

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、成形材料、多層構造体、成形体、食品包装体、樹脂組成物及び多層構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール樹脂を含む樹脂組成物、成形材料、多層構造体、樹脂組成物及び多層構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール樹脂（以下、「PVA樹脂」と称することがある）は、数少ない結晶性の水溶性高分子として、優れた造膜性、透明性、強度特性、及び界面活性を有することから、紙用コーティング剤、及び紙用内添剤等の紙用改質剤、紙、木材及び無機物等の接着剤、乳化重合や懸濁重合用の安定剤、光学フィルム等に幅広く利用されている。

[0003] しかしながら、一般にPVA樹脂は、融点と熱分解温度が非常に近いなどの、熱安定性に問題があるため、熱溶融成形が難しく、水溶液の状態で使用されてきた。

[0004] そこで、熱安定性を改善させるため、例えば、特許文献1では、特定の重合度と特定のケン化度であり、カルボキシ基とラクトン環とを所定量有すると共に、エチレン構造単位を2～19mol%含有する、エチレン変性PVA樹脂が提案されている。

[0005] また、特許文献2では、耐湿熱性を改善させるため、粘度平均重合度が特定量以上であり、チタン化合物の含有量をPVA樹脂に対して5～500ppm含有するPVA樹脂が提案されている。

[0006] また、特許文献3では、スリップ性に優れ、長尺に巻き取ったフィルムロールにおいてもシワの発生を抑制し、着色が起こりにくく透明性に優れるPVA重合体フィルムを得るべく、遷移金属及びアルミニウムからなる群より選択される少なくとも一種の金属元素を含有するPVA重合体フィルムが提

案されている。

- [0007] また、熱安定性を改善させるために、例えば、特許文献4では、側鎖に一級水酸基構造単位を1～16.5mol%有する変性エチレンービニルアルコール系樹脂と、共役ポリエンを0.1～500ppm含む変性エチレンービニルアルコール系樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-309607号公報
特許文献2：特開平5-222609号公報
特許文献3：国際公開第2013/146533号
特許文献4：特開2023-077420号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明者らの検討によれば、前記特許文献1に開示された技術は、熱安定性に一定の効果はあるが、まだまだ熱安定性は不十分なものであり、改善の余地がある。
- [0010] また、特許文献2に開示された技術は、チタンをPVA樹脂に5～500ppm含有することで、耐湿熱性が向上するものであるが、5ppmより少ない場合には、架橋効果が低く高耐湿熱性が得られないものであった。
- [0011] また、特許文献3に開示された技術は、未変性のPVA樹脂を使用しており、更にチタン化合物を含有する一方で、まだまだ熱安定性は不十分なものであり、改善の余地がある。
- [0012] また、本発明者らの検討によれば、前記特許文献4に開示された技術は、熱安定性に一定の効果はあるが、まだまだ熱安定性は不十分なものであり、改善の余地がある。
- [0013] そこで、本発明ではこのような背景の下において、熱安定性に優れる樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0014] しかるに本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、エチレン変性PVA樹脂に微量のチタン化合物と特定の化合物(X)とを含有させることにより、熱安定性に優れる樹脂組成物が得られることを見出した。

[0015] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] PVA樹脂、チタン化合物、及び化合物(X)を含有する樹脂組成物であって、

前記PVA樹脂がエチレン構造単位を1～19mol%含有するエチレン変性PVA樹脂であり、

前記化合物(X)が、アルカリ土類金属化合物(A)、アルカリ金属化合物(B)、ソルビン酸(C)、及び酢酸(D)からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmである、樹脂組成物。

[2] 前記化合物(X)がアルカリ土類金属化合物(A)である、[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 前記アルカリ土類金属化合物(A)の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～1ppmである、[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 前記アルカリ土類金属化合物(A)がマグネシウム化合物である、[2]又は[3]に記載の樹脂組成物。

[5] 前記化合物(X)がアルカリ金属化合物(B)である、[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] 前記アルカリ金属化合物(B)の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～5000ppmである、[5]に記載の樹脂組成物。

[7] 前記アルカリ金属化合物(B)がナトリウム化合物である、[5]又は[6]に記載の樹脂組成物。

〔８〕 前記化合物（Ｘ）がソルビン酸（Ｃ）である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕 前記ソルビン酸（Ｃ）の含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、 $0.005 \sim 100 \text{ ppm}$ である、〔８〕に記載の樹脂組成物。

〔１０〕 前記化合物（Ｘ）が酢酸（Ｄ）である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１１〕 前記酢酸（Ｄ）の含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、 $10 \sim 10000 \text{ ppm}$ である、〔１０〕に記載の樹脂組成物。

〔１２〕 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、 0.0001 ppm 以上 1 ppm 未満である、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１３〕 〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

〔１４〕 〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む層を有する、多層構造体。

〔１５〕 〔１４〕に記載の多層構造体を含む、成形体。

〔１６〕 〔１４〕に記載の多層構造体を含む、食品包装体。

〔１７〕 〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の樹脂組成物を製造する方法であって、

前記ＰＶＡ樹脂と前記チタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。

〔１８〕 〔１４〕に記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記樹脂組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

発明の効果

〔００１６〕 本発明の樹脂組成物は、熱安定性に優れる。また、本発明の樹脂組成物を含む成形材料、成形体、食品包装体、及び本発明の樹脂組成物を含む層を有する多層構造体も熱安定性に優れるものである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。

但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0018] なお、本明細書において「 x 及び y （ x 、 y は任意の構成又は成分）」とは、 x のみ、 y のみ、 x 及び y 、という 3 通りの組合せを意味するものである。

「 $X \sim Y$ 」（ X 、 Y は任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「 X 以上 Y 以下」の意と共に、「好ましくは X 超過」又は「好ましくは Y 未満」の意も包含する。

「 X 以上」（ X は任意の数字）又は「 Y 以下」（ Y は任意の数字）と表現した場合、「好ましくは X 超過」又は「好ましくは Y 未満」旨の意も包含する。

本明細書において段階的に記載されている数値範囲については、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値を、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。また、本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えることもできる。

本明細書において「層」とは、厚みのある層に加え、「フィルム」、「テープ」、「シート」等の比較的薄い層をも含めた意味である。

[0019] 本発明の一実施態様に係る樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物」と称することがある）は、PVA樹脂を主成分とし、特定微量のチタン化合物と化合物（ X ）とを含有し、前記化合物（ X ）が、アルカリ土類金属化合物（ A ）、アルカリ金属化合物（ B ）、ソルビン酸（ C ）、及び酢酸（ D ）からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

すなわち、本樹脂組成物は、ベース樹脂がPVA樹脂であり、本樹脂組成物におけるPVA樹脂の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

本樹脂組成物の化合物（X）がアルカリ土類金属化合物（A）を含有する場合を「第1の態様」、アルカリ金属化合物（B）を含有する場合を「第2の態様」、ソルビン酸（C）を含有する場合を「第3の態様」、酢酸（D）を含有する場合を「第4の態様」として順に説明を行う。

[0020] <<第1の態様>>

第一の態様は、以下の<I-1>~<I-10>の態様を含む。

<I-1> PVA樹脂、チタン化合物、及びアルカリ土類金属化合物（A）を含有する樹脂組成物であって、

前記PVA樹脂がエチレン構造単位を1~19mol%含有するエチレン変性PVA樹脂であり、

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001~2ppmである、樹脂組成物。

<I-2> 前記アルカリ土類金属化合物（A）の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001~1ppmである、<I-1>に記載の樹脂組成物。

<I-3> 前記アルカリ土類金属化合物（A）がマグネシウム化合物である、<I-1>又は<I-2>に記載の樹脂組成物。

<I-4> 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上1ppm未満である、<I-1>~<I-3>のいずれかに記載の樹脂組成物。

<I-5> <I-1>~<I-4>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

<I-6> <I-1>~<I-4>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む層を有する、多層構造体。

<I-7> <I-6>に記載の多層構造体を含む、成形体。

<I-8> <I-6>に記載の多層構造体を含む、食品包装体。

<I-9> <I-1>~<I-4>のいずれかに記載の樹脂組成物を製造する方法であって、

前記PVA樹脂と前記チタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。

<1-10> <1-6>に記載の多層構造体を製造する方法であって、
前記樹脂組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0021] 以下に、第1の態様を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

<樹脂組成物>

本発明の第1の態様に係る樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物（1）」と称することがある）は、PVA樹脂を主成分とし、特定微量のチタン化合物とアルカリ土類金属化合物（A）とを含有するものである。

すなわち、本樹脂組成物（1）は、ベース樹脂がPVA樹脂であり、本樹脂組成物（1）におけるPVA樹脂の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

以下、各成分について説明する。

[0022] [PVA樹脂]

本実施形態で用いるPVA樹脂は、エチレン構造単位を有するエチレン変性PVA樹脂であり、通常、ビニルエステル系モノマーとエチレンとを含み、重合開始剤の存在下で、共重合し、それをケン化することによって得られる。

[0023] 前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、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、ピバリン酸ビニル及びパーサティック酸ビニル等があげられ、これらのなかでもPVA樹脂を得る点からは酢酸ビニルが好ましい。これらは単独もしくは2種以上併せて用いることができる。更に、1種又は2種以上のビニルエステル系モノマーと、これらと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。これらと共

重合可能な他のモノマーとしては従来公知のモノマーを任意に使用することができる。前記共重合可能な他のモノマー由来の構造単位の含有量は、通常PVA樹脂に対して15mol%以下が好ましく、10mol%以下がより好ましく、5mol%以下が更に好ましく、含んでいなくてもよい。

[0024] 前記エチレンとビニルエステル系モノマーとを含み、重合開始剤の存在下で、共重合させる重合方法としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等、公知の重合方法を任意に用いることができるが、通常、無溶媒あるいはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法により行われる。

[0025] 溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールがあげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0026] 重合開始剤としては、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)、過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシジカーボネート等のアゾ系開始剤又は過酸化物系開始剤などの公知の開始剤があげられる。また、重合反応温度は0~150℃の範囲から選択される。これらは単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0027] ケン化は公知の方法で行うことができ、通常、得られた共重合体をアルコールあるいはジメチルスルホキシドに溶解してケン化触媒の存在下で行われる。ケン化溶媒としては、例えば、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0028] ケン化触媒としては、例えば、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウム等のアルカリ性物質を用いることができる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0029] 前記PVA樹脂におけるケン化度は、通常90~99.99mol%であり、好ましくは95~99.5mol%、より好ましくは、97~99mol%

1%である。ケン化度が下限値以上であるとガスバリア性、熱安定性、耐湿性等がより優れる傾向がある。一方、ケン化度が上限値以下であるとPVA樹脂が熱劣化しにくい傾向がある。

かかるPVA樹脂のケン化度は、JIS K 6726に基づいて測定することができる。

[0030] 前記PVA樹脂におけるエチレン構造単位の含有量は、通常1～19mol%であり、好ましくは2～15mol%、より好ましく3～10mol%である。エチレン構造単位の含有量が下限値以上であることで、ガスバリア性や熱安定性に優れる傾向がある。一方、エチレン構造単位の含有量が上限値以下であると高湿下のガスバリア性、溶融成形性に優れる傾向がある。

[0031] 前記PVA樹脂のエチレン構造単位の含有量は、PVA樹脂の前駆体であるエチレン構造単位を含有するポリビニルエステルのプロトンNMRから求めた。すなわち、得られたポリビニルエステルをn-ヘキサン/アセトンで再沈精製を3回以上十分に行った後、80℃での減圧乾燥を3日間して分析用のポリビニルエステルを作製した。前記ポリビニルエステルをDMSO-d₆に溶解し、500MHzのプロトンNMR（JEOL GX-500）を用いて80℃で測定した。ビニルエステルの主鎖メチンに由来するシグナル（4.7～5.2ppm）とエチレン、ビニルエステル、及び第3成分の主鎖メチレンに由来するシグナル（0.8～1.6ppm）を用いてエチレン構造単位の含有量を算出することができる。

[0032] 前記PVA樹脂の融点は、通常100～270℃であり、好ましくは120～250℃、より好ましくは150～230℃である。融点が下限値以上であると、耐熱性に優れる傾向がある。一方、融点が上限値以下であると、熱劣化しにくい傾向がある。

[0033] [チタン化合物]

本実施形態に用いられる、チタン化合物としては、例えば無機チタン化合物、有機チタン化合物があげられる。なお、チタン化合物は単独もしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでも無機チタン化合物が好ましい。

[0034] 前記無機チタン化合物としては、例えばチタン酸化物、チタン水酸化物、チタン塩化物、チタンの無機塩等があげられる。

前記チタン酸化物としては、例えば酸化チタン（Ⅱ）、酸化チタン（Ⅲ）、酸化チタン（Ⅳ）、亜酸化チタン等があげられる。

前記チタン水酸化物としては、例えば水酸化第一チタン、水酸化第二チタン等があげられる。

前記チタン塩化物としては、例えば塩化第一チタン、塩化第二チタン等があげられる。

前記チタンの無機塩としては、前記チタン塩化物を除くものであり、例えばリン酸チタン、硫酸チタン等があげられる。

なかでも、チタン酸化物が好ましく、酸化チタン（Ⅳ）がより好ましく、ルチル型の酸化チタン（Ⅳ）が特に好ましい。

[0035] 前記有機チタン化合物としては、例えば酢酸チタン、酪酸チタン、ステアリン酸チタン等のカルボン酸チタン等があげられる。

[0036] なお、前記チタン化合物は、樹脂組成物中で、チタン化合物として存在する場合の他、イオン化した状態、あるいはPVA樹脂や他の配位子と相互作用した錯体の状態で存在していてもよい。

[0037] 前記チタン化合物の平均粒径は、通常0.001～100 μ mであり、好ましくは0.01～50 μ m、より好ましくは0.015～20 μ mである。チタン化合物の平均粒径が前記範囲内であると、熱安定性がより向上する傾向がある。ここでいう平均粒径とはメディアン径である。

[0038] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、樹脂組成物の質量に対し0.0001～2ppmであり、好ましくは0.001～1ppm、より好ましくは0.001ppm以上1ppm未満、更に好ましくは0.01～0.5ppmである。チタン化合物の含有量が下限値以上であると、熱劣化を抑制する効果に優れる傾向があり、含有量が上限値以下であるとPVA樹脂の熱分解が起こりにくく、着色しにくい傾向がある。

[0039] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本樹脂組成物（1）を白金るつば

に計り入れ、バーナー、及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸、及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンを ICP 質量分析装置 (Agilent Technologies 社製、Agilent 8800) を用い、ICP 質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0040] PVA 樹脂の熱分解は、アルカリ性条件下や PVA 樹脂中の OH 基を起点とした脱水反応により主鎖中にポリエン構造が形成することが原因であると推測されている。そして、本樹脂組成物 (1) においては、チタン化合物におけるチタンが 4 価のイオンとして安定化するため、PVA 樹脂の主鎖中にポリエン構造が形成した場合、ポリエン構造の二重結合に配位してキレートを形成することで安定化するものと考えられる。チタン化合物が微量であっても、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0041] [アルカリ土類金属化合物 (A)]

本実施形態に用いられる、アルカリ土類金属化合物 (A) としては、例えば、アルカリ土類金属の塩、酸化物等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上を併せて用いてもよい。なかでも、経済性や分散性の点からアルカリ土類金属塩、アルカリ土類金属酸化物が好ましく、アルカリ土類金属酸化物が特に好ましい。

[0042] 前記アルカリ土類金属塩としては、アルカリ土類金属の無機塩や、アルカリ土類金属のカルボン酸塩等があげられる。

[0043] 前記アルカリ土類金属の無機塩としては、例えばアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等があげられる。

前記アルカリ土類金属のカルボン酸塩としては、例えば炭素数 2 ~ 25、好ましくは 2 ~ 22、より好ましくは 6 ~ 20 の飽和又は不飽和のカルボン酸塩があげられ、具体的には酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリン酸塩、ラウリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12-ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン酸塩、モンタン酸塩等の 1 価カルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸塩

、セバチン酸塩等の2価カルボン酸塩等があげられる。なかでも、市場入手性の点で好ましくは直鎖飽和カルボン酸塩であり、より好ましくは1価カルボン酸塩である。

[0044] 前記アルカリ土類金属化合物（A）のアルカリ土類金属種としては、例えばベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムがあげられる。なかでも、市場入手性や経済性の点で好ましくはマグネシウム、カルシウムであり、特に好ましくはマグネシウムである。

[0045] なかでも、前記アルカリ土類金属化合物（A）としては、酸化マグネシウムが好ましい。また、アルカリ土類金属化合物（A）は、経済性や分散性の点から、モンモリロナイト等の層状無機化合物や、ハイドロタルサイト等の複塩を除くことが好ましい。

[0046] また、前記アルカリ土類金属化合物（A）の形態としては、例えば固形状（粉末、微粉末、フレーク等）、半固体状、液体状、ペースト状、溶液状、エマルジョン状（水分散液）等の任意の性状のものを用いることができる。なかでも粉末状であることが好ましい。

[0047] また、前記アルカリ土類金属化合物（A）は、単独でもしくは2種類以上併せて用いることができ、複数種のアルカリ土類金属化合物を用いた時の含有量は、複数種のアルカリ土類金属化合物の金属換算（質量）での含有量を合計したものである。

[0048] 前記アルカリ土類金属化合物（A）の金属換算含有量は、樹脂組成物の質量に対し、通常0.0001～1ppmであり、好ましくは0.001～0.8ppm、より好ましくは0.01～0.5ppmである。

なお、アルカリ土類金属の金属換算含有量とは、すなわち、アルカリ土類金属元素の含有量である。

アルカリ土類金属化合物（A）の金属換算含有量が上限値以下であると、熱安定性に優れる傾向があり、下限値以上であると、樹脂組成物の成形性に優れる傾向がある。

[0049] なお、前記アルカリ土類金属化合物（A）の金属換算含有量は、例えば本

樹脂組成物（１）を、加熱灰化したものを塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することができる。

[0050] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、アルカリ土類金属化合物（Ａ）の金属換算含有量の質量比は、通常０．０１～５０００であり、好ましくは０．０５～５００であり、より好ましくは０．１～１０である。前記質量比が上限値以下であると、熱安定性に優れる傾向があり、前記質量比が下限値以上であると、成形体の着色を抑制できる傾向がある。

[0051] 本実施形態に用いられるアルカリ土類金属化合物（Ａ）と前記チタン化合物とを併用することにより優れた効果を得られる理由は明らかではないが、特定量のチタン化合物とアルカリ土類金属化合物（Ａ）とを併用することで、相互作用物（錯体又は合金等）が形成され、この相互作用物が更にＰＶＡ樹脂において存在するＯＨ基の酸素に相互作用することで、ポリエン構造の形成を抑制するものと考えられる。その結果として、熱安定性が向上されると推測される。

[0052] 〔その他の熱可塑性樹脂〕

本樹脂組成物（１）には、ＰＶＡ樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本樹脂組成物（１）の通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、下限値は通常０質量％である。）にて含有することができる。

他の熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、例えばポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等があげられる。これらは単独でもしくは２種以上併せて用いることができる。

[0053] 〔その他の配合剤〕

また、本樹脂組成物（１）には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば

本樹脂組成物（１）の通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、下限値は通常０質量％である。）において、一般にＰＶＡ樹脂に配合する配合剤（但しチタン化合物、及びアルカリ土類金属化合物（Ａ）を除く）が含有されていてもよい。前記配合剤としては、例えば、無機複塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコール等）、酸素吸収剤〔例えばアルミニウム粉、亜硫酸カリウム等の無機系酸素吸収剤；アスコルビン酸、更にその脂肪酸エステルや金属塩等、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、テルペン化合物、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えば、ポリプロピレンとコバルトの組合せ）、炭素－炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えばポリケトン）、アントラキノン重合体（例えばポリビニルアントラキノン）等や、更にこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や、前記以外の酸化防止剤や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤〕、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤（ただし、滑剤として用いるものを除く）、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填剤（例えば無機フィラー等）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは２種以上併せて用いることができる。

[0054] 〔樹脂組成物の製造方法〕

本樹脂組成物（１）は、前記ＰＶＡ樹脂、チタン化合物、及びアルカリ土類金属化合物（Ａ）を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記ＰＶＡ樹脂とチタン化合物を含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0055] 前記ドライブレンド法としては、例えば（ｉ）ペレット状のＰＶＡ樹脂と、アルカリ土類金属化合物（Ａ）及びチタン化合物を、タンブラー等を用い

てドライブレンドする方法等があげられる。

[0056] 前記溶融混合法としては、例えば (i i) ペレット状のPVA樹脂と、アルカリ土類金属化合物 (A) 及びチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(i i i) 溶融状態のPVA樹脂にアルカリ土類金属化合物 (A) 及びチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0057] 前記溶液混合法としては、例えば (i v) 市販のPVA樹脂を用いて溶液を調製し、ここにアルカリ土類金属化合物 (A) 及びチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v) PVA樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やPVA樹脂の均一溶液 (水／アルコール溶液等) にアルカリ土類金属化合物 (A) 及びチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0058] 前記含浸法としては、例えば (v i) ペレット状のPVA樹脂を、アルカリ土類金属化合物 (A) 及びチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、PVA樹脂中にアルカリ土類金属化合物 (A) 及びチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

[0059] 前記チタン化合物を含有する水溶液としては、チタン化合物の水溶液や、チタン化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。

[0060] なお、前記含浸法において、アルカリ土類金属化合物 (A)、チタン化合物の含有量 (金属換算) は、PVA樹脂を浸漬する水溶液中の、アルカリ土類金属化合物 (A)、チタン化合物の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬温度、浸漬時間としては、通常0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

[0061] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用するこ

とが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0062] 前述のとおり、本発明においては、前記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特には (i i) の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0063] このような前記各製造方法によって得られる本樹脂組成物 (1) の形状は任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常 1 ~ 10 mm、好ましくは 2 ~ 6 mm であり、更に好ましくは 2 . 5 ~ 5 . 5 mm であり、長径は通常 1 . 5 ~ 30 mm、好ましくは 3 ~ 20 mm、更に好ましくは 3 . 5 ~ 10 mm である。また、円柱形の場合は底面の直径が通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm であり、長さは通常 1 ~ 6 mm、好ましくは 2 ~ 5 mm である。

また、前記各製造方法で用いるペレット状の PVA 樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0064] 本樹脂組成物 (1) の含水率は、通常 0 . 01 ~ 0 . 5 質量% であり、好ましくは 0 . 05 ~ 0 . 35 質量%、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 3 質量% である。

[0065] なお、本樹脂組成物 (1) の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

本樹脂組成物 (1) の乾燥前質量 (W_1) を電子天秤にて秤量し、150℃ の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量 (W_2) を秤量し、下記式より算出する。

$$\text{含水率 (質量\%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0066] また、本樹脂組成物（１）の形状がペレットである場合、溶融成形時のフールド性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数１２以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量５００～１０００程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数６以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは２種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本樹脂組成物（１）の通常５質量％以下、好ましくは１質量％以下である。なお、下限は通常０質量％である。

[0067] このようにして得られる本樹脂組成物（１）は、加熱時における熱劣化を抑制できるものであり、本樹脂組成物（１）の５質量％減少時の温度は、通常３５０℃超であり、好ましくは３５１℃以上である。

５質量％減少時の温度の上限は、高ければ高い程よいが、通常５５０℃である。

前記質量減少時温度の１℃の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0068] 前記「５質量％減少時の温度」の測定は、熱重量測定装置を用いて測定することができ、例えば、後記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0069] このようにして得られる本樹脂組成物（１）は、ペレット、あるいは粉末

状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形体の成形材料として提供される。特に本発明においては、溶融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本樹脂組成物（１）には、本樹脂組成物（１）に用いられるＰＶＡ樹脂以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0070] 前記成形材料としては、例えば本樹脂組成物（１）から成形された単層フィルムをはじめとして、本樹脂組成物（１）を含む層を少なくとも一層有する多層構造体等があげられる。

[0071] 〔多層構造体〕

本発明の第１の態様に係る多層構造体（以下、「本多層構造体（１）」と称する）は、本樹脂組成物（１）を含む層を有するものである。本樹脂組成物（１）からなる層（以下、単に「本樹脂組成物層（１）」という）は、本樹脂組成物（１）以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある）と積層することで、更に強度を付与したり、本樹脂組成物層（１）を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0072] 前記基材樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン－プロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、エチレン－ α －オレフィン（炭素数４～２０の α －オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン－ α －オレフィン（炭素数４～２０の α －オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖、及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸

エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

なお直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのそれぞれはポリエチレンの種類を表すものとして慣用される用語である。

[0073] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂及びこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0074] 本多層構造体（1）の層構成は、本樹脂組成物層（1）をa（a1、a2、・・・）、基材樹脂層をb（b1、b2、・・・）とすると、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、本多層構造体（1）を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本樹脂組成物（1）と本樹脂組成物（1）以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとすると、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体（1）の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0075] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」に用

いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0076] 本多層構造体（1）において、本樹脂組成物層（1）と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本樹脂組成物層（1）の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0077] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0078] 前記本樹脂組成物層（1）と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本樹脂組成物（1）のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本樹脂組成物（1）を溶融押出ラミネートする方法、本樹脂組成物（1）と基材樹脂とを共押出する方法、本樹脂組成物（1）（本樹脂組成物層（1））と基材樹脂（基材樹脂層）とを有機チタン化合物、イ

ソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、基材樹脂上に本樹脂組成物（１）の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等があげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本樹脂組成物層（１）を溶融成形する工程を備えることにより製造することが好ましく、具体的には共押出する方法が好ましい。

[0079] 本多層構造体（１）は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常40～170℃、好ましくは60～160℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が下限値以上であると、延伸性に優れる傾向があり、上限値以下であると、安定した延伸状態を維持することができる傾向がある。

[0080] また、延伸処理後の本多層構造体（１）は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体（１）を、緊張状態を保ちながら通常80～180℃、好ましくは100～165℃で通常2～600秒間程度熱処理を行う。

[0081] 前記延伸処理された本多層構造体（１）をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体（１）に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0082] 本多層構造体（１）（延伸したものを含む）の厚み、更には多層構造体を構成する本樹脂組成物層（１）、基材樹脂層及び接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により一概にいえないが、本多層構造体（１）（延伸したものを含む）

の厚みは、通常 $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ である。本樹脂組成物層（１）は通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、基材樹脂層は通常 $5 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、接着性樹脂層は、通常 $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0083] 更に、本多層構造体（１）における本樹脂組成物層（１）の基材樹脂層に対する厚みの比（本樹脂組成物層（１）／基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $1/99 \sim 50/50$ 、好ましくは $5/95 \sim 45/55$ 、より好ましくは $10/90 \sim 40/60$ である。また、本多層構造体（１）における本樹脂組成物層（１）の接着性樹脂層に対する厚み比（本樹脂組成物層（１）／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $10/90 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 95/5$ 、より好ましくは $50/50 \sim 90/10$ である。

[0084] 本多層構造体（１）を用いてカップやトレイ状の成形体や食品包装体を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。更に多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形体）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加

工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0085] <<第2の態様>>

第2の態様は、以下の<II-1>~<II-10>の態様を含む。

<II-1> PVA樹脂、チタン化合物、及びアルカリ金属化合物(B)を含有する樹脂組成物であって、

前記PVA樹脂がエチレン構造単位を1~19mol%含有するエチレン変性PVA樹脂であり、

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001~2ppmである、樹脂組成物。

<II-2> 前記アルカリ金属化合物(B)の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001~5000ppmである、<II-1>に記載の樹脂組成物。

<II-3> 前記アルカリ金属化合物(B)がナトリウム化合物である、<II-1>又は<II-2>に記載の樹脂組成物。

<II-4> 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上1ppm未満である、<II-1>~<II-3>のいずれかに記載の樹脂組成物。

<II-5> <II-1>~<II-4>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

<II-6> <II-1>~<II-4>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む層を有する、多層構造体。

<II-7> <II-6>に記載の多層構造体を含む、成形体。

<II-8> <II-6>に記載の多層構造体を含む、食品包装体。

<II-9> <II-1>~<II-4>のいずれかに記載の樹脂組成物を製造する方法であって、

前記PVA樹脂と前記チタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。

<II-10> <II-6>に記載の多層構造体を製造する方法であって、
前記樹脂組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0086] 以下に、第2の態様を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

<樹脂組成物>

本発明の第2の態様にかかる樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物（2）」と称することがある）は、PVA樹脂を主成分とし、特定微量のチタン化合物とアルカリ金属化合物（B）とを含有するものである。

すなわち、本樹脂組成物（2）は、ベース樹脂がPVA樹脂であり、本樹脂組成物（2）におけるPVA樹脂の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

以下、各成分について説明する。

[0087] [PVA樹脂]

本実施形態で用いるPVA樹脂は、エチレン構造単位を有するエチレン変性PVA樹脂であり、通常、ビニルエステル系モノマーと、エチレンとを含み、重合開始剤の存在下で、共重合し、それをケン化することによって得られる樹脂であり、前記第1の態様で説明した[PVA樹脂]と同様のものを用いることができる。

[0088] [チタン化合物]

本実施形態に用いられる、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明した[チタン化合物]と同様のものを用いることができる。

[0089] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmであり、好ましくは0.0001～1ppm、より好ましくは0.001ppm以上1ppm未満、更に好ましくは0.01～0.5ppmである。チタン化合物の含有量が下限値以上であると、熱劣化を抑制する効果に優れる傾向があり、含有量が上限値以上であると樹脂組成物の熱

分解が起こりにくく、着色しにくい傾向がある。

[0090] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本樹脂組成物（２）を白金るつぽに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふつ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふつ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをＩＣＰ質量分析装置（Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製、Ａｇｉｌｅｎｔ ８８００）を用い、ＩＣＰ質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0091] ＰＶＡ樹脂の熱分解は、アルカリ性条件下やＰＶＡ樹脂中のＯＨ基を起点とした脱水反応により主鎖中にポリエン構造が形成することが原因であると推測されている。そして、本樹脂組成物（２）においては、チタン化合物におけるチタンが４価のイオンとして安定化するため、ＰＶＡ樹脂の主鎖中にポリエン構造が形成した場合、ポリエン構造の二重結合に配位してキレートを形成することで安定化するものと考えられる。チタン化合物が微量であっても、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0092] 〔アルカリ金属化合物（Ｂ）〕

前記アルカリ金属化合物（Ｂ）としては、例えば、アルカリ金属の塩、酸化物等があげられる。これらは単独でもしくは２種以上を併せて用いてもよい。なかでも、アルカリ金属化合物（Ｂ）としては、水溶性であることが好ましく、分散性の点からアルカリ金属塩が好ましい。

[0093] 前記アルカリ金属塩としては、例えば、アルカリ金属の無機塩や、アルカリ金属のカルボン酸塩等があげられる。なかでも、アルカリ金属のカルボン酸塩が好ましい。

[0094] 前記アルカリ金属の無機塩としては、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物塩等があげられる。

前記アルカリ金属のカルボン酸塩としては、例えば、酢酸塩、酪酸塩、プロピオン酸塩、エナント酸塩、カプリン酸塩等の炭素数２～１１のモノカルボン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩、スベリン酸塩、セバチン酸塩等の炭素数２～１１のジカルボン酸塩、ラウリン酸塩、

パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、12-ヒドロキシステアリン酸塩、ベヘン酸塩、モンタン酸塩等の炭素数12以上のモノカルボン酸塩、エチレン-ビニルアルコール系樹脂の重合末端カルボキシ基とのカルボン酸塩等のカルボン酸塩等があげられる。

[0095] 前記アルカリ金属化合物（B）のアルカリ金属種としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムがあげられる。なかでも、好ましくはナトリウム及びカリウムであり、特に好ましくはナトリウムである。

[0096] これらのことから、前記アルカリ金属化合物（B）としては、ナトリウム化合物が好ましく、より好ましくはナトリウムのカルボン酸塩である。

[0097] 前記アルカリ金属化合物（B）の分子量又は式量としては、通常20～10000、好ましくは20～1000、特に好ましくは20～500である。

[0098] なかでも、前記アルカリ金属化合物（B）としては、酢酸ナトリウムが好ましい。また、アルカリ金属化合物（B）は、経済性と分散性の点から、無機層状化合物や複塩を除くことが好ましい。

[0099] 前記アルカリ金属化合物（B）の金属質量換算での含有量は、樹脂組成物の質量に対し、通常0.0001～5000ppm、好ましくは0.1～800ppm、より好ましくは5～500ppm、特に好ましくは8～200ppmである。

前記アルカリ金属化合物（B）の含有量が上限値以下であると熱安定性が向上する傾向があり、下限値以上であると、樹脂組成物の成形性が向上する傾向がある。

[0100] なお、前記アルカリ金属化合物（B）の金属換算含有量は、例えば本樹脂組成物（2）を、加熱灰化したものを塩酸等にて酸処理して得られる溶液に、純水を加えて定容したものを検液とし、原子吸光光度計にて測定することができる。

[0101] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記アルカリ金属化合物（

B) の金属換算含有量の質量比は、0.01～50000であることが好ましく、より好ましくは0.05～2500であり、特に好ましくは10～1000である。

前記質量比が上限値以下であると、熱安定性に優れる傾向があり、前記質量比が下限値以上であると、樹脂組成物の成形性に優れる傾向がある。

[0102] 本実施形態に用いられる前記アルカリ金属化合物 (B) と前記チタン化合物とを併用することにより優れた効果を得られる理由は明らかではないが、特定量のチタン化合物と前記アルカリ金属化合物 (B) とを併用することで、相互作用物 (錯体又は合金等) が形成され、この相互作用物が更に PVA 樹脂において存在する OH 基の酸素に相互作用することで、ポリエン構造の形成を抑制するものと考えられる。その結果として、熱安定性が向上されると推測される。

[0103] [その他の熱可塑性樹脂]

本樹脂組成物 (2) には、PVA 樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲 (例えば本樹脂組成物 (2) の通常 30 質量%以下、好ましくは 20 質量%以下、特に好ましくは 10 質量%以下、下限値は通常 0 質量%である。) にて含有することができる。

他の熱可塑性樹脂としては、前記の第 1 の態様に記載の [その他の熱可塑性樹脂] と同様のものを用いることができる。

[0104] [その他の配合剤]

また、本樹脂組成物 (2) には、本発明の効果を阻害しない範囲 (例えば本樹脂組成物 (2) の通常 30 質量%以下、好ましくは 20 質量%以下、特に好ましくは 10 質量%以下、下限値は通常 0 質量%である。) において、一般に PVA 系樹脂に配合する配合剤 (但しチタン化合物、及びアルカリ金属化合物 (B) を除く) が含有されていてもよい。前記配合剤としては、例えば、無機複塩 (例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤 (例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサングリコール等の脂肪族多価アルコール等)、酸素吸収剤 [例えばアルミニウム粉、亜硫酸カリウム等の無機系酸素吸収

剤；アスコルビン酸、更にその脂肪酸エステルや金属塩等、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、テルペン化合物、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えば、ポリプロピレンとコバルトの組合せ）、炭素－炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えばポリケトン）、アントラキノン重合体（例えばポリビニルアントラキノン）等や、更にこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や、前記以外の酸化防止剤や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤（ただし、滑剤として用いるものを除く）、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填剤（例えば無機フィラー等）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0105] 〔樹脂組成物の製造方法〕

本樹脂組成物（2）は、前記PVA樹脂、チタン化合物、及びアルカリ金属化合物（B）を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記PVA樹脂とチタン化合物を含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0106] 前記ドライブレンド法としては、例えば（i）ペレット状のPVA樹脂と、アルカリ金属化合物（B）及びチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0107] 前記溶融混合法としては、例えば（ii）ペレット状のPVA樹脂と、アルカリ金属化合物（B）及びチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、（iii）溶融状態のPVA樹脂にアルカリ金属化合物（B）及びチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0108] 前記溶液混合法としては、例えば（iv）市販のPVA樹脂を用いて溶液を

調製し、ここにアルカリ金属化合物（B）及びチタン化合物を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、（v）PVA樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やPVA樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にアルカリ金属化合物（B）及びチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0109] 前記含浸法としては、例えば（vi）ペレット状のPVA樹脂を、アルカリ金属化合物（B）及びチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、PVA樹脂中にアルカリ金属化合物（B）及びチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

[0110] 前記チタン化合物を含有する水溶液としては、チタン化合物の水溶液や、チタン化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。

[0111] なお、前記含浸法において、アルカリ金属化合物（B）、チタン化合物の含有量（金属換算）は、PVA樹脂を浸漬する水溶液中の、アルカリ金属化合物（B）、チタン化合物の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬温度、浸漬時間としては、通常0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

[0112] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0113] 前述のとおり、本発明においては、前記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特には（ii）の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0114] このような前記各製造方法によって得られる本樹脂組成物（２）の形状は任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常１～１０ｍｍ、好ましくは２～６ｍｍであり、更に好ましくは２．５～５．５ｍｍであり、長径は通常１．５～３０ｍｍ、好ましくは３～２０ｍｍ、更に好ましくは３．５～１０ｍｍである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常１～６ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍであり、長さは通常１～６ｍｍ、好ましくは２～５ｍｍである。

また、前記各製造方法で用いるペレット状のＰＶＡ樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0115] 本樹脂組成物（２）の含水率は、通常０．０１～０．５質量％であり、好ましくは０．０５～０．３５質量％、より好ましくは０．１～０．３質量％である。

[0116] なお、本樹脂組成物（２）の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

本樹脂組成物（２）の乾燥前質量（ W_1 ）を電子天秤にて秤量し、１５０℃の熱風乾燥機中で５時間乾燥させ、デシケーター中で３０分間放冷後の質量（ W_2 ）を秤量し、下記式より算出する。

$$\text{含水率（質量％）} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0117] また、本樹脂組成物（２）の形状がペレットである場合、溶融成形時のフールド性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数１２以上の高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸エステル（高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸

アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高級脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本樹脂組成物（2）の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限値は通常0質量%である。

[0118] このようにして得られる本樹脂組成物（2）は、加熱時における熱劣化を抑制できるものであり、本樹脂組成物（2）の550℃時の残量（%）は、通常6質量%以上であり、好ましくは7質量%以上、より好ましくは8質量%以上である。

550℃時の残量（%）は、高ければ高いほどよいが、上限は通常100質量%である。

[0119] また、本樹脂組成物（2）の10質量%減少時の温度（℃）は、通常350℃超であり、好ましくは351℃以上、より好ましくは356℃以上である。

10質量%減少時の温度（℃）の上限は、高ければ高い程よいが、通常550℃である。

前記質量減少時温度の1℃の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0120] 前記「550℃時の残量（%）」、「10質量%減少時の温度（℃）」の測定は、熱重量測定装置を用いて測定することができ、例えば、後記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0121] また、本樹脂組成物（2）のイエローインデックス（YI）は、通常60

未満であり、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下であり。下限値は0%である。

かかるY1の増加率は、例えば後記の実施例に記載の方法にて算出することができる。

[0122] 〔成形材料〕

このようにして得られる本樹脂組成物(2)は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形体の成形材料として提供される。特に本発明においては、溶融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本樹脂組成物(2)には、本樹脂組成物(2)に用いられるPVA樹脂以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0123] 前記成形材料としては、例えば本樹脂組成物(2)から成形された単層フィルムをはじめとして、本樹脂組成物(2)を含む層を少なくとも一層有する多層構造体等があげられる。

[0124] 〔多層構造体〕

本発明の第2の態様にかかる多層構造体(以下、「本多層構造体(2)」と称する)は、本樹脂組成物(2)を含む層を有するものである。本樹脂組成物(2)からなる層(以下、単に「本樹脂組成物層(2)」という)は、本樹脂組成物(2)以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材(以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある)と積層することで、更に強度を付与したり、本樹脂組成物層(2)を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0125] 前記基材樹脂としては、ポリエチレンが挙げられ、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン(ブロック及びランダム)共重合体、エチレン- α -オレフィン(炭素数4~20の α -オレフィン)共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4~20の α -オレフィン)共重合体等のポリプロピレン

系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖、及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

なお直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのそれぞれはポリエチレンの種類を表すものとして慣用される用語である。

[0126] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂及びこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0127] 本多層構造体（2）の層構成は、本樹脂組成物層（2）をa（a₁、a₂、・・・）、基材樹脂層をb（b₁、b₂、・・・）とすると、a/b、b/a/b、a/b/a、a₁/a₂/b、a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/a/b₁/b₂等、任意の組み合わせが可能である。また、本多層構造体（2）を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本樹脂組成物（2）と本樹脂組成物（2）以外の熱可塑性樹脂との混合物を含みリサイクル層をRとすると

、 $b/R/a$ 、 $b/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/b$ 、 $b/a/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/a/R/b$ 等とすることも可能である。本多層構造体（2）の層の数はのべ数にて通常2～15、好ましくは3～10である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0128] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0129] 本多層構造体（2）において、本樹脂組成物層（2）と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本樹脂組成物層（2）の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0130] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0131] 前記本樹脂組成物層（２）と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本樹脂組成物（２）のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本樹脂組成物（２）を溶融押出ラミネートする方法、本樹脂組成物（２）と基材樹脂とを共押出する方法、本樹脂組成物（２）（本樹脂組成物層（２））と基材樹脂（基材樹脂層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、基材樹脂上に本樹脂組成物（２）の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等があげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本樹脂組成物層（２）を溶融成形する工程を備えることにより製造することが好ましく、具体的には共押出する方法が好ましい。

[0132] 本多層構造体（２）は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常４０～１７０℃、好ましくは６０～１６０℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が下限値以上であると、延伸性に優れる傾向があり、上限値以下であると、安定した延伸状態を維持することができる傾向がある。

[0133] また、延伸処理後の本多層構造体（２）は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体（２）を、緊張状態を保ちながら通常８０～１８０℃、好ましくは１００～１６５℃で通常２～６００秒間程度熱処理を行う。

[0134] 前記延伸処理された本多層構造体（２）をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、前記の熱固定を行わず、例えば

延伸処理後の本多層構造体（２）に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0135] 本多層構造体（２）（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成する本樹脂組成物層（２）、基材樹脂層及び接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により一概にいえませんが、本多層構造体（２）（延伸したものを含む）の厚みは、通常 $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ である。本樹脂組成物層（２）は通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、基材樹脂層は通常 $5 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、接着性樹脂層は、通常 $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0136] 更に、本多層構造体（２）における本樹脂組成物層（２）の基材樹脂層に対する厚みの比（本樹脂組成物層（２）／基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $1/99 \sim 50/50$ 、好ましくは $5/95 \sim 45/55$ 、より好ましくは $10/90 \sim 40/60$ である。また、本多層構造体（２）における本樹脂組成物層（２）の接着性樹脂層に対する厚み比（本樹脂組成物層（２）／接着性樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $10/90 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 95/5$ 、より好ましくは $50/50 \sim 90/10$ である。

[0137] 本多層構造体（２）を用いてカップやトレイ状の成形体や食品包装体を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。さらに多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形体）からチューブやボトル状の多層容器（積層体構造）を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、

パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

[0138] <<第3の態様>>

第3の態様は、以下の<III-1>～<III-9>の態様を含む。

<III-1> PVA樹脂、チタン化合物、及びソルビン酸（C）を含有する樹脂組成物であって、

前記PVA樹脂がエチレン構造単位を1～19mol%含有するエチレン変性PVA樹脂であり、

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmである、樹脂組成物。

<III-2> 前記ソルビン酸（C）の含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.005～100ppmである、<III-1>記載の樹脂組成物。

<III-3> 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上1ppm未満である、<III-1>又は<III-2>に記載の樹脂組成物。

<III-4> <III-1>～<III-3>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

<III-5> <III-1>～<III-3>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む層を有する、多層構造体。

<III-6> <III-5>に記載の多層構造体を含む、成形体。

<III-7> <III-5>に記載の多層構造体を含む、食品包装体。

<III-8> <III-1>～<III-3>のいずれかに記載の樹脂組成物を製

造する方法であって、

前記PVA樹脂と前記チタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。

<III-9> <III-5>記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記樹脂組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0139] 以下に、第3の態様を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0140] <樹脂組成物>

本発明の第3の態様にかかる樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物（3）」と称することがある）は、PVA樹脂を主成分とし、特定微量のチタン化合物とソルビン酸（C）を含有するものである。

すなわち、本樹脂組成物（3）は、ベース樹脂がPVA樹脂であり、本樹脂組成物（3）におけるPVA樹脂の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

以下、各成分について説明する。

[0141] [PVA樹脂]

本実施形態で用いるPVA樹脂は、エチレン構造単位を有するエチレン変性PVA樹脂であり、通常、ビニルエステル系モノマーと、エチレンとを含み、重合開始剤の存在下で、共重合し、それをケン化することによって得られる樹脂であり、前記第1の態様で説明した[PVA樹脂]と同様のものを用いることができる。

[0142] [チタン化合物]

本実施形態に用いられる、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明した[チタン化合物]と同様のものを用いることができる。

[0143] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmであり、好ましくは0.0001～1ppm、より好まし

くは0.001ppm以上1ppm未満、更に好ましくは0.01～0.5ppmである。チタン化合物の含有量が下限値以上であると、熱劣化を抑制する効果に優れる傾向があり、含有量が上限値以上であると樹脂組成物の熱分解が起こりにくく、着色しにくい傾向がある。

[0144] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本樹脂組成物(3)を白金るつぽに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容して得られた定容液中のチタンをICP質量分析装置(Agilent Technologies社製、Agilent 8800)を用い、ICP質量分析法で測定することにより定量することができる。

[0145] PVA樹脂の熱分解は、アルカリ性条件下やPVA樹脂中のOH基を起点とした脱水反応により主鎖中にポリエン構造が形成することが原因であると推測されている。そして、本樹脂組成物(3)においては、チタン化合物におけるチタンが4価のイオンとして安定化するため、PVA樹脂の主鎖中にポリエン構造が形成した場合、ポリエン構造の二重結合に配位してキレートを形成することで安定化するものと考えられる。チタン化合物が微量であっても、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

[0146] [ソルビン酸(C)]

前記ソルビン酸(C)としては、水との親和性が高い点でカルボキシ基を有するものであることが好ましく、更にはカルボキシ基を有する鎖状化合物であることが好ましい。

[0147] 前記ソルビン酸(C)の含有量は、樹脂組成物の質量に対し、通常0.005～100ppm、好ましくは0.01～75ppm、より好ましくは0.1～50ppmである。

前記ソルビン酸(C)の含有量が上限値以下であると熱安定性に優れる傾向があり、下限値以上であると、樹脂組成物の成形性に優れる傾向がある。

[0148] 前記ソルビン酸(C)の含有量は、例えば液体クロマトグラフィー紫外分光検出器を用い、下記の手順に基づいて測定することができる。

[ソルビン（C）の含有量の測定方法]

（１）本樹脂組成物（３）を凍結粉碎した粉末１ｇに対して、抽出溶媒（蒸留水：メタノール＝１：１、体積比）８ｍＬを添加する。

（２）この溶液に対し温度２０℃、静置状態で超音波処理を１時間行い、樹脂中のソルビン酸を抽出し、冷却後に抽出溶媒で１０ｍＬに定容する。また、必要に応じて任意の倍率に希釈を行ってもよい。

（３）前記溶液をポアサイズ０．４５μｍのフィルターで濾過後、液体クロマトグラフィー紫外分光検出器で抽出溶液中のソルビン酸を測定する。

（４）前記の抽出溶媒を用いて調製したソルビン酸の標準溶液から検量線を作成し、絶対検量線法によって、ソルビン酸の含有量を定量する。

[HPLC測定条件]

- ・ LCシステム : Agilent 1260 / 1290 [Agilent Technologies社製]
- ・ 検出器 : Agilent 1260 infinity ダイオードアレイ検出器 [Agilent Technologies社製]
- ・ カラム : Cadenza CD-C18 (100×3.0mm、3μm) [Imtakt社製]
- ・ カラム温度 : 40℃
- ・ 移動相A : 0.05%ギ酸含有 5%アセトニトリルの水溶液
- ・ 移動相B : 0.05%ギ酸含有 95%アセトニトリルの水溶液
- ・ タイムプログラム : 0.0→5.0分 B%=30%
5.0→8.0分 B%=30%→50%
8.0→10.0分 B%=50%
10.0→13.0分 B%=50%→30%
13.0→15.0分 B%=30%
- ・ 流量 : 0.2mL / 分
- ・ UV検出波長 : 190～400nm
- ・ 定量波長 : 262nm

なお、前記HPLC測定条件における「%」は、体積%を意味する。

- [0149] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記ソルビン酸（C）の含有量の質量比は、0.0025～1000000であることが好ましく、より好ましくは0.05～50000であり、特に好ましくは10～1000である。

前記質量比が上限値以下であると、熱安定性に優れる傾向があり、下限値以上であると、樹脂組成物の成形性に優れる傾向がある。

- [0150] 前記チタン化合物と前記ソルビン酸（C）とを適切な量配合することにより優れた効果を得られる理由は明らかではないが、特定量のチタン化合物と前記ソルビン酸（C）とを併用することで、pHが適度に低下し、PVA樹脂のヒドロキシ基における水素結合が強化されることで、熱安定性が向上されると推測される。

- [0151] [その他の熱可塑性樹脂]

本樹脂組成物（3）には、PVA樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本樹脂組成物（3）の通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下、下限値は通常0質量%である。）にて含有することができる。

他の熱可塑性樹脂としては、前記の第1の態様に記載の[その他の熱可塑性樹脂]と同様のものを用いることができる。

- [0152] [その他の配合剤]

また、本樹脂組成物（3）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通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下、下限値は通常0質量%である。）において、一般にPVA樹脂に配合する配合剤（但しチタン化合物、及びソルビン酸（C））が含有されていてもよい。前記配合剤としては、例えば、無機複塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコール等）、酸素吸収剤〔例えばアルミニウム粉、亜硫酸カリウム等の無機系酸素吸収剤；アスコルビン酸、更に

その脂肪酸エステルや金属塩等、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、テルペン化合物、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えば、ポリプロピレンとコバルトの組合せ）、炭素－炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えばポリケトン）、アントラキノン重合体（例えばポリビニルアントラキノン）等や、更にこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や、前記以外の酸化防止剤や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤]、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤（ただし、滑剤として用いるものを除く）、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填剤（例えば無機フィラー等）等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0153] 〔樹脂組成物の製造方法〕

本樹脂組成物（3）は、前記PVA樹脂、チタン化合物、及びソルビン酸（C）を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記PVA樹脂とチタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0154] 前記ドライブレンド法としては、例えば（i）ペレット状のPVA樹脂と、ソルビン酸（C）、及びチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0155] 前記溶融混合法としては、例えば（ii）ペレット状のPVA樹脂と、ソルビン酸（C）、及びチタン化合物とをドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、（iii）溶融状態のPVA樹脂にソルビン酸（C）、及びチタン化合物を添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0156] 前記溶液混合法としては、例えば（iv）市販のPVA樹脂を用いて溶液を調製し、ここにソルビン酸（C）、及びチタン化合物を配合し、凝固成形し

、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v) PVA樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル系共重合体溶液やPVA樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にソルビン酸（C）、及びチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0157] 前記含浸法としては、例えば(vi)ペレット状のPVA樹脂を、ソルビン酸（C）、及びチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、PVA樹脂中にソルビン酸（C）、及びチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

前記チタン化合物を含有する水溶液としては、チタン化合物の水溶液や、チタン化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出させたものを用いることができる。

なお、前記含浸法において、ソルビン酸（C）の含有量、チタン化合物の含有量（金属換算）は、PVA樹脂を浸漬する水溶液中の、ソルビン酸（C）、チタン化合物の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬温度、浸漬時間としては、通常0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

[0158] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

[0159] 前述のとおり、本発明においては、前記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特には(ii)の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

[0160] このような前記各製造方法によって得られる本樹脂組成物（3）の形状は

任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10 mm、好ましくは2～6 mmであり、更に好ましくは2.5～5.5 mmであり、長径は通常1.5～30 mm、好ましくは3～20 mm、更に好ましくは3.5～10 mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmであり、長さは通常1～6 mm、好ましくは2～5 mmである。

また、前記各製造方法で用いるペレット状のPVA樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

[0161] 本樹脂組成物(3)の含水率は、通常0.01～0.5質量%であり、好ましくは0.05～0.35質量%、より好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0162] なお、本樹脂組成物(3)の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

本樹脂組成物(3)の乾燥前質量(W_1)を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量(W_2)を秤量し、下記式より算出する。

$$\text{含水率(質量\%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0163] また、本樹脂組成物(3)の形状がペレットである場合、熔融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上の高級脂肪酸(例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等)、高級脂肪酸エステル(高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等)、高級脂肪酸アミド(例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド

；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高級脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高級脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上の高級アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本樹脂組成物（3）の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限値は通常0質量%である。

[0164] このようにして得られる本樹脂組成物（3）は、加熱時における熱劣化を抑制できるものであり、本樹脂組成物（3）の40質量%減少時の温度（℃）は、通常391℃以上であり、好ましくは393℃以上、より好ましくは395℃以上である。

40質量%減少時の温度（℃）は、高ければ高いほどよいが、上限は通常550℃である。

[0165] また、本樹脂組成物（3）の5質量%減少時の温度（℃）は、通常336℃超であり、好ましくは340℃以上である。

5質量%減少時の温度（℃）の上限は、高ければ高い程よいが、通常550℃である。

前記質量減少時温度の1℃の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0166] 前記「40質量%減少時の温度（℃）」、「5質量%減少時の温度（℃）」の測定は、熱重量測定装置を用いて測定することができ、例えば、後記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0167] 〔成形材料〕

このようにして得られる本樹脂組成物（3）は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形体の成形材料

として提供される。特に本発明においては、溶融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本樹脂組成物（３）には、本樹脂組成物（３）に用いられるＰＶＡ樹脂以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0168] 前記成形体としては、例えば本樹脂組成物（３）から成形された単層フィルムをはじめとして、本樹脂組成物（３）を含む層を少なくとも一層有する多層構造体等があげられる。

[0169] 〔多層構造体〕

本発明の第３の態様にかかる多層構造体（以下、「本多層構造体（３）」と称する）は、本樹脂組成物（３）を含む層を有するものである。本樹脂組成物（３）からなる層（以下、単に「本樹脂組成物層（３）」という）は、本樹脂組成物（３）以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材（以下、基材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある）と積層することで、更に強度を付与したり、本樹脂組成物層（３）を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0170] 前記基材樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数４～２０の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数４～２０の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミ

ドも含む)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

なお直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのそれぞれはポリエチレンの種類を表すものとして慣用される用語である。

[0171] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂及びこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0172] 本多層構造体(3)の層構成は、本樹脂組成物層(3)をa(a1、a2、・・・)、基材樹脂層をb(b1、b2、・・・)とすると、a/b、b/a/b、a/b/a、a1/a2/b、a/b1/b2、b2/b1/a/b1/b2、b2/b1/a/b1/a/b1/b2等、任意の組み合わせが可能である。また、本多層構造体(3)を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本樹脂組成物(3)と本樹脂組成物(3)以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層をRとすると、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能である。本多層構造体(3)の層の数はのべ数にて通常2~15、好ましくは3~10である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0173] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「b」に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和力

ルボン酸又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

[0174] 本多層構造体（3）において、本樹脂組成物層（3）と基材樹脂層との間に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本樹脂組成物層（3）の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0175] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、30質量%以下、好ましくは10質量%以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0176] 前記本樹脂組成物層（3）と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本樹脂組成物（3）のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本樹脂組成物（3）を溶融押出ラミネートする方法、本樹脂組成物（3）と基材樹脂とを共押出する方法、本樹脂組成物（3）（本樹脂組成物層（3））と基材樹脂（基材樹脂層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知

の接着剤を用いてドライラミネートする方法、基材樹脂上に本樹脂組成物（３）の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等があげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本樹脂組成物層（３）を熔融成形する工程を備えることにより製造することが好ましく、具体的には共押出する方法が好ましい。

[0177] 本多層構造体（３）は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常 $40\sim170^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim160^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲から選ばれる。延伸温度が下限値以上であると、延伸性に優れる傾向があり、上限値以下であると、安定した延伸状態を維持することができる傾向がある。

[0178] また、延伸処理後の本多層構造体（３）は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体（３）を、緊張状態を保ちながら通常 $80\sim180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim165^{\circ}\text{C}$ で通常 $2\sim600$ 秒間程度熱処理を行う。

[0179] 前記延伸処理された本多層構造体（３）をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体（３）に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0180] 本多層構造体（３）（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成する本樹脂組成物層（３）、基材樹脂層及び接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により一概にいえないが、本多層構造体（３）（延伸したものを含む）の厚みは、通常 $10\sim5000\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\sim3000\mu\text{m}$ 、よ

り好ましくは $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ である。本樹脂組成物層(3)は通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、基材樹脂層は通常 $5 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、接着性樹脂層は、通常 $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0181] 更に、本多層構造体(3)における本樹脂組成物層(3)の基材樹脂層に対する厚みの比(本樹脂組成物層(3)/基材樹脂層)は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $1/99 \sim 50/50$ 、好ましくは $5/95 \sim 45/55$ 、より好ましくは $10/90 \sim 40/60$ である。また、本多層構造体(3)における本樹脂組成物層(3)の接着性樹脂層に対する厚み比(本樹脂組成物層(3)/接着性樹脂層)は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常 $10/90 \sim 99/1$ 、好ましくは $20/80 \sim 95/5$ 、より好ましくは $50/50 \sim 90/10$ である。

[0182] 本多層構造体(3)を用いてカップやトレイ状の成形体や食品包装体を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。さらに多層パリソン(ブロー前の中空管状の予備成形体)からチューブやボトル状の多層容器(積層体構造)を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法(双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等)、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法(押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等)等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことが

できる。

[0183] <<第4の態様>>

第4の態様は、以下の<IV-1>～<IV-9>態様を含む。

<IV-1> PVA樹脂、チタン化合物、及び酢酸（D）を含有する樹脂組成物であって、

前記PVA樹脂がエチレン構造単位を1～19mol%含有するエチレン変性PVA樹脂であり、

前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmである、樹脂組成物。

<IV-2> 前記酢酸（D）の含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、10～10000ppmである、<IV-1>記載のPVA樹脂組成物。

<IV-3> 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上1ppm未満である、<IV-1>又は<IV-2>に記載の樹脂組成物。

<IV-4> <IV-1>～<IV-3>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

<IV-5> <IV-1>～<IV-3>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む層を有する、多層構造体。

<IV-6> <IV-5>に記載の多層構造体を含む、成形体。

<IV-7> <IV-5>に記載の多層構造体を含む、食品包装体。

<IV-8> <IV-1>～<IV-3>のいずれかに記載の樹脂組成物を製造する方法であって、

前記PVA樹脂と前記チタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。

<IV-9> <IV-5>記載の多層構造体を製造する方法であって、

前記樹脂組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0184] 以下に、第4の態様を実施するための形態の例に基づいて本発明を説明す

る。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0185] <樹脂組成物>

本発明の第4の態様にかかる樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物（4）」と称することがある）は、PVA樹脂を主成分とし、酢酸（D）と特定微量のチタン化合物とを含有するものである。

すなわち、本樹脂組成物（4）は、ベース樹脂がPVA樹脂であり、本樹脂組成物（4）におけるPVA樹脂の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

以下、各成分について説明する。

[0186] [PVA樹脂]

本実施形態で用いるPVA樹脂は、エチレン構造単位を有するエチレン変性PVA樹脂であり、通常、ビニルエステルモノマーと、エチレンとを含み、重合開始剤の存在下で、共重合し、それをケン化することによって得られる樹脂であり、前記第1の態様で説明した[PVA樹脂]と同様のものを用いることができる。

[0187] [チタン化合物]

本実施形態に用いられる、チタン化合物としては、前記の第1の態様で説明した[チタン化合物]と同様のものを用いることができる。

[0188] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmであり、好ましくは0.0001～1ppm、より好ましくは0.001ppm以上1ppm未満、更に好ましくは0.01～0.5ppmである。チタン化合物の含有量が下限値以上であると、熱劣化を抑制する効果に優れる傾向があり、含有量が上限値以下であると樹脂組成物の熱分解が起こりにくく、着色しにくい傾向がある。

[0189] 前記チタン化合物の金属換算含有量は、本樹脂組成物（4）を白金るつぽに計り入れ、バーナー及び電気炉で順次灰化し、かかる灰化物を硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、希硝酸と希ふっ化水素酸の混酸で処理して定容し

て得られた定容液中のチタンを ICP 質量分析装置 (Agilent Technologies 社製、Agilent 8800) を用い、ICP 質量分析法で測定することにより定量することができる。

- [0190] PVA 樹脂の熱分解は、アルカリ性条件下や PVA 樹脂中の OH 基を起点とした脱水反応により主鎖中にポリエン構造が形成することが原因であると推測されている。そして、本樹脂組成物 (4) においては、チタン化合物におけるチタンが 4 価のイオンとして安定化するため、PVA 樹脂の主鎖中にポリエン構造が形成した場合、ポリエン構造の二重結合に配位してキレートを形成することで安定化するものと考えられる。チタン化合物が微量であっても、さらなるポリエン構造の形成を抑制しているものと推測される。

- [0191] [酢酸 (D)]

前記酢酸 (D) の含有量は、樹脂組成物の質量に対し、通常 0.01 ~ 10000 ppm であり、好ましくは 0.1 ~ 10000 ppm であり、より好ましくは 10 ~ 10000 ppm、更に好ましくは 20 ~ 800 ppm、特に好ましくは 50 ~ 500 ppm である。

前記酢酸 (D) の含有量が上限値以下であると熱安定性に優れる傾向があり、下限値以上であると、樹脂組成物の成形性に優れる傾向がある。

- [0192] 前記酢酸 (D) の含有量は、公知の分析方法にて測定することができる。例えば、液体クロマトグラフィー質量分析法 (LC/MS) やガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) 等を用いて測定することができる。

- [0193] 前記チタン化合物の金属換算含有量に対する、前記酢酸 (D) の含有量の比率は、0.01 ~ 50000 であることが好ましく、より好ましくは 0.05 ~ 2500 であり、特に好ましくは 10 ~ 1000 である。

前記質量比が上限値以下であると、熱安定性に優れる傾向があり、下限値以上であると、樹脂組成物の成形性に優れる傾向がある。

- [0194] 前記チタン化合物と酢酸 (D) とを適切な量配合することにより優れた効果を得られる理由は明らかではないが、特定量のチタン化合物と前記酢酸 (D) とを併用することで、適度に pH が低下し、PVA 樹脂のヒドロキシ基

における水素結合が強化されることで、熱安定性が向上されると推測される。

[0195] [その他の熱可塑性樹脂]

本樹脂組成物（４）には、ＰＶＡ樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本樹脂組成物（４）の通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、特に好ましくは１０質量％以下、下限値は通常０質量％である。）にて含有することができる。

他の熱可塑性樹脂としては、前記の第１の態様に記載の[その他の熱可塑性樹脂]と同様のものを用いることができる。

[0196] [その他の配合剤]

また、本樹脂組成物（４）には、本発明の効果を阻害しない範囲（例えば本樹脂組成物（４）の通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、特に好ましくは１０質量％以下、下限値は通常０質量％である。）において、一般にＰＶＡ樹脂に配合する配合剤（但しチタン化合物、酢酸（Ｄ）を除く）が含有されていてもよい。前記配合剤としては、例えば、無機複塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコール等）、酸素吸収剤〔例えばアルミニウム粉、亜硫酸カリウム等の無機系酸素吸収剤；アスコルビン酸、更にその脂肪酸エステルや金属塩等、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、テルペン化合物、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えば、ポリプロピレンとコバルトの組合せ）、炭素－炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えばポリケトン）、アントラキノン重合体（例えばポリビニルアントラキノン）等や、更にこれらの配合物に光開始剤（ベンゾフェノン等）や、前記以外の酸化防止剤や消臭剤（活性炭等）を添加したもの等の高分子系酸素吸収剤〕、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤（ただし、滑剤として用いるものを除く）、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填剤（例えば無機

フィラー等)等を配合してもよい。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0197] 〔樹脂組成物の製造方法〕

本樹脂組成物(4)は、前記PVA樹脂、チタン化合物、及び酢酸(D)を、公知の方法、例えばドライブレンド法、溶融混合法、溶液混合法、含浸法等によって混合することにより製造でき、これらのなかでも、前記PVA樹脂とチタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備えることにより製造することが好ましい。また、これらの製造方法は、任意に組み合わせることも可能である。

[0198] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のPVA樹脂と、酢酸(D)、及びチタン化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等があげられる。

[0199] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のPVA樹脂と、酢酸(D)、及びチタン化合物とを、ドライブレンドしたドライブレンド物を溶融混練する方法や、(iii)溶融状態のPVA樹脂に酢酸(D)、及びチタン化合物を、添加して溶融混練する方法等があげられる。

[0200] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のPVA樹脂を用いて溶液を調製し、ここに酢酸(D)、及びチタン化合物、を配合し、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法や、(v)PVA樹脂の製造過程で、ケン化前のエチレンービニルエステル共重合体溶液やPVA樹脂の均一溶液(水／アルコール溶液等)に酢酸(D)、及びチタン化合物を含有させた後、凝固成形し、その後、公知の手段により固液分離して乾燥する方法等があげられる。

[0201] 前記含浸法としては、例えば(vi)ペレット状のPVA樹脂を、酢酸(D)、及びチタン化合物を含有する水溶液と接触させ、PVA樹脂中に酢酸(D)、及びチタン化合物を含有させた後、乾燥する方法等があげられる。

[0202] 前記チタン化合物を含有する水溶液としては、チタン化合物の水溶液や、チタン化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでチタンイオンを溶出さ

せたものを用いることができる。

- [0203] なお、前記含浸法において、酢酸（D）の含有量、チタン化合物の含有量（金属換算）は、PVA樹脂を浸漬する水溶液中の、酢酸（D）、チタン化合物の濃度や浸漬温度、浸漬時間等によって制御することが可能である。

前記浸漬温度、浸漬時間としては、通常0.5～48時間、好ましくは1～36時間であり、浸漬温度は通常10～40℃、好ましくは20～35℃である。

- [0204] 前記各製造方法における乾燥方法としては、種々の乾燥方法を採用することが可能であり、静置乾燥、流動乾燥のいずれでもよい。また、これらを組み合わせることもできる。

- [0205] 前述のとおり、本発明においては、前記の異なる方法を組み合わせることが可能である。なかでも、生産性や本発明の効果がより顕著な樹脂組成物が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特には（ii）の方法が好ましい。また、前記その他の熱可塑性樹脂、その他の配合剤を用いる場合も、前記の製造方法に従い、常法により配合すればよい。

- [0206] このような前記各製造方法によって得られる本樹脂組成物（4）の形状は任意であるが、ペレットであることが好ましい。

前記ペレットとしては、例えば、球形、オーバル形、円柱形、立方体形、直方体形等があるが、通常、オーバル形、又は円柱形であり、その大きさは、後に成形材料として用いる場合の利便性の観点から、オーバル形の場合は短径が通常1～10mm、好ましくは2～6mmであり、更に好ましくは2.5～5.5mmであり、長径は通常1.5～30mm、好ましくは3～20mm、更に好ましくは3.5～10mmである。また、円柱形の場合は底面の直径が通常1～6mm、好ましくは2～5mmであり、長さは通常1～6mm、好ましくは2～5mmである。

また、前記各製造方法で用いるペレット状のPVA樹脂の形状、大きさも同様であることが好ましい。

- [0207] 本樹脂組成物（4）の含水率は、通常0.01～0.5質量%であり、好

ましくは0.05～0.35質量%、より好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0208] なお、本樹脂組成物（4）の含水率は以下の方法により測定・算出されるものである。

本樹脂組成物（4）の乾燥前質量（ W_1 ）を電子天秤にて秤量し、150℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥させ、デシケーター中で30分間放冷後の質量（ W_2 ）を秤量し、下記式より算出する。

$$\text{含水率（質量％）} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

[0209] また、本樹脂組成物（4）の形状がペレットである場合、熔融成形時のフィード性を安定させる点で、ペレットの表面に公知の滑剤を付着させることも好ましい。滑剤の種類としては、例えば、炭素数12以上的高级脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸等）、高级脂肪酸エステル（高级脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高级脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和高级脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和高级脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス高级脂肪酸アミド等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、炭素数6以上的高级アルコール、エステルオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等があげられる。これらの化合物は、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、かかる滑剤の含有量は、本樹脂組成物（4）の通常5質量%以下、好ましくは1質量%以下である。なお、下限値は通常0質量%である。

[0210] このようにして得られる本樹脂組成物（4）は、加熱時における熱劣化を抑制できるものであり、本樹脂組成物（4）の5質量%減少の時の温度（℃

) は、通常 345℃ 以上である。

5 質量%減少時の温度 (℃) は、高ければ高いほどよいが、上限は通常 700℃ である。

前記質量減少温度の 0.1℃ の違いは、実際の製造において、大きな収率の差として現れることから、その差は非常に大きいものである。

[0211] また、本樹脂組成物 (4) の 550℃ 時の残量 (%) は、通常 2.0 質量% 以上であり、好ましくは 3 質量% 以上、より好ましくは 3.5 質量% 以上である。

550℃ 時の残量 (%) は、高ければ高いほどよいが、上限は通常 100 質量% である。

[0212] 前記「5 質量%減少時の温度 (℃)」、「550℃ 時の残量 (%)」の測定は、熱重量測定装置を用いて測定することができ、例えば、後記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0213] [成形材料]

このようにして得られる本樹脂組成物 (4) は、ペレット、あるいは粉末状や液体状といった、さまざまな形態に調製され、各種の成形体の成形材料として提供される。特に本発明においては、熔融成形用の材料として提供される場合、本発明の効果がより効率的に得られる傾向があり好ましい。

なお、本樹脂組成物 (4) には、本樹脂組成物 (4) に用いられる PVA 樹脂以外の樹脂を混合して得られる樹脂組成物も含まれる。

[0214] 前記成形材料としては、例えば本樹脂組成物 (4) から成形された単層フィルムをはじめとして、本樹脂組成物 (4) を含む層を少なくとも一層有する多層構造体等があげられる。

[0215] [多層構造体]

本発明の第 4 の態様にかかる多層構造体 (以下、「本多層構造体 (4)」と称する) は、本樹脂組成物 (4) を含む層を有するものである。本樹脂組成物 (4) からなる層 (以下、単に「本樹脂組成物層 (4)」という) は、本樹脂組成物 (4) 以外の熱可塑性樹脂を主成分とする他の基材 (以下、基

材に用いられる樹脂を「基材樹脂」と略記することがある）と積層することで、更に強度を付与したり、本樹脂組成物層（４）を水分等の影響から保護したり、他の機能を付与することができる。

[0216] 前記基材樹脂としては、例えば直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、エチレンー α -オレフィン（炭素数４～２０の α -オレフィン）共重合体等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンー α -オレフィン（炭素数４～２０の α -オレフィン）共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ環状オレフィン系樹脂（環状オレフィン構造を主鎖及び側鎖の少なくとも一方を有する重合体）等の（未変性）ポリオレフィン系樹脂や、これらのポリオレフィン類を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性した不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の変性オレフィン系樹脂を含む広義のポリオレフィン系樹脂、アイオノマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン化ポリオレフィン、芳香族又は脂肪族ポリケトン類等があげられる。これらは、単独でもしくは２種以上併せて用いることができる。

なお直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのそれぞれはポリエチレンの種類を表すものとして慣用される用語である。

[0217] これらのうち、疎水性樹脂である、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂が好ましく、より好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ環状オレフィン系樹脂

脂及びこれらの不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

[0218] 本多層構造体（４）の層構成は、本樹脂組成物層（４）を a （ a_1 、 a_2 、 $\dots$ ）、基材樹脂層を b （ b_1 、 b_2 、 $\dots$ ）とすると、 a/b 、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/a/b_1/b_2$ 等、任意の組み合わせが可能である。また、本多層構造体（４）を製造する過程で発生する端部や不良品等を再溶融成形して得られる、本樹脂組成物（４）と本樹脂組成物（４）以外の熱可塑性樹脂との混合物を含むリサイクル層を R とすると、 $b/R/a$ 、 $b/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/b$ 、 $b/a/R/a/b$ 、 $b/R/a/R/a/R/b$ 等とすることも可能である。本多層構造体（４）の層の数はのべ数にて通常２～１５、好ましくは３～１０である。前記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂を含有する接着性樹脂層を介在させてもよい。

[0219] 前記接着性樹脂としては、公知のものを使用でき、基材樹脂層「 b 」に用いる熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。代表的には不飽和カルボン酸又はその無水物をポリオレフィン系樹脂に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体をあげることができる。前記カルボキシ基を含有する変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック及びランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性ポリ環状オレフィン系樹脂、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは２種以上を併せて用いてもよい。

[0220] 本多層構造体（４）において、本樹脂組成物層（４）と基材樹脂層との間

に、接着性樹脂層を用いる場合、接着性樹脂層が本樹脂組成物層（４）の両側に位置することから、疎水性に優れた接着性樹脂を用いることが好ましい。

[0221] 前記基材樹脂、接着性樹脂には、本発明の趣旨を阻害しない範囲（例えば樹脂全体に対して、３０質量％以下、好ましくは１０質量％以下）において、従来知られているような可塑剤、フィラー、クレー（モンモリロナイト等）、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、ワックス等を含んでいてもよい。これらは単独でもしくは２種以上併せて用いることができる。

[0222] 前記本樹脂組成物層（４）と前記基材樹脂層との積層（接着性樹脂層を介在させる場合を含む）は、公知の方法にて行うことができる。例えば、本樹脂組成物（４）のフィルム、シート等に基材樹脂を溶融押出ラミネートする方法、基材樹脂層に本樹脂組成物（４）を溶融押出ラミネートする方法、本樹脂組成物（４）と基材樹脂とを共押出する方法、本樹脂組成物（４）（本樹脂組成物層（４））と基材樹脂（基材樹脂層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法、基材樹脂上に本樹脂組成物（４）の溶液を塗工してから溶媒を除去する方法等があげられる。これらのなかでも、コストや環境の観点から考慮して、本樹脂組成物層（４）を溶融成形する工程を備えることにより製造することが好ましく、具体的には共押出する方法が好ましい。

[0223] 本多層構造体（４）は、必要に応じて（加熱）延伸処理を施してもよい。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、二軸延伸の場合は同時延伸であっても逐次延伸であってもよい。また、延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。延伸温度は、多層構造体の融点近傍の温度で、通常４０～１７０℃、好ましくは６０～１６０℃程度の範囲から選ばれる。延伸温度が下限値以上であると、延伸性に優れる傾向

があり、上限値以下であると、安定した延伸状態を維持することができる傾向がある。

[0224] また、延伸処理後の本多層構造体（４）は、寸法安定性を付与することを目的として、熱固定を行ってもよい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、例えば前記延伸処理された本多層構造体（４）を、緊張状態を保ちながら通常８０～１８０℃、好ましくは１００～１６５℃で通常２～６００秒間程度熱処理を行う。

[0225] 前記延伸処理された本多層構造体（４）をシュリンク用フィルムとして用いる場合には、熱収縮性を付与するために、前記の熱固定を行わず、例えば延伸処理後の本多層構造体（４）に冷風を当てて冷却固定する等の処理を行えばよい。

[0226] 本多層構造体（４）（延伸したものを含む）の厚み、さらには多層構造体を構成する本樹脂組成物層（４）、基材樹脂層及び接着性樹脂層の厚みは、層構成、基材樹脂の種類、接着性樹脂の種類、用途や包装形態、要求される物性等により一概にいえないが、本多層構造体（４）（延伸したものを含む）の厚みは、通常１０～５０００μm、好ましくは３０～３０００μm、より好ましくは５０～２０００μmである。本樹脂組成物層（４）は通常１～５００μm、好ましくは３～３００μm、より好ましくは５～２００μmであり、基材樹脂層は通常５～３０００μm、好ましくは１０～２０００μm、より好ましくは２０～１０００μmであり、接着性樹脂層は、通常０．５～２５０μm、好ましくは１～１５０μm、より好ましくは３～１００μmである。

[0227] 更に、本多層構造体（４）における本樹脂組成物層（４）の基材樹脂層に対する厚みの比（本樹脂組成物層（４）／基材樹脂層）は、各層が複数ある場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常１／９９～５０／５０、好ましくは５／９５～４５／５５、より好ましくは１０／９０～４０／６０である。また、本多層構造体（４）における本樹脂組成物層（４）の接着性樹脂層に対する厚み比（本樹脂組成物層（４）／接着性樹脂層）は、各層が複数あ

る場合は最も厚みの厚い層同士の比にて、通常10/90～99/1、好ましくは20/80～95/5、より好ましくは50/50～90/10である。

- [0228] 本多層構造体(4)を用いてカップやトレイ状の成形体や食品包装体を得ることも可能である。その場合は、通常絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等があげられる。さらに多層パリソン(ブロー前の中空管状の予備成形体)からチューブやボトル状の多層容器(積層体構造)を得る場合はブロー成形法が採用される。具体的には、押出ブロー成形法(双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等)、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法(押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等)等があげられる。得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

実施例

- [0229] 以下、実施例をあげて本発明を更に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、例中、「部」、「%」とあるのは、質量基準を意味する。

- [0230] <<第1の態様>>

実施例に先立ち下記の成分を用意した。

- ・エチレン変性PVA樹脂：エチレン構造単位の含有量4mol%、融点213℃、ケン化度98mol%のエチレン変性PVA樹脂のペレット
- ・未変性PVA樹脂：エチレン構造単位の含有量0mol%、融点227℃、ケン化度99mol%のPVA樹脂のペレット
- ・チタン化合物：平均粒径5μm以下のルチル型酸化チタン(IV)(富士

フィルム和光純薬社製)

・アルカリ土類金属化合物 (A) : 塩化マグネシウム 6 水和物 (富士フィルム和光純薬社製)

[0231] <実施例 I-1>

前記エチレン変性 PVA 樹脂のペレットに対し、前記塩化マグネシウム 6 水和物を金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し 0.1 ppm、及び前記酸化チタンを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し 0.1 ppm となるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機 (20 mm φ) に供給し、下記押出条件で押出、吐出されるストランドを空冷にて冷却、固化させた。つぎに、固化させたストランドをペレタイザーにより切断することで樹脂組成物のペレットを得た。

[0232] [押出条件]

押出機設定温度 (°C) : C1 / C2 / C3 / C4 / C5 / C6
= 200 / 210 / 225 / 225 / 225 / 225

[0233] <実施例 I-2>

実施例 I-1 において、酸化チタンを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し、1.0 ppm に変更した以外は、実施例 I-1 と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0234] <比較例 I-1>

実施例 I-1 において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例 I-1 と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0235] <比較例 I-2>

実施例 I-1 において、酸化チタンを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し 3.0 ppm に変更した以外は、実施例 I-1 と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0236] <比較例 I-3>

実施例 1-2 において、塩化マグネシウム 6 水和物を用いなかった以外は、実施例 1-2 と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0237] <比較例 1-4>

実施例 1-1 において、エチレン変性 PVA 樹脂に代えて未変性 PVA 樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0238] 得られた実施例 1-1, 1-2、及び比較例 1-1~1-4 の樹脂組成物のペレットを用いて、下記の熱安定性評価を行った。その結果を下記の表 1-1 に示す。

[0239] [熱安定性評価]

得られた樹脂組成物のペレット 5 mg を用い、熱重量測定装置 (Perki-Elmer 社製、Pyris 1 TGA) により、窒素雰囲気下、気流速度 20 mL/分、昇温速度: 10°C/分、温度範囲: 30~550°C の条件にて、5%減少時の温度 (°C) を測定した。5%減少時の温度 (°C) の高い方が、樹脂組成物の熱安定性に優れることを意味する。

また、下記基準に基づき評価を行った。

A (good) : 351°C 以上

B (average) : 346°C 以上 351°C 未満

C (poor) : 341°C 以上 346°C 未満

D (very poor) : 341°C 未満

[0240]

[表I-1]

	PVA 樹脂 の種類	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	アルカリ土類金属化合物 (A) の 金属換算含有量 (ppm)	5%減少時の温度	
				測定値 (℃)	評価
実施例 I-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	0.1	351	A
実施例 I-2	エチレン変性 PVA 樹脂	1.0	0.1	351	A
比較例 I-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0	0.1	348	B
比較例 I-2	エチレン変性 PVA 樹脂	3.0	0.1	350	B
比較例 I-3	エチレン変性 PVA 樹脂	1.0	0	342	C
比較例 I-4	未変性 PVA 樹脂	0.1	0.1	284	D

[0241] 前記表 I-1 から、エチレン変性 PVA 樹脂に、特定量のチタン化合物とアルカリ土類金属化合物 (A) とを含有する実施例 I-1, I-2 の樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例 I-1 の樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲より多く含有する比較例 I-2 の樹脂組成物、アルカリ土類金属化合物 (A) を含有しない比較例 I-3 の樹脂組成物、未変性 PVA 樹脂を用いた比較例 I-4 の樹脂組成物に比べ、熱安定性に優れるものであった。

なお、実施例 I-1, I-2 の樹脂組成物を含む層を有する多層構造体、成形体、食品包装体も、熱劣化が抑制され熱安定性に優れるものである。

[0242] <<第2の態様>>

- 実施例に先立ち下記の成分を用意した。
- ・エチレン変性 PVA 樹脂：エチレン構造単位の含有量 4 mol %、融点 213℃、ケン化度 98 mol % のエチレン変性 PVA 樹脂のペレット
 - ・未変性 PVA 樹脂：エチレン構造単位の含有量 0 mol %、融点 227℃、ケン化度 99 mol % の PVA 樹脂のペレット

- ・チタン化合物：平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のルチル型酸化チタン（I V）（富士フイルム和光純薬社製）
- ・アルカリ金属化合物（B）：酢酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬社製）

[0243] <実施例II-1>

前記エチレン変性PVA樹脂のペレットに対し、前記酢酸ナトリウムを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し 10 ppm 、及び前記酸化チタンを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し 0.1 ppm となるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（ $20\text{ mm }\phi$ ）に供給し、下記押出条件で押出、吐出されるストランドを空冷にて冷却、固化させた。つぎに、固化させたストランドをペレタイザーにより切断することで樹脂組成物のペレットを得た。

[0244] [押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1/C2/C3/C4/C5/C6
= $200/210/225/225/225/225$

[0245] <実施例II-2>

実施例II-1において、酸化チタンを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し、 1 ppm に変更した以外は、実施例II-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0246] <実施例II-3>

実施例II-1において、酢酸ナトリウムを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対して、 100 ppm に変更した以外は、実施例II-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0247] <比較例II-1>

実施例II-3において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例II-3と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0248] <比較例II-2>

実施例II-3において、酸化チタンを金属換算含有量として樹脂組成物の質量に対し、10ppmに変更した以外は、実施例II-3と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0249] <比較例II-3>

実施例II-2において、酢酸ナトリウムを用いなかった以外は、実施例II-2と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0250] <比較例II-4>

実施例II-2において、エチレン変性PVA樹脂に代えて未変性PVA樹脂を使用した以外は、実施例II-2と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0251] 得られた実施例II-1～II-3及び比較例II-1～II-3の樹脂組成物のペレットを用いて、下記の550℃時の残量の測定を行った。その結果を下記表II-1に示す。

[0252] [550℃時の残量]

得られた樹脂組成物のペレット5mgを用い、熱重量測定装置（Perki Elmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度20mL/分、昇温速度：10℃/分、温度範囲：30～550℃の条件にて、550℃時の残量（%）を測定した。550℃時の残量（%）の高い方が、樹脂組成物の熱安定性に優れることを意味する。

また、下記基準に基づき評価を行った。その結果を下記表II-1に示す。

A（good）：6.0%以上

B（average）：4.0%以上6.0%未満

C（poor）：2.0%以上4.0%未満 D（very poor）
：2.0%未満

[0253] [10%減少時の温度]

また、実施例II-1，II-2において得られた樹脂組成物のペレット5mgを用い、熱重量測定装置（Perki Elmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度20mL/分、昇温速度：10

℃／分、温度範囲：30～550℃の条件にて、10％減少時の温度（℃）を測定した。10％減少時の温度（℃）の高い方が、樹脂組成物の熱安定性に優れることを意味する。

また、下記基準に基づき評価を行った。その結果を下記表II－2に示す。

- AA (excellent) : 356℃以上
- A (good) : 351℃以上356℃未満
- B (average) : 347℃以上351℃未満
- C (poor) : 347℃未満

[0254] [イエローインデックス (YI)]

得られた粉碎物を、内径32mm、高さ30mmの円筒に実施例II－1、比較例II－4において得られたペレットを充填し擦りきった状態でYI値を、分光色差計（日本電色工業社製）にて測定した。

また、下記基準に基づき評価を行った。その結果を下記表II－3に示す。

- A (good) : 0以上30未満
- B (average) : 30以上60未満
- C (poor) : 60以上90未満
- D (very poor) : 90以上

[0255] [表II-1]

	PVA 樹脂の種類	チタン化合物の金属換算含有量 (ppm)	アルカリ金属化合物 (B) の金属換算含有量 (ppm)	550℃時の残量	
				測定値 (%)	評価
実施例 II－1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	10	9.1	A
実施例 II－2	エチレン変性 PVA 樹脂	1	10	11.4	A
実施例 II－3	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	100	6.3	A
比較例 II－1	エチレン変性 PVA 樹脂	0	100	4.3	B
比較例 II－2	エチレン変性 PVA 樹脂	10	100	3.9	C
比較例 II－3	エチレン変性 PVA 樹脂	1	0	2.2	C

[0256] [表II-2]

	PVA 樹脂の種類	チタン化合物の金属換算含有量 (ppm)	アルカリ金属化合物 (B) の金属換算含有量 (ppm)	10%減少時の温度	
				測定値 (°C)	評価
実施例 II-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	10	356.01	AA
実施例 II-2	エチレン変性 PVA 樹脂	1	10	355.58	A

[0257] [表II-3]

	PVA 樹脂の種類	チタン化合物の金属換算含有量 (ppm)	アルカリ金属化合物 (B) の金属換算含有量 (ppm)	YI	
				測定値	評価
実施例 II-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	10	22	A
比較例 II-4	未変性 PVA 樹脂	1	10	94	D

[0258] 前記表II-1～II-3から、エチレン変性PVA樹脂に、アルカリ金属化合物(B)と特定量のチタン化合物とを含有する実施例II-1～II-3の樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例II-1の樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲より多く含有する比較例II-2の樹脂組成物、アルカリ金属化合物(B)を含有しない比較例II-3の樹脂組成物、未変性PVA樹脂を用いた比較例II-4の樹脂組成物に比べ、熱安定性に優れるものであった。

なお、実施例II-1～II-3の樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱安定性に優れるものである。

[0259] <<第3の態様>>

実施例に先立ち下記の成分を用意した。

- ・エチレン性PVA樹脂：エチレン構造単位の含有量4mol%、融点213℃、ケン化度98mol%のエチレン変性PVA樹脂のペレット

・チタン化合物：平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のルチル型酸化チタン（ⅠⅤ）（富士フィルム和光純薬社製）

・ソルビン酸（C）：ソルビン酸（富士フィルム和光純薬社製）

[0260] <実施例III-1>

前記エチレン変性PVA樹脂のペレットに対し、前記ソルビン酸を、樹脂組成物の質量に対し 50 ppm 、及び前記酸化チタンを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し 0.1 ppm となるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（ $20\text{ mm}\phi$ ）に供給し、下記押出条件で押出、吐出されるストランドを空冷にて冷却、固化させた。つぎに、固化させたストランドをペレタイザーにより切断することで樹脂組成物のペレットを得た。

[0261] [押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1/C2/C3/C4/C5/C6
= $200/210/225/225/225/225$

[0262] <実施例III-2>

実施例III-1において、酸化チタンを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し、 1 ppm に変更した以外は、実施例III-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0263] <比較例III-1>

実施例III-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例III-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0264] <比較例III-2>

実施例III-1において、酸化チタンを金属換算含有量として樹脂組成物の質量に対し、 10 ppm に変更した以外は、実施例III-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0265] <比較例III-3>

実施例III-2において、ソルビン酸を用いなかった以外は、実施例III-

2と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0266] 得られた実施例III-1, III-2及び比較例III-1~III-3の樹脂組成物のペレットを用いて、下記の40%減少時の温度の測定を行った。その結果を下記表III-1に示す。

[0267] [40%減少時の温度]

得られた樹脂組成物のペレット5mgを用い、熱重量測定装置（Perki Elmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度20mL/分、昇温速度：10℃/分、温度範囲：30~550℃の条件にて、重量変化を測定し、40%減少時温度を比較した。40%減少時温度の高い方が樹脂組成物の熱安定性に優れることを意味する。

また、下記基準に基づき評価を行った。

A (good) : 393℃以上

B (average) : 390℃以上393℃未満

C (poor) : 390℃未満

[0268] [5%減少時の温度]

また、実施例III-1, III-2において得られた樹脂組成物のペレット5mgを用い、熱重量測定装置（Perki Elmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度20mL/分、昇温速度：10℃/分、温度範囲：30~550℃の条件にて、5%減少時の温度（℃）を測定した。5%減少時の温度（℃）の高い方が、樹脂組成物の熱安定性に優れることを意味する。

また、下記基準に基づき評価を行った。その結果を表III-2に示す。

AA (excellent) : 341℃以上

A (good) : 336℃以上341℃未満

B (average) : 336℃未満

[0269]

[表III-1]

	PVA 樹脂 の種類	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	ソルビン酸 (C) の 含有量 (ppm)	4 0 %減少時の温度	
				測定値 (℃)	評価
実施例 III- 1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	50	394	A
実施例 III- 2	エチレン変性 PVA 樹脂	1	50	395	A
比較例 III- 1	エチレン変性 PVA 樹脂	0	50	387	C
比較例 III- 2	エチレン変性 PVA 樹脂	10	50	389	C
比較例 III- 3	エチレン変性 PVA 樹脂	1	0	388	C

[0270] [表III-2]

	PVA 樹脂 の種類	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	ソルビン酸 (C) の 含有量 (ppm)	5%減少時の温度	
				測定値 (℃)	評価
実施例 III- 1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	50	351.91	AA
実施例 III- 2	エチレン変性 PVA 樹脂	1	50	337.72	A

[0271] 前記表III- 1 , III- 2 から、エチレン変性 P V A 樹脂に、ソルビン酸と特定量のチタン化合物とを含有する実施例III- 1 , III- 2 の樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例III- 1 の樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲より多く含有する比較例III- 2 の樹脂組成物、ソルビン酸を含有しない比較例III- 3 の樹脂組成物に比べ、熱安定性に優れるものであった。

なお、実施例III- 1 , III- 2 の樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱安定性に優れるものである。

[0272] <<第4の態様>>

実施例に先立ち下記の成分を用意した。

- ・エチレン変性PVA樹脂：エチレン構造単位の含有量4mol%、融点213℃、ケン化度98mol%のエチレン変性PVA樹脂のペレット
- ・未変性PVA樹脂：エチレン構造単位の含有量0mol%、融点227℃、ケン化度99mol%のPVA樹脂のペレット
- ・チタン化合物：平均粒径5μm以下のルチル型酸化チタン（IV）（富士フイルム和光純薬社製）
- ・酢酸（D）：酢酸（富士フイルム和光純薬社製）

[0273] ＜実施例IV-1＞

前記エチレン変性PVA樹脂のペレットに対し、前記酢酸を樹脂組成物の質量に対し500ppm、及び前記酸化チタンを金属換算含有量として樹脂組成物の質量に対し0.1ppmとなるようにドライブレンドし、混合物を得た。そして、前記混合物を、二穴ダイを備えた二軸押出機（20mmφ）に供給し、下記押出条件で押出、吐出されるストランドを空冷にて冷却、固化させた。つぎに、固化させたストランドをペレタイザーにより切断することで樹脂組成物のペレットを得た。

[0274] [押出条件]

押出機設定温度（℃）：C1/C2/C3/C4/C5/C6
=200/210/225/225/225/225

[0275] ＜実施例IV-2＞

実施例IV-1において、酸化チタン金属換算含有量として樹脂組成物の質量に対し、1ppmに変更した以外は、実施例IV-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0276] ＜比較例IV-1＞

実施例IV-1において、酸化チタンを用いなかった以外は、実施例IV-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0277] ＜比較例IV-2＞

実施例IV-1において、酸化チタンを金属換算含有量として樹脂組成物の

質量に対し、10ppmに変更した以外は、実施例IV-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0278] <比較例IV-3>

実施例IV-2において、酢酸を用いなかった以外は、実施例IV-2と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0279] <比較例IV-4>

実施例IV-1において、エチレン変性PVA樹脂に代えて未変性PVA樹脂を使用した以外は、実施例IV-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0280] 得られた実施例IV-1, IV-2及び比較例IV-1～IV-4の樹脂組成物のペレットを用いて、下記の5%減少時の温度の測定を行った。その結果を下記表IV-1に示す。

[0281] [5%減少時の温度]

得られた樹脂組成物のペレット5mgを用い、熱重量測定装置（Perki Elmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度20mL/分、昇温速度：10℃/分、温度範囲：30～550℃の条件にて、5%減少時温度（℃）を測定した。5%減少時温度（℃）が高い方が、熱安定性に優れることを意味する。

また、下記基準に基づき評価を行った。

A (good) : 345℃以上

B (average) : 340℃以上345℃未満

C (poor) : 335℃以上340℃未満

D (very poor) : 335℃未満

[0282] [550℃時の残量]

また、実施例IV-1, IV-2で得られた樹脂組成物のペレット5mgを用い、熱重量測定装置（Perki Elmer社製、Pyris 1 TGA）により、窒素雰囲気下、気流速度20mL/分、昇温速度：10℃/分、温度範囲：30～550℃の条件にて、550℃時の残量（%）を測定し

た。550℃時の残量（％）の高い方が、樹脂組成物の熱安定性に優れることを意味する。

また、下記基準に基づき評価を行った。その評価を表IV-2に示す。

AA (excellent) : 4.0%以上

A (good) : 2.0%以上4.0%未満

B (average) : 2.0%未満

[0283] [表IV-1]

	PVA 樹脂 の種類	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	酢酸 (D) の 含有量 (ppm)	5%減少時の温度	
				測定値 (℃)	評価
実施例 IV-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	500	345	A
実施例 IV-2	エチレン変性 PVA 樹脂	1	500	345	A
比較例 IV-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0	500	342	B
比較例 IV-2	エチレン変性 PVA 樹脂	10	500	344	B
比較例 IV-3	エチレン変性 PVA 樹脂	1	0	342	B
比較例 IV-4	未変性 PVA 樹脂	0.1	500	283	D

[0284] [表IV-2]

	PVA 樹脂 の種類	チタン化合物の 金属換算含有量 (ppm)	酢酸 (D) の 含有量 (ppm)	550℃時の残量	
				測定値 (%)	評価
実施例 IV-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	500	6.7	AA
実施例 IV-2	エチレン変性 PVA 樹脂	1	500	2.2	A

[0285] 前記表IV－1，IV－2から、酢酸と特定量のチタン化合物とを含有する実施例IV－1，IV－2の樹脂組成物は、チタン化合物を含有しない比較例IV－1の樹脂組成物、チタン化合物を特定の範囲より多く含有する比較例IV－2の樹脂組成物、酢酸を含有しない比較例IV－3の樹脂組成物、未変性PVA樹脂を用いた比較例IV－4の樹脂組成物に比べ、熱安定性に優れるものであった。

なお、実施例IV－1，IV－2の樹脂組成物からなる層を備える多層構造体も、熱安定性に優れるものである。

[0286] 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。

産業上の利用可能性

[0287] 本樹脂組成物は、熔融成形時の熱分解温度が向上し、熱安定性に優れることから、各種食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品等の各種包装材料や、農薬、洗剤、土木用添加剤、殺菌剤、染料、顔料などを包装する成形体の材料として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアルコール樹脂、チタン化合物、及び化合物（X）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樹脂がエチレン構造単位を1～19mol%含有するエチレン変性ポリビニルアルコール樹脂であり、
- 前記化合物（X）が、アルカリ土類金属化合物（A）、アルカリ金属化合物（B）、ソルビン酸（C）、及び酢酸（D）からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、
- 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmである、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記化合物（X）がアルカリ土類金属化合物（A）である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記アルカリ土類金属化合物（A）の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～1ppmである、請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記アルカリ土類金属化合物（A）がマグネシウム化合物である、請求項2又は3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記化合物（X）がアルカリ金属化合物（B）である、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記アルカリ金属化合物（B）の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001～5000ppmである、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記アルカリ金属化合物（B）がナトリウム化合物である、請求項5又は6に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記化合物（X）がソルビン酸（C）である、請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記ソルビン酸（C）の含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.005～100ppmである、請求項8に記載の樹脂組成物。

- [請求項10] 前記化合物（X）が酢酸（D）である、請求項1～9のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 前記酢酸（D）の含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、10～10000ppmである、請求項10に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 前記チタン化合物の金属換算含有量が、前記樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上1ppm未満である、請求項1～11のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、成形材料。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む層を有する、多層構造体。
- [請求項15] 請求項14に記載の多層構造体を含む、成形体。
- [請求項16] 請求項14に記載の多層構造体を含む、食品包装体。
- [請求項17] 請求項1～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を製造する方法であって、
前記ポリビニルアルコール樹脂と前記チタン化合物とを含有する樹脂組成物原料を溶融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。
- [請求項18] 請求項14に記載の多層構造体を製造する方法であって、
前記樹脂組成物を含む層を溶融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。