えば、ガスバリア性が求められる溶融成形体、特に溶融成形フィルム、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用途に用いることができる。

フィルム、シート又は容器は、本発明の樹脂組成物単独（単層）からなるフィルム、シート又は容器であってもよいが、他の熱可塑性樹脂、紙類などを２層以上積層した多層構造体として用いてもよい。かかる多層構造体において、本発明の樹脂組成物からなる層（樹脂組成物層）は少なくとも１層あればよい。

[0076] 本発明の樹脂組成物層を含む多層構造体の用途としては、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や農業用資材に用いられる多層構造体などが挙げられる。

[0077] 適用できる溶融成形法としては、射出成型、押出成形などが挙げられる。押出成形は、特にフィルム又はシートの成型方法として好適であり、Ｔダイ成形法、インフレーション成形法（ｔｕｂｕｌａｒ　ｆｉｌｍ法）などが挙

げられる。単層押出だけでなく、多層押出であってもよい。フィルムを積層した多層構造体の製造には、多層押出（共押出成形）が好適である。

[0078] 得られたフィルム又はシートは、１軸又は２軸延伸などの二次加工を施してもよい。本発明の樹脂組成物は延伸性に優れることから、フィルムの強度向上や、ガスバリア性のさらなる向上のために、延伸処理を施すことが好ましい。

実施例

[0079] 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。

[0080] 〔測定評価方法〕

１．ケン化度（モル％）

ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準拠して測定した。

[0081] ２．数平均重合度

ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準拠して測定した。

[0082] 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。

[0083] ４．ギ酸根量測定

Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 41 (2006) 738-743を参考に、ギ酸根の定量を行った。

ｐ－トルエンスルホン酸５．０ｇをエタノールに溶解して５００ｍｌの溶液（１％－ｐ－トルエンスルホン酸－エタノール溶液）とした。試料０．５ｇ（ペレットについては凍結粉砕を実施）を２０ｍｌバイアル内に精秤し、ホールピペットを用いて１％－ｐ－トルエンスルホン酸－エタノール溶液５ｍｌを加えて、ハンドクリッパーで密栓した（ブランクは１％－ｐ－トルエンスルホン酸－エタノール溶液５ｍｌのみ）。６０℃に設定した超音波洗浄機にバイアルをセットして２時間稼働させ、ギ酸のエチルエステル化を行った。超音波洗浄機から取り出して室温で３時間以上静置させた。ギ酸０．５ｇをメスフラスコ内に精秤してエタノールで５０ｍｌに定容した(１００００

ｍｇ／Ｌ溶液)。その液を適宜段階的に希釈してスタンダード溶液を作製し、スタンダード溶液０．５ｇを２０ｍｌバイアル内に精秤し、ホールピペットを用いて１％－ｐ－トルエンスルホン酸－エタノール溶液５ｍｌを加えて、ハンドクリッパーで密栓した。下記表１に示す条件にてヘッドスペース分析を行った。

[0084]

[表1]

ヘッドスペースサンプラー

各種項目	条件
使用機器	Agilent 7697A
オーブン	60°C
ループ	100°C
トランスファーライン	100°C
バイアル平衡化	15min
バイアル撹拌	レベル7、136撹拌/分
流入時間	0.05min
充填流量	50mL/min
充填圧力	23.2psi
充填時間	1min
充填モード	指定圧力まで一定流量
ループサイズ	3mL

GC

各種項目	条件
使用機器	Agilent 7890B
分析用カラム	DB-1301 (60m*0.32mm*1.0μm)
オーブン	60°C(9min) → Rate 100°C/min → 200°C(2min)
注入口温度	170°C
キャリアガス	ヘリウム(0.8mL/min)
トータルフロー	55.8mL/min
セプタムパージ流量	3mL/min
スプリット比	65:1
スプリット流量	52mL/min
MSDトランスファーライン	220°C

MS

各種項目	条件
使用機器	Agilent 5977B
イオン減温度	230°C
MS四重極温度	150°C
(SIMモード)	
検出イオン	m/z=31, 45, 56, 74(定量:m/z=74)

[0085] なお、表１中、ＧＣとはガスクロマトグラフィーを意味する。また、ＭＳとは質量分析法を意味する。

[0086] ５．酢酸根量測定

下記のｐＨ測定及び中和滴定法により、酢酸根の含有量を測定した。

（１）ｐＨ測定

樹脂組成物ペレット６．００ｇ、水１３８ｇをメディウム瓶に測り取り、メディウム瓶のふたを閉め、３０±１℃の恒温水槽に入れ、２時間攪拌溶解した。２時間後、メディウム瓶のふたを開け、１０分間攪拌溶解を続け、１０分後攪拌を止めた。ｐＨメーター「Ｆ－５４（ＨＯＲＩＢＡ）」の電極を浸漬液から出し、純水で洗浄した後、ｐＨ＝４．０１、ｐＨ＝６．８６の緩衝液でｐＨメーターの校正を行った。校正終了後、試料を電極に漬けｐＨを測定した。

（２）中和滴定法

樹脂組成物ペレット３．００ｇと水１００ｇを三角フラスコに測り取った。加熱攪拌を行い、溶解させた。溶解後、室温になるまで冷却し、指示薬(メチルオレンジ)を５滴追加した。０．１ｍｏｌ/ＬのＨＣｌ水溶液で黄赤色になるまで滴定した。

[0087] ６．熱安定性

下記のＴＧＡ定温法により熱安定性を評価した。

樹脂組成物ペレット５ｍｇを、熱重量測定装置（Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製、Ｐｙｒｉｓ　１　ＴＧＡ）を用いて、窒素雰囲気下：２０ｍＬ／分、温度：２３０℃、加熱時間：１時間の条件にて加熱後の重量を測定し、残存率を測定した。

残存率が９０％以上の場合、熱安定性は良好と評価した。

残存率が９０％未満の場合、熱安定性は不良と評価した。

[0088] ７．成形安定性

下記の手法により動的粘度挙動を評価した。

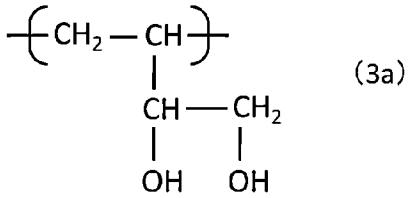
樹脂組成物ペレット５５ｇをプラストグラフ（ブラベンダー社製）にて、２３０℃、５０ｒｐｍの条件下で３０分間混練した。５分経過時点のトルク値と、２０分経過時点のトルク値をそれぞれ測定し、それらのトルク比（Ｔ

ｏｒｑｕｅ（２０分）／Ｔｏｒｑｕｅ（５分））により評価した。かかる値が大きいほど、ＰＶＡ系樹脂組成物の粘度が増加したことを意味する。溶融成形においては、粘度変化の小さい動的粘度挙動を示すのが好ましい。

[0089] 〔ＰＶＡ系樹脂〕

側鎖一級水酸基含有ＰＶＡ系樹脂として、式（３ａ）に示す側鎖１，２－ジオール含有構成単位を有する側鎖１，２－ジオール含有ＰＶＡ系樹脂を用いた。使用した側鎖１，２－ジオール含有ＰＶＡ系樹脂は、変性度（側鎖１，２－ジオール含有構成単位の含有率）が６モル％、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠して測定したケン化度が９９．２モル％、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠して測定した数平均重合度が４５０である。

[0090] [化7]



(3a)

[0091] （１）ギ酸

富士フイルム和光純薬株式会社製のギ酸を用いた。

（２）ギ酸ナトリウム

富士フイルム和光純薬株式会社製のギ酸ナトリウムを用いた。

（３）酢酸

富士フイルム和光純薬株式会社製の酢酸を用いた。

（４）酢酸ナトリウム

富士フイルム和光純薬ナトリウムの酢酸ナトリウムを用いた。

[0092] 〔樹脂組成物の調製及び評価〕

（実施例１～６、比較例１～４）

表２に示す割合で、側鎖１，２－ジオール変性ＰＶＡ系樹脂、ギ酸、ギ酸ナトリウム、酢酸、及び酢酸ナトリウムを配合し、二軸押出機ＴＥＭ－１８

ＤＳ（芝浦機械株式会社）を用いて下記の条件で溶融混錬することにより行い、実施例１～６及び比較例１～４に係る各樹脂組成物ペレットを作製した。

[0093] 直径（Ｄ）２０ｍｍ

Ｌ／Ｄ＝４８

スクリュ回転数：３００ｒｐｍ

設定温度：

Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｄ＝１６０／２００／２００／２１０／２１０／２１０／２００／２００℃

スクリューパターン：２箇所練りスクリュ

スクリーンメッシュ：９０／１２０／９０ｍｅｓｈ

吐出量：５ｋｇ／ｈｒ

[0094] 上記測定評価方法に基づき作製した樹脂組成物ペレットについて、ＴＧＡ定温法による熱安定性の評価と、動的粘度挙動による成形安定性の評価を実施した。結果を表２に合わせて示す。

[0095]

[表2]

	けん化度	変性種	変性度	ギ酸	ギ酸Na	ギ酸イオン	ギ酸根（ギ酸+ギ酸イオン）	酢酸	酢酸Na	酢酸イオン	酢酸根（酢酸+酢酸イオン）	ギ酸根/酢酸根	TGA定温法	動的粘度率動	熱安定性	成形安定性
													230℃, 1h	20min/5min		
	mol%	-	mol%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	-	(%)	(-)	評価	評価
実施例1	99.2	1,2-ジオール	6	5	0	0	5	206	3200	2303	2509	0.0020	96.3	1.06	○	○
実施例2	99.2	1,2-ジオール	6	5	3	2	7	57	3239	2331	2388	0.0029	94.5	1.05	○	○
実施例3	99.2	1,2-ジオール	6	5	36	24	29	45	3240	2332	2377	0.0122	95.3	1.07	○	○
実施例4	99.2	1,2-ジオール	6	5	71	47	52	35	3318	2388	2423	0.0215	94.6	1.02	○	○
実施例5	99.2	1,2-ジオール	6	5	3	2	7	57	10004	7200	7257	0.0010	93.0	0.85	○	○
実施例6	99.2	1,2-ジオール	6	5	8	5	10	57	5001	3599	3656	0.0027	97.3	0.99	○	○
比較例1	99.2	1,2-ジオール	6	5	822	544	549	31	3715	2674	2705	0.2030	87.6	0.92	×	○
比較例2	99.2	1,2-ジオール	6	5	0	0	5	57	15000	10796	10853	0.0005	83.2	0.8	×	○
比較例3	99.2	1,2-ジオール	6	5	8	5	10	57	15000	10796	10853	0.0009	86.7	0.85	×	○
比較例4	99.2	1,2-ジオール	6	<3	0	0	ND (<3)	2929	427	307	3236	<0.0009	96.9	2.58	○	×

[0096] 上記の表２に示すように、ギ酸根を多く含有し、ギ酸根／酢酸根比率の大きい比較例１の樹脂組成物や、ギ酸根／酢酸根比率の小さい比較例２及び３

の樹脂組成物では、ＴＧＡ定温法評価における残存率が低いことから、熱安定性が不良であることが分かる。また、ギ酸根の少ない比較例４の樹脂組成物では、動的粘度挙動評価において粘度変化が大きいことから成形安定性が不良であることが分かる。一方で、実施例１～６の樹脂組成物では、ＴＧＡ定温法評価において残存率は高く、尚且つ動的粘度挙動評価において粘度変化は小さかった。かかる結果より、本発明の樹脂組成物は熱安定性及び成形安定性が良好であることが分かる。

[0097]（実施例７～８、比較例５～６）

ＰＶＡ系樹脂として、未変性ＰＶＡ系樹脂を用いた。使用したＰＶＡ系樹脂は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠して測定したケン化度が８７．６モル％、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠して測定した数平均重合度が５００である。

表３に示す割合で、未変性ＰＶＡ系樹脂、ギ酸、ギ酸ナトリウム、酢酸、及び酢酸ナトリウムを配合した以外は、実施例１～６及び比較例１～４と同様にして、実施例７～８及び比較例５～６に係る各樹脂組成物ペレットを作製した。

上記測定評価方法に基づき作成した樹脂組成物ペレットについて、ＴＧＡ定温法による熱安定性の評価と、動的粘度挙動による成形安定性の評価を実施した。結果を表３に合わせて示す。

[0098]

[表3]

	けん化度	変性種	変性度	ギ酸	ギ酸Na	ギ酸イオン	ギ酸根（ギ酸+ギ酸イオン）	酢酸	酢酸Na	酢酸イオン	酢酸根（酢酸+酢酸イオン）	ギ酸根/酢酸根	TGA定温法 230°C, 1h	動的粘度挙動 20min/5min	熱安定性	成形安定性
	mol%	-	mol%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	-	(%)	(-)	評価	評価
実施例7	87.6	-	-	42	0	0	42	798	10521	7572	8370	0.0050	92.4	2.53	○	○
実施例8	87.6	-	-	42	225	149	191	798	10521	7572	8370	0.0228	91.9	2.72	○	○
比較例5	87.6	-	-	42	5	3	45	798	65985	47492	48290	0.0009	82.8	3.98	×	×
比較例6	87.6	-	-	<3	0	0	ND（<3）	4560	938	675	5235	<0.0006	92.7	3.54	○	×

[0099] 上記の表３に示すように、ギ酸根の少ない比較例６の樹脂組成物では、動的粘度挙動評価において粘度変化が大きいことから成形安定性が不良である

ことが分かる。一方で、実施例７及び８の樹脂組成物では、ＴＧＡ定温法評価において残存率は高く、また、動的粘度挙動評価における粘度変化は比較例５及び６の樹脂組成物と比較して小さかった。かかる結果より、本発明の樹脂組成物は熱安定性及び成形安定性が良好であることが分かる。

[0100] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

[0101] なお、本出願は、２０２３年３月３１日出願の日本特許出願（特願２０２３－５８９５７）に基づくものであり、その内容は本出願の中に参照として援用される。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明の樹脂組成物は、ＰＶＡ系樹脂を含み、かつ溶融成形時に十分な熱安定性及び成形安定性を有するので、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。

請求の範囲

[請求項1] ポリビニルアルコール系樹脂、ギ酸根及び酢酸根を含む樹脂組成物であって、前記樹脂組成物中における前記ギ酸根の含有量が４～５００ｐｐｍであり、前記ギ酸根と前記酢酸根との含有量比率（ギ酸根／酢酸根）が０．００１～０．２００である樹脂組成物。

[請求項2] 前記樹脂組成物中における前記酢酸根の含有量が１００００ｐｐｍ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、エチレンを除く変性基を有する構成単位を含む請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリビニルアルコール系樹脂は、親水性変性基を有する構成単位を含む請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記ポリビニルアルコール系樹脂は、側鎖に一級水酸基を有する構成単位を含む請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記ギ酸根の含有量が５～１００ｐｐｍである請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含有する成形体。

[請求項8] 請求項１～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含有するフィルム。

[請求項9] 請求項１～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含有するシート。

[請求項10] 請求項１～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも１層含有する多層構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/012537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 29/04(2006.01)i; ***B32B 27/30***(2006.01)i
FI: C08L29/04 A; B32B27/30 102

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; B32B27/30

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-120827 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 02 July 2015 (2015-07-02)	1-10
A	JP 2006-89538 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 06 April 2006 (2006-04-06)	1-10
A	JP 46-37664 B1 (KURARAY CO., LTD.) 05 November 1971 (1971-11-05)	1-10
A	JP 47-11901 B1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 13 April 1972 (1972-04-13)	1-10
A	JP 51-91988 A (KURARAY CO., LTD.) 12 August 1976 (1976-08-12)	1-10
A	JP 2-47144 A (KURARAY CO., LTD.) 16 February 1990 (1990-02-16)	1-10

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
29 May 2024	**11 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/012537

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-120827 A	02 July 2015	(Family: none)	
JP 2006-89538 A	06 April 2006	(Family: none)	
JP 46-37664 B1	05 November 1971	(Family: none)	
JP 47-11901 B1	13 April 1972	(Family: none)	
JP 51-91988 A	12 August 1976	(Family: none)	
JP 2-47144 A	16 February 1990	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/012537

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; B32B 27/30(2006.01)i
FI: C08L29/04 A; B32B27/30 102

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; B32B27/30

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2015-120827 A (日本合成化学工業株式会社) 02.07.2015 (2015-07-02)	1-10
A	JP 2006-89538 A (日本合成化学工業株式会社) 06.04.2006 (2006-04-06)	1-10
A	JP 46-37664 B1 (株式会社クラレ) 05.11.1971 (1971-11-05)	1-10
A	JP 47-11901 B1 (日本合成化学工業株式会社) 13.04.1972 (1972-04-13)	1-10
A	JP 51-91988 A (株式会社クラレ) 12.08.1976 (1976-08-12)	1-10
A	JP 2-47144 A (株式会社クラレ) 16.02.1990 (1990-02-16)	1-10

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
29.05.2024	11.06.2024

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）
三宅　澄也 4W 1201
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/JP2024/012537

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-120827 A	02.07.2015	（ファミリーなし）	
JP 2006-89538 A	06.04.2006	（ファミリーなし）	
JP 46-37664 B1	05.11.1971	（ファミリーなし）	
JP 47-11901 B1	13.04.1972	（ファミリーなし）	
JP 51-91988 A	12.08.1976	（ファミリーなし）	
JP 2-47144 A	16.02.1990	（ファミリーなし）	