

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアルコール樹脂、水溶性フィルム、押し出し成形物、フィラメント、不織布、容器、水溶性フィルムの製造方法及び水溶液

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性フィルム、押し出し成形物、フィラメント、不織布、容器、水溶性フィルムの製造方法及び水溶液に関する。

背景技術

[0002] 農薬、洗濯用洗剤、漂白剤、トイレタリー製品、工業用薬品等の各種薬品類の包装形態として、各種薬品類を一定量ずつ水溶性フィルムにより密封包装した、ユニット包装等と称される包装形態が知られている。ユニット包装においては、使用時にその包装形態のまま水中に投入し、内容物を包装フィルムごと水に溶解又は分散させて使用することができる。ユニット包装の利点は、使用時に危険な薬品等に直接触れることなく使用できること、内容物の一定量が包装されているために使用時に計量する必要がないこと、薬品を包装している容器の使用後の処理が不要であること等である。

[0003] ユニット包装等に用いられる水溶性フィルムには、冷水への溶解性が良好であること、十分な力学的強度を有すること、良好な生分解性を有すること等が求められる。このような中、各種の変性ポリビニルアルコール（以下、ポリビニルアルコールを「PVA」とも称する。）が用いられた水溶性フィルムが開発されている。特許文献1には、分子内にN-ビニルアミド単位を1～10モル%、並びにカルボキシ基及びラクトン環を合わせて0.020～4.0モル%含有し、重合度が300～3000、けん化度が75～99.5モル%である変性ポリビニルアルコールからなる水溶性フィルムが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-171424号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 水溶性フィルムの製造には、PVA水溶液が製膜原液として用いられることが一般的である。PVA水溶液を用いた製膜においては、混入したゴミ、埃、異物等を取り除くために、製膜前にPVA水溶液のろ過を行う場合がある。ろ過を行う際に、フィルターの目詰まりが生じると、ろ過速度（液がフィルターを通過する速度）が低下することによる生産性の低下、又はフィルターを交換することによるコストアップを招く。特許文献1に記載のN-ビニルアミド単位を含む変性PVAは、水溶液としたときのろ過性について考慮されたものではない。

[0006] 本発明は、冷水溶解性及び力学的強度が良好な水溶性フィルムを得ることができ、生分解性が良好であり、且つ水溶液としたときのろ過性に優れるポリビニルアルコール樹脂、並びにこのようなポリビニルアルコール樹脂を含む水溶性フィルム、押し出し成形物、フィラメント、不織布、容器、水溶性フィルムの製造方法及び水溶液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

[0007] 上記課題は、

[1] N-ビニルアミド単位を含む変性ポリビニルアルコールを主成分として含有するポリビニルアルコール樹脂であって、上記ポリビニルアルコール樹脂の2質量%水溶液1mLに含まれる1 μ mサイズの粒子数(N1)と2 μ mサイズの粒子数(N2)との比(N1/N2)が、0.1以上50以下である、ポリビニルアルコール樹脂；

[2] 上記変性ポリビニルアルコールにおけるN-ビニルアミド単位の含有量が0.3モル%以上10モル%以下、けん化度が70モル%以上99.9モル%以下、平均重合度が200以上4,500以下である、[1]のポリ

ビニルアルコール樹脂；

〔3〕 上記ポリビニルアルコール樹脂の2質量％水溶液1 mLに含まれる1 μm サイズの粒子と2 μm サイズの粒子との合計体積が1 μm^3 以上10,000 μm^3 以下である、〔1〕又は〔2〕のポリビニルアルコール樹脂；

〔4〕 生分解率が60％以上である、〔1〕～〔3〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂；

〔5〕 上記ポリビニルアルコール樹脂から得られる平均厚さ50 μm のキャストフィルムを20℃65％RHで1週間調湿後、5℃での水溶解試験を行ったときの溶解時間が5秒以上3,000秒以下である、〔1〕～〔4〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂；

〔6〕 重合禁止剤をさらに含有する、〔1〕～〔5〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂；

〔7〕 〔1〕～〔6〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂を含む、水溶性フィルム；

〔8〕 上記ポリビニルアルコール樹脂を、溶媒キャスト法、カレンダー法、ブロー成型法、押し出し法及びブロー押し出し法からなる群から選ばれる少なくとも1種の方法で成形してなる、〔7〕の水溶性フィルム；

〔9〕 〔1〕～〔6〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂の押し出し成型で得られる、フィルム形状又はフィラメント形状である押し出し成形物；

〔10〕 〔1〕～〔6〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂を含む、フィラメント；

〔11〕 〔10〕のフィラメントを含む、不織布；

〔12〕 〔7〕の水溶性フィルムを包装材として含む、容器；

〔13〕 農薬、酸化剤及び洗剤からなる群から選択される少なくとも1種が入れている、〔12〕の容器；

〔14〕 〔1〕～〔6〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂を含む水溶液を調製する工程、及び上記水溶液を用いて製膜する工程を備える、水溶性フィルムの製造方法；

〔１５〕上記製膜する工程の前に、上記水溶液をフィルターによりろ過する工程をさらに備える、〔１４〕の水溶性フィルムの製造方法；

〔１６〕〔１〕～〔６〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂を含み、上記ポリビニルアルコール樹脂の含有量が０．１ｐｐｍ以上５０ｐｐｍ以下である、水溶液；

〔１７〕温度が２０℃以上２５℃以下である、〔１６〕の水溶液；

〔１８〕マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの少なくとも一方をさらに含み、上記マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの合計含有量が１０ｐｐｍ以上４００ｐｐｍ以下である、〔１６〕又は〔１７〕の水溶液；

〔１９〕〔１〕～〔６〕のいずれかのポリビニルアルコール樹脂を含み、上記ポリビニルアルコール樹脂の含有量が３質量％以上１２質量％以下である、水溶液；

のいずれかを提供することにより解決される。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、冷水溶解性及び力学的強度が良好な水溶性フィルムを得ることができ、生分解性が良好であり、且つ水溶液としたときのろ過性に優れるポリビニルアルコール樹脂、並びにこのようなポリビニルアルコール樹脂を含む水溶性フィルム、押し出し成形物、フィラメント、不織布、容器、水溶性フィルムの製造方法及び水溶液を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔０００９〕 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。なお、本発明を以下の実施形態に制限する趣旨ではない。なお、本明細書において、数値範囲（各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。また、「～」で表した数値範囲は、上限値及び下限値を含む意味である。すなわち、「Ａ～Ｂ」は、「Ａ以上Ｂ以下」を意味する。

〔００１０〕 ＜ポリビニルアルコール樹脂＞

本発明の一実施形態に係るポリビニルアルコール（ＰＶＡ）樹脂は、Ｎ－

ビニルアミド単位を含む変性PVAを主成分として含有するPVA樹脂であって、上記PVA樹脂の2質量%水溶液1mLに含まれる1 μ mサイズの粒子数(N1)と2 μ mサイズの粒子数(N2)との比(N1/N2)が、0.1以上50以下である。

[0011] 当該PVA樹脂は、N-ビニルアミド単位を含む変性PVAを主成分とするため、冷水溶解性及び力学的強度が良好な水溶性フィルムを得ることができ、生分解性が良好である。また、当該PVA樹脂の2質量%水溶液1mLに含まれる1 μ mサイズの粒子数(N1)と2 μ mサイズの粒子数(N2)との比(N1/N2)が、0.1以上50以下であることにより、当該PVA樹脂を水溶液としたときのろ過性に優れる。このような効果を奏する理由は定かではないが、以下の理由が推測される。一般的に、所定サイズ(例えば1 μ m)の孔径を有するフィルターを用いてPVA水溶液のろ過を行う際、まず孔径に対して十分大きなサイズを有する粒子により孔の一部が塞がれ、残った隙間がより小さな粒子によって完全に塞がれることで、フィルターが目詰まりが発生すると考えられる。本発明のPVA樹脂においては、相対的に大きな粒子である2 μ mサイズの粒子の数(N2)に対する、相対的に小さな粒子である1 μ mサイズの粒子の数(N1)の比(N1/N2)が50以下であることで、相対的に小さな粒子である1 μ mサイズの粒子によって隙間が完全に塞がれることが抑制される。なお、比(N1/N2)が50以下と小さければ、1 μ mサイズの粒子数(N1)及び2 μ mサイズの粒子数(N2)が共に多い場合であっても、フィルターが目詰まりを抑制することができる。これは、2 μ mサイズの粒子数(N2)が多い場合、フィルター表面に2 μ mサイズの粒子が堆積すること等により、この粒子同士の空隙が形成されやすくなることが影響すると考えられる。すなわち、このような2 μ mサイズの粒子の空隙を埋めるために1 μ mサイズの粒子の一部が消費されるため、1 μ mサイズの粒子がフィルターの孔の隙間を完全に塞ぐことが抑制されることが考えられる。以上のような理由から、当該PVA樹脂によれば、水溶液をろ過するときのフィルターが目詰まりが抑止され、優れたろ過

性が発揮されると推測される。

[0012] 本明細書に開示の発明は、冷水溶解性及び力学的強度が良好な水溶性フィルムを得ることができ、生分解性が良好であり、且つ水溶液としたときの所定の孔径を有するフィルター（例えば、孔径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下、典型的には孔径が $1\mu\text{m}$ のフィルター）に対するろ過性に優れるPVA樹脂、並びにこのようなPVA樹脂を含む水溶性フィルム、水溶性フィルムの製造方法及び水溶液を提供するものであってもよい。

[0013] なお、「主成分」とは、質量基準で最も含有量が多い成分をいう。当該PVA樹脂は、主成分である変性PVA以外の任意の成分を含んでいてもよい。以下、当該PVA樹脂について詳説する。

[0014] （変性PVA）

変性PVAは、ビニルアルコール単位を含む重合体である。変性PVAにおける全構造単位に対するビニルアルコール単位の含有量の下限は、例えば60モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、75モル%がさらに好ましく、80モル%がよりさらに好ましい。一方、ビニルアルコール単位の含有量の上限は、例えば99.9モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、95モル%がさらに好ましい。

[0015] 変性PVAは、N-ビニルアミド単位を含む。N-ビニルアミド単位とは、N-ビニルアミド化合物（以下「N-ビニルアミド単量体」ともいう。）に由来する構造単位である。N-ビニルアミド単量体（N-ビニルアミド単位を与える単量体）としては、下記式（1）で表される単量体、N-ビニル-2-ピロリドン類、N-ビニルカプロラクタム類等が挙げられる。

[0016] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NR}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2$ (1)

式（1）中、 R^1 は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。 R^2 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。

[0017] R^1 で表される炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。 R^2 で表される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、

ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基等が挙げられる。

[0018] 上記式(1)で示される単量体としては、例えばN-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。上記式(1)で表される単量体としては、N-ビニルアセトアミドが好ましい。

[0019] N-ビニル-2-ピロリドン類としては、ピロリドン環上の任意の水素原子の1つまたは2つ以上を有機基、好ましくはアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~8のアルキル基に置き換えたものでもよく、例えばN-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-プロピル-2-ピロリドン、N-ビニル-5, 5-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3, 5-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。N-ビニル-2-ピロリドン類としては、N-ビニル-2-ピロリドンが好ましい。

[0020] N-ビニルカプロラクタム類としては、カプロラクタム環上の任意の水素原子の1つまたは2つ以上を有機基、好ましくはアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~8のアルキル基に置き換えたものでもよく、例えばN-ビニルカプロラクタム、N-ビニル-4-メチルカプロラクタム、N-ビニル-6-メチルカプロラクタム、N-ビニル-6-プロピルカプロラクタム、N-ビニル-7-ブチルカプロラクタム等が挙げられる。N-ビニルカプロラクタム類としては、N-ビニルカプロラクタムが好ましい。

[0021] N-ビニルアミド単量体の中でも、N-ビニル-2-ピロリドン類又はN-ビニルカプロラクタム類が好ましく、N-ビニル-2-ピロリドン類がより好ましい。また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムであることも好ましく、N-ビニル-2-ピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムがより好ましく、N-ビニル-2-ピロリドンが特に好ましい。このようなN-ビニルアミド単量体を用いることで、得られる水溶性フィルムにおける冷水溶解性及び力学的強度、生分解

性等をより高めることができる。例えば、N-ビニル-2-ピロリドンを用いた場合、冷水溶解性、生分解性等が特に良好になる傾向にある。また、N-ビニルカプロラクタムを用いた場合、力学的強度が特に良好になる傾向にある。

[0022] また、例えばN-ビニルカプロラクタム（沸点約267℃）は比較的沸点が高く、未反応で残留した場合に十分に除去できないことがある。このような点からは、比較的沸点が低いN-ビニル-2-ピロリドン類（典型的にはN-ビニル-2-ピロリドン（沸点約148℃／13.3kPa））が好ましい。また、このような点から、N-ビニルアミド単量体は、13.3kPaでの沸点が200℃以下の化合物が好ましく、上記沸点が160℃以下の化合物がより好ましい。N-ビニルアミド単量体の13.3kPaでの沸点の下限としては、例えば80℃、100℃又は120℃であってもよい。

[0023] 変性PVAにおけるN-ビニルアミド単位の含有量（変性率）としては、0.3モル%以上10モル%以下が好ましく、0.5モル%以上5モル%以下がより好ましく、0.7モル%以上3.9モル%以下がさらに好ましく、1.0モル%以上3.2モル%以下がよりさらに好ましい。変性PVAにおけるN-ビニルアミド単位の含有量が上記範囲であることで、得られる水溶性フィルムにおける冷水溶解性及び力学的強度、生分解性等をより高めることができる。例えば、変性PVAにおけるN-ビニルアミド単位の含有量が上記下限以上である場合、冷水溶解性等が高まる傾向にある。一方、変性PVAにおけるN-ビニルアミド単位の含有量が上記上限以下である場合、生分解性等が高まる傾向にある。なお、変性PVAにおけるN-ビニルアミド単位の含有量とは、変性PVAにおける全構造単位に対するN-ビニルアミド単位の含有量である。

[0024] 変性PVAのけん化度としては、70モル%以上99.9モル%以下が好ましく、75モル%以上99.5モル%以下がより好ましく、81.5モル%以上97.5モル%以下がさらに好ましく、83.5モル%以上96.0モル%以下がよりさらに好ましい。変性PVAのけん化度が上記範囲である

ことで、得られる水溶性フィルムにおける冷水溶解性及び力学的強度、生分解性等をより高めることができる。例えば、変性PVAのけん化度が上記下限以上である場合、力学的強度、生分解性等が高まる傾向にある。一方、変性PVAのけん化度が上記上限以下である場合、冷水溶解性等が高まる傾向にある。変性PVAのけん化度はJIS-K6726-1994に記載の方法により測定される値である。

[0025] 変性PVAの平均重合度としては、200以上4,500以下が好ましく、550以上4,200以下がより好ましく、700以上4,000以下がさらに好ましく、1,100以上3,500以下がよりさらに好ましい。変性PVAの平均重合度が上記範囲であることで、得られる水溶性フィルムにおける冷水溶解性及び力学的強度、生分解性等をより高めることができる。例えば、変性PVAの平均重合度が上記下限以上である場合、力学的強度等が高まる傾向にある。一方、変性PVAの平均重合度が上記上限以下である場合、冷水溶解性、生分解性等が高まる傾向にある。変性PVAの平均重合度は、JIS-K6726-1994に記載の方法により測定される粘度平均重合度である。

[0026] 変性PVAは、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位及びN-ビニルアミド単位以外の構造単位を有していてもよい。但し、変性PVAが有する全構造単位に対する上記ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位及びN-ビニルアミド単位の合計含有量の下限としては、90モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、99モル%又は99.9モル%がさらに好ましい場合もある。変性PVAがビニルアルコール単位、ビニルエステル単位及びN-ビニルアミド単位から実質的に構成されている場合、本発明の効果がより十分に奏される。

[0027] 当該PVA樹脂における変性PVAの含有量の下限としては、50質量%が好ましく、70質量%がより好ましく、80質量%がさらに好ましく、90質量%、95質量%、99質量%又は99.9質量%がよりさらに好ましいこともある。一方、この含有量の上限は、100質量%であってよく、9

9.9質量%、9.9質量%、9.5質量%又は9.0質量%であってもよい。

[0028] (水溶液における粒子数等)

当該PVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μ mサイズの粒子数(N1)と2 μ mサイズの粒子数(N2)との比(N1/N2)は、0.1以上5.0以下である。上記比(N1/N2)の上限としては、4.0が好ましく、3.0がより好ましく、2.0がさらに好ましく、1.0がよりさらに好ましい。上記比(N1/N2)が上記上限以下であることにより、当該PVA樹脂を水溶液としたときのろ過性を高めることができる。一方、上記比(N1/N2)の下限としては、0.2、0.5又は1.0であってもよい。

[0029] PVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μ mサイズの粒子数(N1)と2 μ mサイズの粒子数(N2)との比(N1/N2)は、以下の方法により測定される値とする。

マグネティックスターラーを備えた110 mLサンプル管に、PVA樹脂の濃度(含有量)が2質量%となるように、脱イオン水及びPVA樹脂を添加する。次いで、スチームバスを用いて加温し、液温が9.5℃になってから2時間攪拌することにより、PVA樹脂を溶解させる。その後、サンプル管を20℃の水浴に浸漬して30分攪拌し、液温が20℃になるまで冷却する。この液温20℃のPVA樹脂2質量%水溶液を以下の測定に供する。

測定には、パーティクルカウンター装置(PARTICLE MEASURING SYSTEMS社製の液中パーティクルカウンター「LIQUILAZ S05」と、同社製のシリンジサンプリングシステム「LS-200」を接続したもの)を用いる。なお、同様の測定が可能であれば、他の装置を用いてもよい。粒径チャンネルとしては、1 μ mサイズの粒子に対応するものとして、1.00 μ m以上1.41 μ m未満のサイズのチャンネル、2 μ mサイズの粒子に対応するものとして、2.00 μ m以上2.82 μ m未満のサイズのチャンネルを設定する。すなわち本発明において、1 μ mサイズの粒子は、粒径1.00 μ m以上1.41 μ m未満の粒子であり、2 μ mサイズの粒子は、粒径2.00 μ m以上2.82 μ m未満の粒子である。

サンプルフロー速度20 mL／分、サンプル体積5 mLとして、繰り返し5回測定を行う。1. 00 μ m以上1. 41 μ m未満のサイズのチャンネル、及び2. 00 μ m以上2. 82 μ m未満のチャンネルのそれぞれで検出された粒子数について、測定1回目及び2回目を除く合計3回の平均値（5 mL当たりの粒子数）をそれぞれ5（mL）で除した値をそれぞれN1（PVA樹脂の2質量％水溶液1 mLに含まれる1 μ mサイズの粒子数）及びN2（PVA樹脂の2質量％水溶液1 mLに含まれる2 μ mサイズの粒子数）とする。

[0030] 上記比（N1／N2）は、製造条件によって調整することができる。具体的には例えば、後述する変性PVAの製造方法において、ビニルエステル単量体とN-ビニルアミド単量体とを共重合させた後、重合禁止剤を添加して重合反応を停止させ、残存するN-ビニルアミド単量体等を減圧下で除去した後、けん化を行い、変性PVAを得る。このようにすることで、上記比（N1／N2）が0. 1以上50以下のPVA樹脂が効果的に得られる。この理由は定かではないが、重合反応終了後、未反応の酢酸ビニル（ビニルエステル化合物）を減圧などの方法により除去する際、酢酸ビニルより高沸点であるN-ビニルアミド単量体が濃縮される。その状態で残存するラジカル開始剤により重合反応が進行することで、N-ビニルアミド単量体単位含有量の多いポリマーが生成し、またこれがけん化反応に用いるアルカリ触媒等と反応することで、1 μ mサイズの粒子が多くなると考えられる。そのため、重合禁止剤を添加して重合反応を停止させ、また残存するN-ビニルアミド単量体等をできるだけ除去した後、けん化を行うことにより、1 μ mサイズの粒子の生成が抑制され、上記比（N1／N2）が小さくなる傾向にある。なお、上記の製造条件を採用した場合も、N-ビニルアミド単位の含有量が多い場合やけん化度が高い場合は、1 μ mサイズの粒子数（N1）及び2 μ mサイズの粒子数（N2）が比較的多くなる傾向にある。また、残存するN-ビニルアミド単量体等の除去を比較的高温で行った場合は、1 μ mサイズの粒子数（N1）はより少なくなる一方、2 μ mサイズの粒子数（N2）は

比較的多くなる傾向にある。

[0031] 上記したPVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μm サイズの粒子及び2 μm サイズの粒子は、変性PVAの不溶物であると考えられるが、このようなものに限定されるものではない。変性PVAと他の成分との反応生成物、変性PVA以外の成分等も、各粒子を構成し得る。

[0032] 上記したPVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μm サイズの粒子数(N1)としては特に限定されないが、10以上10,000以下が好ましく、30以上5,000以下がより好ましく、50以上3,000以下がさらに好ましく、70以上2,000以下、90以上1,000以下、又は110以上500以下がよりさらに好ましい。PVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる2 μm サイズの粒子数(N2)としては、10以上10,000以下が好ましく、10以上1,000以下が好ましく、20以上500以下がより好ましく、30以上300以下がさらに好ましく、40以上200以下がよりさらに好ましい。

[0033] 上記したPVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μm サイズの粒子と2 μm サイズの粒子との合計体積としては、1 μm^3 以上10,000 μm^3 以下が好ましく、10 μm^3 以上5,000 μm^3 以下がより好ましく、30 μm^3 以上3,000 μm^3 以下がさらに好ましく、100 μm^3 以上2,000 μm^3 以下がよりさらに好ましい。上記1 μm サイズの粒子と2 μm サイズの粒子との合計体積が上記範囲内であることにより、当該PVA樹脂を水溶液としたときのろ過性を高めること等ができる。

[0034] PVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μm サイズの粒子と2 μm サイズの粒子との合計体積は、以下により求められる値とする。

上記した比(N1/N2)を求める方法において検出された、PVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μm サイズの粒子及び2 μm サイズの粒子をそれぞれ真球であると仮定し、1.00 μm 以上1.41 μm 未満のサイズのチャンネルで検出された1 μm サイズの粒子の直径を1.20 μm 、2.00 μm 以上2.82 μm 未満のサイズのチャンネルで検出された2

μm サイズの粒子の直径を $2.41\mu\text{m}$ とする。検出された $N1$ 及び $N2$ の値から下記式により合計体積を求める。

[0035] [数1]

$$\text{合計体積}(\mu\text{m}^3) = \frac{4 \times 3.14 \times ((1.20/2)^3 N1 + (2.41/2)^3 N2)}{3}$$

[0036] (変性PVAの製造方法)

変性PVAは、例えばビニルエステル単量体とN-ビニルアミド単量体とを共重合させ、得られるビニルエステル共重合体を、アルコール溶液中でアルカリ触媒又は酸触媒を用いてけん化することにより製造することができる。これらの製造条件（例えば、共重合反応条件、N-ビニルアミド単量体の使用量、けん化反応条件等）を調整することにより、得られる変性PVAの平均重合度、変性率（N-ビニルアミド単位の含有量）、けん化度等を制御することができる。

[0037] ビニルエステル単量体としては、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、バーサチック酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。

[0038] ビニルエステル単量体とN-ビニルアミド単量体とを共重合させる方法としては、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。これらの方法のうち、無溶媒で行う塊状重合法又はアルコール等の溶媒を用いて行う溶液重合法が好ましく、低級アルコールの存在下で重合する溶液重合法がより好ましい。低級アルコールとしては、炭素数3以下のアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、n-プロパノール又はイソプロパノールがより好ましく、メタノールがさらに好ましい。塊状重合法又は溶液重合法で重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式及び連続式のいずれの方式も採用することができる。

[0039] 重合反応に使用される開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）

）等のアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイル、*n*-プロピルパーオキシカーボネート等の有機過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5℃以上200℃以下の範囲が好ましく、30℃以上100℃以下の範囲がより好ましい。溶剤としてメタノールを使用する場合、その沸点近傍の温度で重合することが好ましい。

[0040] ビニルエステル単量体と*N*-ビニルアミド単量体とを共重合させる際には、本発明の効果が損なわれない範囲内で、さらに共重合可能な単量体を共重合させることができる。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン；*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル；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、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-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン等のシリル基を有する単量体、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸化合物およびそれらの塩化合物、マレイン酸モノ

メチル、マレイン酸ジメチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和カルボン酸エステル化合物、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物化合物等が挙げられる。これらの単量体の使用量の上限としては、例えば共重合に用いられる全単量体に対して20モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、5モル%、3モル%、1モル%又は0.1モル%であってもよい。

[0041] 上述のように、ビニルエステル単量体とN-ビニルアミド単量体との共重合反応は、重合禁止剤の添加により停止させることが好ましい。重合禁止剤としては、ラジカルを安定化させて重合反応を阻害する、分子量が1,000以下の共役二重結合を有する化合物、及び芳香族化合物が挙げられるが、これらの中でも特に芳香族化合物、とりわけフェノール性水酸基を有する化合物が好ましい。

[0042] 重合禁止剤として用い得る共役二重結合を有する化合物の具体例としては、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-tert-ブチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ペンタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ペンタジエン、3-エチル-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1-メトキシ-1,3-ブタジエン、2-メトキシ-1,3-ブタジエン、1-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-エトキシ-1,3-ブタジエン、2-ニトロ-1,3-ブタジエン、クロロプレン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、1-ブロモ-1,3-ブタジエン、2-ブロモ-1,3-ブタジエン、フルベン、トロポン、オシメン、フェランドレン、ミルセン、ファルネセン、センブレン、ソルビン酸、ソルビン酸エステル、ソルビン酸塩、アビエチン酸等の炭素-炭素二重結合2個の共役構造

よりなる共役ジエン；1，3，5－ヘキサトリエン、2，4，6－オクタトリエン－1－カルボン酸、エレオステアリン酸、桐油、コレカルシフェロール等の炭素－炭素二重結合3個の共役構造からなる共役トリエン；シクロオクタテトラエン、2，4，6，8－デカテトラエン－1－カルボン酸、レチノール、レチノイン酸等の炭素－炭素二重結合4個以上の共役構造からなる共役ポリエン等が挙げられる。

[0043] 重合禁止剤として用い得る芳香族化合物の具体例としては、p－ベンゾキノン、ヒドロキノン、t－ブチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2－フェニル－1－プロペン、2－フェニル－1－ブテン、2，4－ジフェニル－4－メチル－1－ペンテン、3，5－ジフェニル－5－メチル－2－ヘプテン、2，4，6－トリフェニル－4，6－ジメチル－1－ヘプテン、3，5，7－トリフェニル－5－エチル－7－メチル－2－ノネン、1，3－ジフェニル－1－ブテン、2，4－ジフェニル－4－メチル－2－ペンテン、3，5－ジフェニル－5－メチル－3－ヘプテン、1，3，5－トリフェニル－1－ヘキセン、2，4，6－トリフェニル－4，6－ジメチル－2－ヘプテン、3，5，7－トリフェニル－5－エチル－7－メチル－3－ノネン、1－フェニル－1，3－ブタジエン、1，4－ジフェニル－1，3－ブタジエン等が挙げられる。

[0044] ビニルエステル単量体とN－ビニルアミド単量体との共重合反応は、反応液の冷却により停止させることもできるが、本発明のポリビニルアルコール樹脂を得る点で反応液の冷却と重合禁止剤の添加との双方を行うことが好ましい。

[0045] 上述のように、得られたビニルエステル共重合体を含む溶液から、残存する未反応の単量体、とりわけN－ビニルアミド単量体等を可能な限り除去することが好ましい。この残留単量体の除去は、減圧下で行うことが好ましい。この除去操作の際の溶液温度としては、例えば20℃以上60℃以下であることが好ましく、25℃以上55℃以下であることが好ましい。この溶液温度の下限は、35℃であってもよい。また、この溶液温度の上限は、45

℃であってもよく、35℃であってもよい。

- [0046] 得られたビニルエステル共重合体を、例えばアルコール溶媒中でけん化し、続いて乾燥を行うことで変性PVAを得ることができる。
- [0047] けん化反応に用いることができる溶媒としては、例えばメタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの溶媒のうち、メタノールが好ましい。
- [0048] ビニルエステル共重合体のけん化反応の触媒としては、通常アルカリ性物質が用いられる。アルカリ性物質としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。触媒の使用量の下限としては、ビニルエステル共重合体のビニルエステル単位に対するモル比で、0.002が好ましく、0.004がより好ましい。一方、触媒の使用量の上限としては、ビニルエステル共重合体のビニルエステル単位に対するモル比で、0.2が好ましく、0.1がより好ましい。けん化触媒は、けん化反応の初期に一括して添加してもよいし、けん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加してもよい。
- [0049] けん化反応を行う際の反応温度については特に制限はないが、5℃以上80℃以下が好ましい。また、けん化反応を行う際の反応時間としては、5分以上10時間以下が好ましい。けん化反応は、回分式及び連続式のいずれの方式によっても行うことができる。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存する触媒を中和してもよい。使用可能な中和剤としては、例えば酢酸、乳酸等の有機酸、酢酸メチル等のエステル化合物などが挙げられる。
- [0050] けん化後に必要に応じて変性PVAを洗浄する工程を設けてもよい。洗浄液としては、メタノール等の低級アルコールを主成分とし、さらに水及び／又はけん化工程において生成するものと同じ酢酸メチル等のエステルを含有する溶液を用いることができる。必要に応じ、洗浄後に乾燥を行い、変性PVAを得ることができる。これらの工程を経て得られた物は、変性PVAを主成分として含有するPVA樹脂であってよい。すなわち、上記した変性P

V A の製造方法は、P V A 樹脂の製造方法であってよい。

[0051] (他の成分、物性等)

当該P V A樹脂は、変性P V A以外の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、N-ビニルアミド化合物、メタノール、重合禁止剤、水等が挙げられる。

[0052] 本発明のポリビニルアルコール樹脂を製造する際、重合終了後の工程における、N-ビニルアミド単量体の含有割合が高いポリマーの生成を抑制することが好ましい。その観点で重合終了後に重合禁止剤を用いることで粒子数の比($N1/N2$)が小さくなり、本発明で規定される範囲に調節することが可能である。このため、P V A樹脂に重合禁止剤が含有されている場合、上記した粒子数の比($N1/N2$)が小さく、水溶液としたときのろ過性がより高い。当該P V A樹脂に含まれ得る重合禁止剤としては、変性P V Aの製造において上記したものが挙げられる。当該P V A樹脂における重合禁止剤の含有量としては、例えば0.0001質量%以上1質量%以下であってもよく、0.001質量%以上0.1質量%以下であってもよい。

[0053] 当該P V A樹脂は、生分解率が60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。当該P V A樹脂がこのような良好な生分解性を有する場合、ユニット包装等に用いられる水溶性フィルムの形成材料として特に有用である。上記生分解率の上限は100%であってもよく、99%、95%又は92%であってもよい。

[0054] 上記生分解率は、具体的には以下の方法により測定される値とする。

溶液A (リン酸二水素カリウム8.5 g、リン酸水素二カリウム21.75 g、リン酸水素二ナトリウム二水和物33.4 g、及び塩化アンモニウム0.5 gを脱イオン水に溶解し、液量を1 Lに調整したもの) 10 mL、溶液B (塩化カルシウム27.5 gを脱イオン水に溶解し、液量を1 Lに調整したもの) 1 mL、溶液C (硫酸マグネシウム七水和物22.5 gを脱イオン水に溶解し、液量を1 Lに調整したもの) 1 mL、及び溶液D (塩化鉄(

111) 六水和物0.25gを脱イオン水に溶解し、液量を1Lに調整したもの) 1mLを、脱イオン水800mLにこの順番に加える。さらに、DOCが15mg/Lの濃度になるようにPVA樹脂の水溶液を加え、さらに、下水処理場から採取した活性汚泥を固形分濃度が30mg/Lになるように加え、液量を1Lに調整する。この溶液600mLを、マグネティックスターラーを備えた1,100mLガラス瓶に入れ、ガラス瓶口にスリーブを取り付け、そこに二酸化炭素吸収剤として約0.5gの水酸化ナトリウムを入れる。さらにガラス瓶口上部にOxitop(セントラル科学社製)を取り付け、攪拌しながら22℃で28日保管し、瓶内部の圧力低下量からガラス瓶内酸素消費量(酸素消費量(PVA))を測定する。別途、PVA樹脂を添加しないこと以外は上記と同様のガラス瓶を準備し、同様に攪拌下に22℃で28日保管して酸素消費量(酸素消費量(ブランク))を測定する。以下の計算式から、PVA樹脂の生分解率を計算する。

$$\text{生分解率}(\%) = 100 \times (\text{酸素消費量(PVA)} - \text{酸素消費量(ブランク)}) / \text{ThOD}$$

なお、ThODは、変性PVAの理論的酸素要求量を表す。

[0055] 当該PVA樹脂から得られる平均厚さ50μmのキャストフィルムを20℃65%RHで1週間調湿後、5℃での水溶解試験を行ったときの溶解時間としては、5秒以上3,000秒以下であることが好ましい。この溶解時間の上限としては、1,000秒がより好ましく、400秒がさらに好ましく、100秒がよりさらに好ましい。上記の溶解時間が上記範囲である場合、冷水溶解性が特に良好な水溶性フィルムを得ることができる。

[0056] 上記溶解時間は、具体的には以下の方法により測定される値とする。

PVA樹脂4gを脱イオン水96g中に投入し、95℃で2時間かけて溶解させる。得られた水溶液を型枠に流し、室温で乾燥して平均厚さ50μmのキャストフィルムを得る。得られたキャストフィルムを3.8cm×3.5cmサイズにカットし、20℃65%RHで1週間調湿する。キャストフィルムをスライドマウント(型枠、枠の内側のサイズ3.5cm×2.3cm

m) に挟み、300 rpmで攪拌している5℃の水(320 mL)に浸漬し、浸漬からキャストフィルムが完全に溶解するまでの時間を測定する。なお、「完全に溶解する」とは、目視にてキャストフィルムが確認できず、透明な水溶液が得られた状態をいう。

[0057] 当該PVA樹脂から得られる平均厚さ50 μm のキャストフィルムの引張破断伸度(破断伸度)の下限としては、120%が好ましく、150%がより好ましく、180%がさらに好ましい。一方、この引張破断伸度の上限としては、特に限定されないが、例えば400%であってもよく、300%であってもよい。また、上記キャストフィルムのヤング率の下限としては、10 N/mm²が好ましく、15 N/mm²がより好ましい。一方、このヤング率の上限としては、特に限定されないが、例えば50 N/mm²である。

[0058] 引張破断伸度及びヤング率は、具体的には以下の方法により測定される値とする。

PVA樹脂を4%濃度で95℃の脱イオン水に2時間かけて溶解させる。得られた水溶液を用い、20℃、65%RH下で乾燥させ、平均厚さ50 μm のキャストフィルムを作成する。得られたキャストフィルムを20℃、65%RH下で1 cm×10 cm幅にカットし、チャック間距離50 mm、引張速度100 mm/分で引張試験を行う。フィルム伸びが10～20%におけるヤング率、及びフィルムが破断したときの伸度(破断伸度)を計算する。

[0059] 当該PVA樹脂の形態に特に制限はなく、例えば粉末状、チップ状、塊状等が挙げられる。また、後述する水溶性フィルム等のフィルム、その他の成形体の形態であってもよい。

[0060] 当該PVA樹脂の用途は特に限定されず、後述する水溶性フィルムその他、接着剤、乳化重合及び懸濁重合用の安定剤、紙加工剤、繊維加工剤、無機物のバインダー等の各用途に用いることができる。当該PVA樹脂は、これらの用途の中でも、水溶性フィルムの成形材料として特に好適である。

[0061] <水溶性フィルム>

本発明の一実施形態に係る水溶性フィルムは、上記した本発明の一実施形態に係るPVA樹脂を含む。当該水溶性フィルムは、本発明の一実施形態に係るPVA樹脂を含むため、冷水溶解性、力学的強度及び生分解性が良好である。また、当該水溶性フィルムは、ろ過性に優れるPVA樹脂の水溶液を原料として製造することができるため、生産性に優れる。このため、当該水溶性フィルムは、衣料用洗剤、漂白剤、農薬等の各種薬品の包装材として好適に用いることができる。中でも、当該水溶性フィルムは、ユニット包装における包装材として特に好適に用いることができる。

[0062] なお、当該水溶性フィルムは、ろ過を行ったPVA樹脂の水溶液を用いて製造されたものであってもよく、ろ過を行わなかったPVA樹脂の水溶液を用いて製造されたものであってもよい。また、当該水溶性フィルムは、本発明の一実施形態に係るPVA樹脂を含むものであれば、PVA樹脂の水溶液を用いない他の方法により製造されたものであってもよい。

[0063] 当該水溶性フィルムにおける本発明の一実施形態に係るPVA樹脂の含有量の下限としては、30質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましく、80質量%又は90質量%であってもよい。一方、上記PVA樹脂の含有量の上限としては、100質量%であってもよく、99質量%、95質量%、90質量%又は80質量%であってもよい。

[0064] また、当該水溶性フィルムにおける上記変性PVAの含有量の下限としては、30質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましく、80質量%又は90質量%であってもよい。一方、上記変性PVAの含有量の上限としては、100質量%であってもよく、99質量%、95質量%、90質量%又は80質量%であってもよい。

[0065] 当該水溶性フィルムは、PVA樹脂以外の添加材や加工助剤を含んでいてよく、例えば可塑剤、可塑剤相溶化剤、界面活性剤、滑剤、剥離剤、フィラー、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、粘着低減剤、消泡剤、層状シリケートタイプナノクレイなどのナノ粒子（例えばナトリウムモンモリロナイトなど）、漂白剤（例えばナトリウムメタビスサルファイト、ナトリウ

ムサルファイトなど）、苦み剤などの嫌悪剤（例えば安息香酸デナトニウム、デナトニウムサッカライド、デナトニウムクロリド、スクロースオクタアセテート、キニーネ、あるいはケルセチン、ナリンゲニンなどのフラボノイド）、刺激剤（例えばカプサイシン、ピペリン、アリルイソチシアネート、レシニフェラトキシシンなど）、糖類、その他を目的に応じて適量含んでもよい。

[0066] 当該水溶性フィルムは可塑剤を5～50質量%、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～40質量%含んでもよい。可塑剤としてはソルビトール、グリセリン、ジグリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量400以下のポリエチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、エタノールアミン、トリメチロールプロパン、ポリエーテルポリオール、イソマルト、マルチトール、キシリトール、エリトリトール、アドニトール、ズルシトール、ペンタエリトリトール、マンニトール、糖アルコールなどから選ばれる1種、または2種以上を含んでもよい。可塑剤はバイオベースのものであってよく、バイオベースの可塑剤としては、例えばグリセリンやソルビトールなどが挙げられるが、これらに限定されない。一般的に、水溶性フィルムには、高温多湿の地域や寒冷地での使用にも耐え得るような強度やタフネスが要求され、特に低温での耐衝撃性が必要とされることがある。当該水溶性フィルムは、可塑剤を含有する場合、低温での耐衝撃性を向上させたり、水溶性フィルムのガラス転移点を下げたり、冷水溶解性を向上させたりすることができる。

[0067] 当該水溶性フィルムは界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤はフィルムを作成する際、PVA樹脂の溶液の分散性を高めるために使用される。界面活性剤としては非イオン性、カチオン性、アニオン性、両性、いずれの界面活性剤も使用可能である。好適な界面活性剤としては、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、モノエタノールアミン、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド付加物、アルコールのエチレンオキシド付加物、

アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、第三級アセチレングリコール、アルカノールアミド（非イオン性）、アミンのエチレンオキシド付加物、第四級アンモニウム塩、第四級化アミンのエチレンオキシド付加物（カチオン性）、炭素数 8 ～ 24 の脂肪酸アルカリ金属塩、アルキル化スルホン酸塩、アルキルポリエトキシレート化スルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩（アニオン性）、アミノオキシド、N-アルキル化ベタイン、スルホベタイン（両性イオン）などが挙げられるがこれらに限定されない。またその他の好適な界面活性剤としては、ジアルキルスルフォサクシネート、グリセリンやプロピレングリコールのラクチル化脂肪酸エステル、脂肪酸のラクチル化エステル、アルキルスルホン酸ナトリウム塩、ポリソルベート 20、ポリソルベート 60、ポリソルベート 65、ポリソルベート 80、アルキル化ポリエチレングリコール、レシチン、グリセリンやプロピレングリコールのアセチル化脂肪酸エステル、ラウリルスルホン酸ナトリウム塩、脂肪酸のアセチル化エステル、ミリスチルジメチルアミノオキシド、トリメチルタロー（t a l l o w）アルキルアンモニウムクロリド、四級アンモニウム化合物、それらの塩およびこれらのいずれかの組み合わせが挙げられる。好ましい実施形態において、界面活性剤はポリオキシエチレン化ポリプロピレングリコール、アルコールノエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、第三級アセチレングリコール、アルカノールアミド、アミンのエチレンオキシド付加物、第四級アンモニウム塩、四級化アミンエチレンオキシド付加物、アミノオキシド、N-アルキルベタイン、スルフォベタインおよびそれらの組み合わせが挙げられる。界面活性剤の含有量は特に限定されないが、0.1 ～ 8.0 質量%であってもよく、好ましくは 1.0 ～ 7.0 質量%、より好ましくは 3.0 ～ 7.0 質量%、さらに好ましくは 5.0 ～ 7.0 質量%、または 0.1 ～ 2.5 質量%であってもよい。界面活性剤の含有量が上記範囲であることで、溶媒キャスト法で製膜する際にフィルムに穴が開くことをより抑制でき、また得られるフィルム表面の手触りのべたつきや、油っぽくなることをより抑制できる。

- [0068] 当該水溶性フィルムが含まんでいてもよい好適な滑剤、剥離剤としては、脂肪酸または脂肪酸塩、脂肪族アルコール、脂肪族エステル、脂肪族アミン、脂肪族アミンアセテート、脂肪族アミドなどが挙げられるがこれらに限定されず、これらの中でも脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪族アミンアセテートなどが挙げられる。本発明の好ましい一実施形態においては、滑剤、剥離剤の水溶性フィルム中の好適な含有量は0.01～1.5質量%であってもよく、好ましくは0.1～1.0質量%である。
- [0069] 当該水溶性フィルムに使用される消泡剤は特に限定されないが、シリコンジオキシド、シロキサン、シリコンエーテルなどの疎水性シリカ、微粒子状のヒュームドシリカ、エメラルドパフォーマンスマテリアルズ社から入手可能な登録商標「Foam Blast」、すなわち「Foam Blast 327」、「Foam Blast UVD」、「Foam Blast 163」、「Foam Blast 269」、「Foam Blast 338」、「Foam Blast 290」、「Foam Blast 332」、「Foam Blast 349」、「Foam Blast 550」、「Foam Blast 339」等が挙げられる。本発明の好ましい一実施形態において、消泡剤はPVA樹脂又は変性PVA100質量部に対して0.01～0.5質量部であってもよく、例えば0.05～0.1質量部、0.04～0.1質量部、0.03～0.1質量部、0.02～0.1質量部などであってもよい。
- [0070] 当該水溶性フィルムは酸化防止剤を、例えばクロリドスカベンジャーとして含有してもよい。好ましい酸化防止剤（クロリドスカベンジャー）としては、サルファイト化合物、ビスルファイト化合物、チオサルファイト化合物、チオスルフェート化合物、ヨージド化合物、ニトライト化合物、カルバメート化合物、アスコルビン酸塩化合物、およびこれらの組み合わせであってよい。また好ましい一実施形態では、酸化防止剤は没食子酸プロピル、クエン酸、ナトリウムメタビスルファイト（SMBS）、カルバメート化合物、アスコルビン酸塩及びこれらの組み合わせが好適に用いられる。酸化防止剤

の添加量は特に限定されないが、PVA樹脂又は変性PVA100質量部に対して0.25～1.5質量部が好ましく、例えば0.25～1.5質量部、0.3～1.5質量部、0.35～1.5質量部、0.4～1.5質量部、0.45～1.5質量部、0.5～1.5質量部、0.75～1.5質量部、1.0～1.5質量部、1.25～1.5質量部などであってもよい。

[0071] 当該水溶性フィルムは、フィラー、エクステンダー、充填剤、ブロッキング防止剤、粘着低減剤、およびそれらの組み合わせを含んでいてもよい。フィラーとしては特に限定されないが、デンプン、変性デンプン、架橋ポリビニルピロリドン、架橋セルロース、結晶化セルロース、シリカ、金属酸化物、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ステアリン酸マグネシウムなどのステアリン酸金属塩などが挙げられる。本発明の好ましい一実施形態において、水溶性フィルム中のフィラー、エクステンダー、充填剤、ブロッキング防止剤、粘着低減剤の含有量はそれぞれ独立に1～6質量%であってもよく、好ましくは1～4質量%、より好ましくは2～4質量%であってもよい。

[0072] 糖類としては、例えばグルコース等の単糖類、オリゴ糖、多糖類、鎖状糖アルコール等が挙げられる。多糖類としては、例えば澱粉、セルロース、キチン、キトサン、ヘミセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ペクチン、プルラン、寒天、アルギン酸、カラギーナン、デキストリン、トレハロース等が挙げられる。鎖状糖アルコールとしては、例えばトレイット、エリトリット等の炭素数4のテトリット類、アラビット、キシリット等の炭素数5のペンチット類、グリシット、マンニット、ソルビット等の炭素数6のヘキシット類等が挙げられる。糖類は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0073] 当該水溶性フィルムが糖類を含有する場合、PVA樹脂又は変性PVA100質量部に対する糖類の含有量の下限としては、1質量部が好ましく、2質量部がより好ましく、3質量部がさらに好ましい。一方、糖類の含有量の上限としては、100質量部が好ましく、50質量部又は30質量部であってもよい。糖類の含有量が上記下限以上であると、水溶性フィルムの冷水溶

解性が向上する。一方、糖類の含有量が上記上限以下であると、水溶性フィルムの低温での耐衝撃性が向上する。

[0074] 当該水溶性フィルムは、必要に応じてさらに、着色剤、香料、増量剤、紫外線吸収剤等の他の添加剤を適宜含有していてもよい。また、当該水溶性フィルムは、上記した変性PVAとは異なる種類のPVA、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はその塩等の水溶性高分子を含有してもよい。さらに、当該水溶性フィルムは、酢酸ナトリウム等のアルカリ金属塩、酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等の金属塩を含有していてもよい。

[0075] 当該水溶性フィルムの平均厚みの下限としては、 $10\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\mu\text{m}$ がより好ましく、 $30\mu\text{m}$ がさらに好ましい。当該水溶性フィルムの平均厚みの上限としては、 $200\mu\text{m}$ が好ましく、 $150\mu\text{m}$ がより好ましく、 $120\mu\text{m}$ がさらに好ましい。当該水溶性フィルムの平均厚みが上記下限以上であると、水溶性フィルムの力学的強度が向上する。一方、当該水溶性フィルムの平均厚みが上記上限以下であると、冷水溶解性が高まり、また、低コストで水溶性フィルムを製造することもできる。

[0076] 当該水溶性フィルムの耐ブロッキング性を向上させるために、必要に応じて、当該水溶性フィルム表面をロールマット化したり、シリカ、澱粉等のブロッキング防止用の粉体を当該水溶性フィルムに塗布したり、エンボス処理を行ったりすることができる。当該水溶性フィルム表面のロールマット化は、製膜時に乾燥前の当該水溶性フィルムが接するロールに微細な凹凸を形成しておくことにより施すことができる。エンボス処理は、一般にフィルムが形成された後で、熱や圧力を加えながらエンボスロールとゴムロールとでニップすることにより行うことができる。

[0077] <水溶性フィルムの製造方法>

当該水溶性フィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、キャスト法（溶媒キャスト法）、カレンダー法、ブロー成型法、押し出し法、ブロー押し出し法、溶融押し出し法等の公知の方法により製造できる。例えば、水溶性フィルムの製造方法は、本発明の一実施形態に係るPVA樹脂を含む水

溶液を調製する工程、及び上記水溶液を用いて製膜する工程を備える。当該水溶性フィルムの製造方法は、上記製膜する工程の前に、上記水溶液をフィルターによりろ過する工程をさらに備えていてもよい。

[0078] 水溶液を調製する工程においては、当該PVA樹脂と所望により他の成分とを水に溶解する。なお、水以外の他の溶媒が水溶液に含まれてもよい。水溶液におけるPVA樹脂又は変性PVAの濃度としては、例えば1質量%以上20質量%以下であってもよく、3質量%以上12質量%以下であってもよい。この水溶液は、水溶性フィルムの製造における製膜原液等と称されてもよい。

[0079] 当該PVA樹脂が溶解した水溶液を調整後、製膜前に必要に応じて、水溶液に対してフィルターを用いたろ過を行うことができる。例えば、溶液中にゴミ、埃、異物等が存在する場合、これらを取り除くために、溶液のろ過を行う場合がある。ろ過に用いられるフィルターとしては従来公知のものを用いることができる。フィルターの孔径としては特に限定されないが、例えば0.5 μ m以上2 μ m以下であってよい。フィルターの材質としては特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素樹脂等の合成樹脂であってよい。ろ過を行わなかった水溶液を用いて製膜を行ってもよい。

[0080] 製膜する工程においては、得られた溶液を塗工等により平滑な流延面に載置する。溶媒が蒸発した後、乾燥物を流延面から剥離する。剥離後、必要に応じてオーブン等により乾燥することで、水溶性フィルムが得られる。

[0081] <押し出し成形物>

本発明の一実施形態に係る押し出し成形物は、当該PVA樹脂の押し出し成型で得られる、フィルム形状又はフィラメント形状である押し出し成形物である。

[0082] <フィラメント>

本発明の一実施形態に係るフィラメントは、当該PVA樹脂を含むフィラメントである。

[0083] <不織布>

本発明の一実施形態に係る不織布は、当該フィラメントを含む。

[0084] <容器>

本発明の一実施形態に係る容器は、当該水溶性フィルムを包装材として含む容器である。当該水溶性フィルムは、それを包装材として含む容器に用いることができ、そのようにして得られる容器の態様としては特に限定されないが、例えば特表2021-523257号公報の段落0090～段落0118に開示されるパウチの態様において、少なくとも一部に本発明の水溶性フィルムを使用するもの等が挙げられる。

[0085] 当該容器には、農薬、酸化剤及び洗剤からなる群から選択される少なくとも1種の薬品が含まれていることが好ましく、当該薬品は容器に封入されていてもよい。当該容器は、農薬、酸化剤及び洗剤からなる群から選択される少なくとも1種の薬品用の容器であってよい。容器に入れられる又は封入される薬品は特に限定されないが、例えば従来公知の農薬、酸化剤、洗剤などが挙げられる。農薬としては、例えば特表2021-526563号公報の段落0119に開示されている農薬等が挙げられるが、これに限定されない。酸化剤としては例えば、次亜塩素酸塩、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム等のハロゲン化イソシアヌレート、トリクロロイソシアヌル酸、塩素酸塩、亜塩素酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、過臭素酸塩、ハロゲン化ヒダントイン、過ホウ酸塩、過ヨウ素酸塩、過硫酸塩、過マンガン酸塩、クロム酸塩、重クロム酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、ペルオキシド、ケトンペルオキシド、ペルオキシ酸、無機酸、またはそれらの組合せを含み得るが、これらに限定されない。洗剤としては、特表2021-523257号公報の段落0123から段落0149に記載の成分等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0086] <水溶液>

本発明の一実施形態に係る水溶液は、本発明の一実施形態にPVA樹脂を含む。

- [0087] 本発明の一実施形態に係る水溶液においては、PVA樹脂の含有量が0.1 ppm以上50 ppm以下であることが好ましい。PVA樹脂をこのような含有量で含む水溶液は、生分解性が特に良好になる傾向にある。
- [0088] 当該水溶液の温度としては特に限定されないが、20℃以上25℃以下であることが好ましい。このような温度に調整されている水溶液も、生分解性が特に良好になる傾向にある。
- [0089] 当該水溶液は、例えば本発明の一実施形態に係る水溶性フィルムを溶解したものであってもよい。当該水溶液には、PVA樹脂以外の成分が含まれていてもよい。
- [0090] 当該水溶液は、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの少なくとも一方をさらに含むことが好ましく、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの双方を含むことがより好ましい。当該水溶液がこれらのイオンを含む場合、生分解性が特に良好になる傾向にある。当該水溶液におけるマグネシウムイオン及びカルシウムイオンの合計含有量としては、10 ppm以上400 ppm以下が好ましく、10 ppm以上100 ppm以下であってもよい。これらのイオンは、PVA樹脂中に含まれていたものでもよく、PVA樹脂以外の成分に含まれていたものでもよい。
- [0091] 本発明の他の実施形態に係る水溶液においては、PVA樹脂の含有量が3質量%以上12質量%以下であることが好ましい。PVA樹脂をこのような含有量で含む水溶液は、水溶性フィルムの製膜原液として好適に用いることができる。当該水溶液には、例えば必要に応じてPVA樹脂以外の水溶性フィルムの各成分が含有されていてもよい。

実施例

- [0092] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。
- [0093] [実施例1] PVA樹脂の製造

攪拌翼、還流冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた5 Lの反応器に、酢酸ビニル2040 g、メタノール905 g、及びN-ビニル-2-ピロリド

ン（NVP）50%メタノール溶液58.9gを仕込み、窒素ガスを30分間バブリングして脱気した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）1.5gを添加し重合を開始した。N-ビニル-2-ピロリドン50%メタノール溶液を酢酸ビニル単量体とのモル比率が一定になるように逐次添加しながら重合を行い、5時間後に冷却した。このときの固形分濃度は34%であった。次いで重合禁止剤としてt-ブチルヒドロキノンの10%メタノール溶液を10g添加して反応を停止した。次いで30℃減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の単量体の除去を行い、酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度33%）を得た。

次に、メタノールを加えて濃度を25%に調整した酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液にアルカリモル比（NaOHのモル数／酢酸ビニル単量体単位のモル数）0.03のNaOHメタノール溶液（10%濃度）を添加してけん化した。得られたゲルを粉砕機にて粉砕し、1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル500gを加えて残存するアルカリを中和した。ろ別して白色固体を得て、これにメタノール2,000gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記の洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機中65℃で2日間放置して変性PVA（PVA-1）を主成分とするPVA樹脂を得た。

PVA-1の平均重合度（粘度平均重合度）及びけん化度をJIS-K6726-1994に従って測定した。また、酢酸ビニル共重合体のプロトンNMRより、当該酢酸ビニル共重合体におけるN-ビニルアミド単位の含有量（すなわちPVA-1におけるN-ビニルアミド単位の含有量：変性率）を求めた。これらの結果を表1に示す。

[0094]（N1及びN2の測定、粒子の合計体積の計算）

上記した方法にて、得られたPVA樹脂の2質量%水溶液1mLに含まれる1μmサイズの粒子数（N1）と2μmサイズの粒子数（N2）とを求め、これらの比（N1／N2）を算出した。また、上記した方法にて、得られ

たPVA樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μ mサイズの粒子と2 μ mサイズの粒子との合計体積を計算した。これらの結果を表2に示す。

[0095] (生分解率の測定)

得られたPVA樹脂について、上記した方法により、生分解率を測定した。なお、測定に供した溶液におけるカルシウム濃度は9 ppm、マグネシウム濃度は2 ppmであった。生分解率が60%以上である場合、生分解性が良好であると判断した。測定された生分解率を表3に示す。

[0096] (水溶解試験：冷水溶解性の評価)

上記した方法により、得られたPVA樹脂から得られる平均厚さ50 μ mのキャストフィルムを20℃65%RHで1週間調湿後、5℃での水溶解試験を行ったときの溶解時間を測定した。溶解時間に基づき、以下の基準で評価した。A～Dの場合、冷水溶解性が良好であると判断した。結果を表3に示す。

A：5秒以上100秒以下

B：100秒超400秒以下

C：400秒超1,000秒以下

D：1000秒超3,000秒以下

E：3,000秒超

[0097] (力学的強度（ヤング率及び破断伸度）の測定)

上記した方法により、得られたPVA樹脂から得られる平均厚さ50 μ mのキャストフィルムのヤング率及び破断伸度を測定した。ヤング率が15 N/mm²以上又は破断伸度が150%以上である場合、力学的強度が良好であると判断した。結果を表3に示す。

[0098] (ろ過試験：ろ過性の評価)

攪拌翼を備えた500 mLセパラブルフラスコに脱イオン水、及び得られたPVA樹脂を添加し、攪拌しながら95℃で2時間処理して2%水溶液を400 mL調製した。この溶液を20℃に調温し、孔サイズ1 μ mのPTFEメンブレンフィルター（アドバンテック社製「T100A」）を備える吸

引ろ過装置（ろ過面積 9.6 cm^2 ）に注ぎ、アスピレーターを用いて、吸引中の減圧度を $0.020 \sim 0.022 \text{ MPa}$ に保って吸引ろ過を行った。それぞれろ過開始から、溶液 50 mL がろ過されるまでの時間（ t_{50} ）、溶液 100 mL がろ過されるまでの時間（ t_{100} ）、溶液 150 mL がろ過されるまでの時間（ t_{150} ）及び溶液 200 mL がろ過されるまでの時間（ t_{200} ）を測定した。溶液 150 mL がろ過されてから溶液 200 mL がろ過されるまでに要した時間（ $T_2 = t_{200} - t_{150}$ ）に対する、溶液 50 mL がろ過されてから溶液 100 mL がろ過されるまでに要した時間（ $T_1 = t_{100} - t_{50}$ ）の比（ T_1 / T_2 ）を求めた。比（ T_1 / T_2 ）が 1 に近いほどろ過性に優れる。比（ T_1 / T_2 ）が 0.70 以上である場合にろ過性に優れ、 0.80 以上である場合にろ過性が特に優れると判断した。結果を表 3 に示す。

[0099] [実施例 2 ～ 22、比較例 1 ～ 5]

表 1 に記載の平均重合度、けん化度及び変性率の変性 PVA が得られるように製造条件を調整し、N-ビニルアミドの種類、重合終了時の重合禁止剤の添加の有無、及び重合後の未反応の単量体除去時の温度を表 1 に示す通りとしたこと以外は実施例 1 と同様にして、変性 PVA（PVA-2 ～ PVA-27）を主成分とする PVA 樹脂を得た。なお、表 1 中、「NVC」は、N-ビニルカプロラクタムを示す。得られた変性 PVA 及び PVA 樹脂について、実施例 1 と同様に各測定及び評価を行った。これらの結果を表 1 ～ 3 に示す。

[0100]

[表1]

	PVA樹脂						
	変性PVA	平均重合度	けん化度(%)	変性率(%)	N-ビニルアミド	重合禁止剤添加の有無	単量体除去時の温度(°C)
実施例 1	PVA-1	1,500	88.1	1.7	NVP	有	30
実施例 2	PVA-2	1,500	82.4	1.8	NVP	有	30
実施例 3	PVA-3	1,500	80.0	1.7	NVP	有	30
実施例 4	PVA-4	1,500	92.3	1.7	NVP	有	30
実施例 5	PVA-5	1,500	96.9	1.8	NVP	有	30
実施例 6	PVA-6	1,500	99.1	1.7	NVP	有	30
実施例 7	PVA-7	1,500	87.7	1.1	NVP	有	30
実施例 8	PVA-8	1,500	87.9	3.0	NVP	有	30
実施例 9	PVA-9	1,500	88.0	3.5	NVP	有	30
実施例10	PVA-10	1,500	87.7	4.6	NVP	有	30
実施例11	PVA-11	1,500	98.9	4.7	NVP	有	30
実施例12	PVA-12	700	87.2	1.7	NVP	有	30
実施例13	PVA-13	1,000	88.0	1.8	NVP	有	30
実施例14	PVA-14	2,000	87.5	1.7	NVP	有	30
実施例15	PVA-15	2,400	87.6	1.6	NVP	有	30
実施例16	PVA-16	4,500	87.9	1.8	NVP	有	30
実施例17	PVA-17	1,500	88.1	1.8	NVC	有	30
実施例18	PVA-18	1,500	82.3	1.7	NVC	有	30
実施例19	PVA-19	1,500	98.4	1.7	NVC	有	30
実施例20	PVA-20	1,500	88.2	3.5	NVC	有	30
実施例21	PVA-21	1,500	88.0	1.7	NVP	有	50
実施例22	PVA-22	1,500	87.8	1.8	NVP	有	40
比較例 1	PVA-23	1,500	87.8	1.9	NVP	無	30
比較例 2	PVA-24	1,500	82.2	1.7	NVP	無	30
比較例 3	PVA-25	1,500	96.8	1.7	NVP	無	30
比較例 4	PVA-26	1,500	88.1	3.5	NVP	無	30
比較例 5	PVA-27	1,500	88.1	4.7	NVP	無	30

[0101]

[表2]

	PVA樹脂				
	変性PVA	比 (N1/N2)	N1	N2	合計体積 (μm^3)
実施例 1	PVA-1	3.2	230	73	620
実施例 2	PVA-2	3.0	189	63	527
実施例 3	PVA-3	2.7	172	63	511
実施例 4	PVA-4	4.3	435	101	965
実施例 5	PVA-5	4.4	782	178	1,713
実施例 6	PVA-6	4.8	1,821	376	3,769
実施例 7	PVA-7	2.6	189	74	589
実施例 8	PVA-8	3.9	374	96	880
実施例 9	PVA-9	4.8	489	101	1,013
実施例10	PVA-10	7.5	814	109	1,352
実施例11	PVA-11	21.8	4,632	212	5,386
実施例12	PVA-12	3.0	198	65	547
実施例13	PVA-13	3.1	231	74	627
実施例14	PVA-14	3.0	252	83	697
実施例15	PVA-15	3.2	319	101	859
実施例16	PVA-16	2.9	472	163	1,348
実施例17	PVA-17	3.5	342	98	863
実施例18	PVA-18	3.9	251	65	594
実施例19	PVA-19	4.6	569	124	1,213
実施例20	PVA-20	11.9	2,431	205	3,356
実施例21	PVA-21	0.3	151	454	2,701
実施例22	PVA-22	0.6	121	203	1,256
比較例 1	PVA-23	67.6	3,921	58	3,873
比較例 2	PVA-24	69.4	3,264	47	3,217
比較例 3	PVA-25	78.8	5,672	72	5,536
比較例 4	PVA-26	122.9	6,636	54	6,306
比較例 5	PVA-27	208.4	7,921	38	7,378

[0102]

[表3]

	PVA樹脂	評価結果				
	変性PVA	生分解率 (%)	冷水 溶解性 (5°C)	ヤング率 (N/mm ²)	破断伸度 (%)	ろ過性 (比(T1/T2))
実施例 1	PVA-1	85	B	23.1	189	0.85
実施例 2	PVA-2	81	A	17.7	220	0.87
実施例 3	PVA-3	78	A	14.4	232	0.87
実施例 4	PVA-4	85	B	25.1	187	0.85
実施例 5	PVA-5	87	C	28.6	184	0.84
実施例 6	PVA-6	87	D	30.4	189	0.80
実施例 7	PVA-7	88	B	24.0	193	0.90
実施例 8	PVA-8	82	A	21.6	210	0.83
実施例 9	PVA-9	77	A	21.8	226	0.83
実施例10	PVA-10	65	A	20.3	241	0.81
実施例11	PVA-11	67	C	28.6	205	0.78
実施例12	PVA-12	89	B	24.2	138	0.89
実施例13	PVA-13	88	B	23.6	168	0.90
実施例14	PVA-14	82	B	24.1	216	0.83
実施例15	PVA-15	80	B	23.9	213	0.81
実施例16	PVA-16	76	C	24.5	245	0.80
実施例17	PVA-17	76	C	24.3	193	0.83
実施例18	PVA-18	71	B	18.3	217	0.84
実施例19	PVA-19	78	D	31.2	196	0.82
実施例20	PVA-20	65	C	22.0	219	0.78
実施例21	PVA-21	84	B	22.8	207	0.87
実施例22	PVA-22	85	B	23.3	197	0.87
比較例 1	PVA-23	86	B	24.1	215	0.65
比較例 2	PVA-24	83	A	18.0	239	0.68
比較例 3	PVA-25	89	C	27.7	194	0.62
比較例 4	PVA-26	75	A	21.9	216	0.58
比較例 5	PVA-27	65	A	22.3	209	0.59

[0103] 表 1 ～ 3 に示されるように、実施例 1 ～ 22 の各 P V A 樹脂は、冷水溶解性及び力学的強度が良好な水溶性フィルムを得ることができ、生分解性が良好であり、且つ水溶液としたときのろ過性に優れる結果となった。一方、比

較例 1 ～ 5 の各 P V A 樹脂は、比（ $N1 / N2$ ）が 5 0 を超え、ろ過性が劣る結果となった。なお、比較例 1 ～ 5 の各 P V A 樹脂は、特許文献 1 に記載された実施例と同様に、重合終了時に重合禁止剤の添加を行わずに得られたものである。重合終了時に重合禁止剤の添加を行わなかった場合、得られる P V A 樹脂は、比（ $N1 / N2$ ）が 5 0 を超える結果となった。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の P V A 樹脂は、水溶性フィルム、押し出し成形物、フィラメント、不織布、容器の材料等として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] N-ビニルアミド単位を含む変性ポリビニルアルコールを主成分として含有するポリビニルアルコール樹脂であって、
上記ポリビニルアルコール樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μ mサイズの粒子数(N1)と2 μ mサイズの粒子数(N2)との比(N1/N2)が、0.1以上50以下である、ポリビニルアルコール樹脂。
- [請求項2] 上記変性ポリビニルアルコールにおけるN-ビニルアミド単位の含有量が0.3モル%以上10モル%以下、けん化度が70モル%以上99.9モル%以下、平均重合度が200以上4,500以下である、請求項1に記載のポリビニルアルコール樹脂。
- [請求項3] 上記ポリビニルアルコール樹脂の2質量%水溶液1 mLに含まれる1 μ mサイズの粒子と2 μ mサイズの粒子との合計体積が1 μ m³以上10,000 μ m³以下である、請求項1又は2に記載のポリビニルアルコール樹脂。
- [請求項4] 生分解率が60%以上である、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樹脂。
- [請求項5] 上記ポリビニルアルコール樹脂から得られる平均厚さ50 μ mのキャストフィルムを20℃65%RHで1週間調湿後、5℃での水溶解試験を行ったときの溶解時間が5秒以上3,000秒以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリビニルアルコール樹脂。
- [請求項6] 重合禁止剤をさらに含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリビニルアルコール樹脂。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のポリビニルアルコール樹脂を含む、水溶性フィルム。
- [請求項8] 上記ポリビニルアルコール樹脂を、溶媒キャスト法、カレンダー法、ブロー成型法、押し出し法及びブロー押し出し法からなる群から選ばれる少なくとも1種の方法で成形してなる、請求項7に記載の水溶

性フィルム。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリビニルアルコール樹脂の押し出し成型で得られる、フィルム形状又はフィラメント形状である押し出し成形物。
- [請求項10] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリビニルアルコール樹脂を含む、フィラメント。
- [請求項11] 請求項 10 に記載のフィラメントを含む、不織布。
- [請求項12] 請求項 7 に記載の水溶性フィルムを包装材として含む、容器。
- [請求項13] 農薬、酸化剤及び洗剤からなる群から選択される少なくとも 1 種が入れている、請求項 12 に記載の容器。
- [請求項14] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリビニルアルコール樹脂を含む水溶液を調製する工程、及び
上記水溶液を用いて製膜する工程
を備える、水溶性フィルムの製造方法。
- [請求項15] 上記製膜する工程の前に、
上記水溶液をフィルターによりろ過する工程
をさらに備える、請求項 14 に記載の水溶性フィルムの製造方法。
- [請求項16] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリビニルアルコール樹脂を含み、
上記ポリビニルアルコール樹脂の含有量が 0.1 ppm 以上 50 ppm 以下である、水溶液。
- [請求項17] 温度が 20℃ 以上 25℃ 以下である、請求項 16 に記載の水溶液。
- [請求項18] マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの少なくとも一方をさらに含み、
上記マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの合計含有量が 10 ppm 以上 400 ppm 以下である、請求項 16 又は 17 に記載の水溶液。
- [請求項19] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のポリビニルアルコール樹脂を

含み、

上記ポリビニルアルコール樹脂の含有量が3質量%以上12質量%以下である、水溶液。