

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、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ともに、エチレン単位を2～19モル%含有する、エチレン変性PVA樹脂組成物が提案されている。

[0005] また、特許文献2では、PVA樹脂を溶融成形させるために、PVA樹脂1g当たり、0.01～3mmol（586ppm以上）の金属塩を含有する樹脂組成物が提案されている。

[0006] また、特許文献3では、遷移金属を所定量含有するPVA繊維について開示されており、PVAポリマーとしてエチレン変性していてもよいという記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-309607号公報

特許文献2：特公平6-47628号公報

特許文献3：特開2000-336574号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らの検討によれば、上記特許文献1に開示の技術は、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るため、熱劣化による着色の問題があった。

[0009] また、上記特許文献2、3に開示の技術はいずれも、金属塩としてニッケル化合物のみを配合した樹脂組成物であり、少量のニッケル化合物の添加では熱安定性は改善せず、熱劣化による着色の問題があった。

[0010] 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、熱劣化による着色を抑制できる樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 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、樹脂組成物において、エチレン変性PVA樹脂に微量のニッケル化合物と特定の化合物(X)とを含有することにより、熱安定性に優れ、熱劣化による着色を抑制できる樹脂組成物が得られることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] PVA樹脂、ニッケル化合物、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の含有量を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、並びにアルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩から選ばれる少なくとも一種であり、

前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2 ppmである、樹脂組成物。

〔2〕 前記化合物（X）として、アルカリ土類金属化合物を含む、〔1〕記載の樹脂組成物。

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

〔4〕 前記アルカリ土類金属化合物として、マグネシウム化合物を含む、〔2〕又は〔3〕に記載の樹脂組成物。

〔5〕 前記ニッケル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の金属換算含有量の質量比が0.000005～10000である、〔2〕～〔4〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔6〕 前記化合物（X）として、アルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩を含む、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔7〕 前記酢酸及び／又はその塩の含有量が、樹脂組成物の質量に対し、10～10000 ppmである、〔6〕記載の樹脂組成物。

〔8〕 前記ニッケル化合物の含有量に対する、前記酢酸及び／又はその塩の含有量の質量比が5～100000000である、〔6〕又は〔7〕に記載の樹脂組成物。

〔9〕 前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001 ppm以上0.5 ppm未満である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔10〕 前記PVA樹脂が非架橋である、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔11〕 〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

〔12〕 前記成形材料がペレット状である、〔11〕記載の成形材料。

〔13〕 〔1〕～〔10〕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。

[14] [13] 記載の多層構造体を含む、成形体。

[15] [13] 記載の多層構造体を含む、食品包装体。

[16] [1] ~ [10] 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樹脂と前記ニッケル化合物とを含有する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。

[17] [13] 記載の多層構造体を製造する方法であって、

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

[0013] 本発明の樹脂組成物は、熱安定性に優れ、熱劣化による着色を抑制できるものである。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、熱劣化による着色を抑制できるものである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0015] なお、本明細書において「x及び／又はy（x，yは任意の構成）」とは、x及びyの少なくとも一方を意味するものであって、xのみ、yのみ、x及びy、の3通りを意味するものである。

「X～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未滿」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未滿」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。

[0016] 本発明の一実施態様にかかる樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物」と称する）は、PVA樹脂を含み、かつ化合物（X）と特定微量のニッケル化合物とを含有し、前記化合物（X）が、アルカリ土類金属化合物、並びにアルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩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を含有する場合を「第1の態様」、アルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩を含有する場合を「第2の態様」として順に説明を行う。

[0017] <<第1の態様>>

第1の態様は、以下の<I-1>～<I-13>の態様を含む。

<I-1> PVA樹脂、ニッケル化合物、及びアルカリ土類金属化合物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、

前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、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の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001～1ppmである、<I-1>記載の樹脂組成物。

< 1-3 > 前記アルカリ土類金属化合物として、マグネシウム化合物を含む、< 1-1 >又は< 1-2 >に記載の樹脂組成物。

< 1-4 > 前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上0.5ppm未満である、< 1-1 >~< 1-3 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 1-5 > 前記ニッケル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の金属換算含有量の質量比が0.000005~10000である、< 1-1 >~< 1-4 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 1-6 > 前記PVA樹脂が非架橋である、< 1-1 >~< 1-5 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 1-7 > < 1-1 >~< 1-6 >のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

< 1-8 > 前記成形材料がペレット状である、< 1-7 >記載の成形材料。

< 1-9 > < 1-1 >~< 1-6 >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。

< 1-10 > < 1-9 >記載の多層構造体を含む、成形体。

< 1-11 > < 1-9 >記載の多層構造体を含む、食品包装体。

< 1-12 > < 1-1 >~< 1-6 >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樹脂と前記ニッケル化合物とを含有する樹脂組成物原料を熔融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。

< 1-13 > < 1-9 >記載の多層構造体を製造する方法であって、

樹脂組成物を含む層を熔融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。

[0018] 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>

本発明の一実施態様にかかる樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物（１）」と称する）は、PVA樹脂を含み、かつアルカリ土類金属化合物と特定微量のニッケル化合物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。

[0019] [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を、エチレンと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。

[0020] 前記PVA樹脂におけるエチレン構造単位の含有量は、1～19mol%であり、好ましくは2～15mol%、より好ましくは3～10mol%である。エチレン構造単位の含有量が上限値以下であることで、ガスバリア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下限値以上であると、高湿下のガスバリア性、溶融成形性に優れる傾向がある。

[0021] 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。

[0022] 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%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。

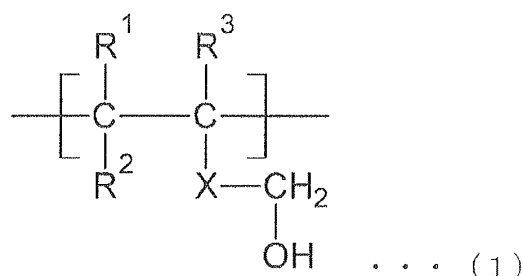
かかるPVA樹脂のケン化度は、JIS K6726に基づいて測定することができる。

[0023] 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。融点が上限値以下であると、熱劣化しにくい傾向がある。

[0024] 前記ビニルエステルモノマーとしては、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、及びバーサティック酸ビニル等が挙げられ、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、PVA樹脂はビニルエステルモノマーとエチレン、及び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。

[0025] 前記共重合可能な他のモノマー由来の構造単位としては、側鎖に一級水酸基を有するものが挙げられる。好ましいものとしては、下記一般式(1)の構造単位が挙げられる。

[化1]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表し、 X は単結合または結合鎖を示す)

[0026] $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ としては、水素原子又は有機基であれば、特に限定されない。上記有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基等の炭化水素基（これらの炭化水素基は水酸基、フッ素、塩素、及び臭素等を置換基として有してもよい）等が挙げられる。

[0027] ポリマー主鎖と一級水酸基構造とを結合する X は単結合又は結合鎖を示す。結合鎖としては、特に限定されないが、例えば、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素（これらの炭化水素は水酸基、フッ素、塩素、及び臭素等を置換基として有してもよい）、オキシアルキレン、オキシアルケニレン、オキシアルキニレン、オキシフェニレン、オキシナフチレン等のエーテル結合でポリマー主鎖と結合する炭化水素（これらの炭化水素は水酸基、フッ素、塩素、及び臭素等を置換基として有してもよい）の他、 ---CO--- 、 $\text{---CO(CH}_2)_m\text{CO---}$ 、 $\text{---CO(CH}_2)_m\text{COR}^4\text{---}$ 、 $\text{---NR}^5\text{---}$ 、 $\text{---CONR}^5\text{---}$ 等が挙げられる（ R^4 、 R^5 は独立して任意の置換基であり、水素原子又はアルキル基が好ましく、 m は自然数を示す）。

[0028] 前記側鎖に一級水酸基を有するPVA樹脂を得るためには、例えば、
 (I) 側鎖に一級水酸基を有するモノマー及び／又は側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマーを、エチレン及びビニルエステルモノマーと共重合させた後に、ケン化等により脱保護する方法、
 (II) 先にエチレンとビニルエステルモノマーとの共重合体をケン化してP

V A樹脂を得たのち、上記P V A樹脂を後変性して側鎖に一級水酸基を生じさせる方法、

等が挙げられる。なかでも上記（I）の方法が生産性の点から好ましい。

以下、本発明のP V A樹脂の製造方法について説明する。

まず、上記（I）の方法である場合、エチレン及びビニルエステルモノマーと、側鎖に一級水酸基を有するモノマー及び／又は上記水酸基をエステル等で保護したモノマーとを共重合させればよい。

[0029] 上記（I）の方法における、側鎖に一級水酸基を有するモノマーとしては、例えば、アリルアルコール、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、6-ヘプテン-1-オール、メタリルアルコール等のモノヒドロキシアルキル基含有モノマー；2-メチレン-1, 3-プロパンジオール、3, 4-ジオール-1-ブテン、4, 5-ジオール-1-ペンテン、4, 5-ジオール-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-ジオール-1-ヘキセン、グリセリンモノアリルエーテル等のジヒドロキシアルキル基含有モノマーが挙げられる。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。

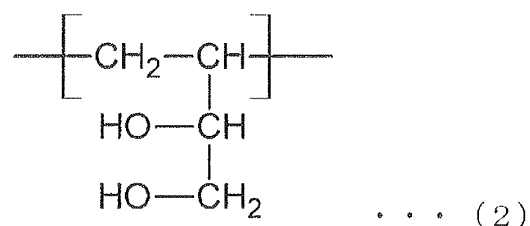
[0030] また、上記（I）の方法における、側鎖の一級水酸基をエステル等で保護したモノマー（以下、「水酸基をエステル等で保護したモノマー」と称することがある）としては、例えば、上記の側鎖一級水酸基を有するモノマーの酢酸エステル等が挙げられる。具体的には、例えば、酢酸アリル、酢酸3-ブテニル、酢酸4-ペンテニル、酢酸5-ヘキセニル、酢酸6-ヘプテニル、酢酸メタリル等のモノアセトキシアルキル基含有モノマー；2-メチレン-1, 3-プロパンジオールジアセテート、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテン、4, 5-ジアセトキシ-1-ペンテン、4, 5-ジアセトキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-ジアセトキシ-1-ヘキセン、3-アリルオキシ-1, 2-プロパンジオールジアセテート等のジアセトキシアルキル基含有モノマー等が挙げられる。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。

[0031] 上記（１）の方法においては、側鎖に一級水酸基を有するモノマーと水酸基をエステル等で保護したモノマーを併用してエチレン、ビニルエステルモノマーと共重合させることもできる。

[0032] なかでも、生産性の点から、水酸基をエステル等で保護したモノマーが好ましく、ジアセトキシアルキル基含有モノマーがより好ましく、３，４－ジアセトキシ－１－ブテン、２－メチレン－１，３－プロパンジオールジアセテートが更に好ましく、３，４－ジアセトキシ－１－ブテンが特に好ましい。

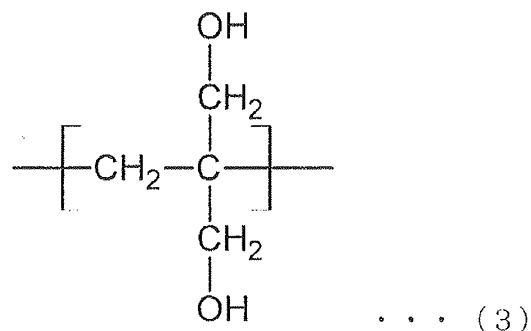
上記（１）の方法において共重合成分として、例えば、上記３，４－ジアセトキシ－１－ブテンを用いた場合、ケン化等により脱保護して得られるＰＶＡ樹脂は、下記一般式（２）で表される一級水酸基を側鎖に有することが好ましい。

[化2]



[0033] また、上記（１）の方法において共重合成分として、例えば、上記２－メチレン－１，３－プロパンジオールジアセテートを用いた場合、得られるＰＶＡ樹脂は、下記一般式（３）で表される一級水酸基を側鎖に有することが好ましい。

[化3]



[0034] また、前記（I）、（II）の方法においては、共重合成分として本発明の効果を阻害しない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合させてもよい。

かかるエチレン性不飽和単量体としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノ又はジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩；アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩類あるいはその4級塩等のアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩等のメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類；炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類；ビニルシラン類等が挙げられる。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。

[0035] 前記エチレンとビニルエステルモノマーとを、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等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。

[0036] 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挙げられる。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。

[0037] 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等の公知の開始剤が挙げられる。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。また、重合反応温度は0~150℃の範囲から選択される。

[0038] 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ケン化溶媒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、メタノール等の低級アルコール、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挙げられる。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。

[0039] ケン化触媒としては、例えば、水酸化カリウムや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。

[0040] 前記PVA樹脂は、架橋のPVA樹脂であっても、非架橋のPVA樹脂であってもよい。

架橋のPVA樹脂の場合、通常PVA樹脂中のOH基が反応点となり、その量が減少するが、非架橋の場合には、OH基が樹脂中に十分に存在することとなる。後述するように、樹脂中のOH基が熱安定性に寄与すると考えられるため、OH基がより多く存在する非架橋のPVA樹脂であることが好ましい。

PVA樹脂を架橋する場合には、例えば、酸や脱水触媒となる塩を用いて乾熱延伸工程で脱水架橋される方法やアクリル酸系ポリマー、有機系過酸化物やイソシアネート化合物、ウレタン化合物、エポキシ化合物、ジアルデヒド等で他のポリマーと連結し架橋させる方法が知られている。本実施形態における非架橋のPVA樹脂はこのような架橋反応を施していないものを使用することが好ましい。

[0041] [ニッケル化合物]

本実施形態に用いられる、ニッケル化合物としては、例えば無機ニッケル化合物、有機ニッケル化合物等が挙げられる。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。なかでも、無機ニッケル化合物が好ましい。

[0042] 前記無機ニッケル化合物としては、例えば、ニッケル酸化物、ニッケル水酸化物、ニッケルの無機塩等が挙げられる。

前記ニッケル酸化物としては、例えば、酸化ニッケル(II)、酸化ニッケル(III)、酸化ニッケル(IV)、二酸化ニッケル等が挙げられる。

前記ニッケル水酸化物としては、例えば、水酸化ニッケル(I)、水酸化ニッケル(II)等が挙げられる。

前記ニッケルの無機塩としては、例えば、塩化ニッケル(II)、リン酸ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル等が挙げられる。

なかでも、発明の効果が得られ易いという点で、ニッケル酸化物が好ましく、酸化ニッケル(II)がより好ましい。

[0043] 前記有機ニッケル化合物としては、例えば、酢酸ニッケル、酪酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル等のカルボン酸ニッケル等が挙げられる。

[0044] そして、前記ニッケル化合物の分子量は、樹脂組成物(1)における分散性と生産性の点から、通常50~10000、好ましくは60~1000、より好ましくは70~800である。

なお、経済性や分散性の点から、本実施形態に用いるニッケル化合物としては、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。

[0045] 前記ニッケル化合物の形態としては、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、取扱いが容易である点で、粉末状であることが好ましい。

[0046] 前記ニッケル化合物の金属換算含有量は、樹脂組成物（１）の質量に対し、 $0.0001 \sim 2 \text{ ppm}$ であり、好ましくは、 0.0001 ppm 以上 1 ppm 以下、より好ましくは 0.0001 ppm 以上 0.5 ppm 未満、更に好ましくは 0.001 ppm 以上 0.5 ppm 未満、特に好ましくは 0.01 ppm 以上 0.5 ppm 未満である。

なお、ニッケル化合物の金属換算含有量とは、すなわち、ニッケル元素の含有量である。

かかるニッケル化合物の金属換算含有量が上限値以下であると、樹脂組成物（１）の熱分解が起こりにくく、着色しにくい傾向があり、一方、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る。

[0047] そして、本実施形態の樹脂組成物（１）における、前記ニッケル化合物の金属換算含有量は、例えば、前記樹脂組成物（１）を加熱灰化して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により求めることができる。

[0048] [アルカリ土類金属化合物]

前記アルカリ土類金属化合物としては、例えば、アルカリ土類金属の塩、酸化物、水酸化物、及びその水和物等が挙げられる。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、アルカリ土類金属塩が特に好ましい。

[0049] 前記アルカリ土類金属塩としては、例えば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挙げられる。

[0050] 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、塩化物塩等が挙げられる。

- [0051] 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挙げられ、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挙げられる。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。
- [0052] 前記アルカリ土類金属化合物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、ラジウムが挙げられる。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。
- [0053] なかでも、前記アルカリ土類金属化合物としては、塩化マグネシウムが好ましく、塩化マグネシウムの水和物がより好ましい。また、アルカリ土類金属化合物は、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。
- [0054] また、前記アルカリ土類金属化合物の形態としては、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。
- [0055] また、前記アルカリ土類金属化合物は、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ときの含有量は、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。
- [0056] 前記アルカリ土類金属化合物の金属換算含有量は、樹脂組成物（1）の質量に対し、0.0001～1ppmであることが好ましく、より好ましくは0.001～0.8ppm、更に好ましくは0.01～0.5ppmである。

。

なお、アルカリ土類金属化合物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（１）の成形性に優れる傾向がある。

[0057] なお、前記アルカリ土類金属化合物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。

[0058] 前記ニッケル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の金属換算含有量の質量比は、好ましくは０．００００５～１００００であり、より好ましくは０．０００５～５０００であり、更に好ましくは０．０５～１０００である。また、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、成形物の着色を抑制できる傾向がある。

[0059] 本実施形態に用いられるアルカリ土類金属化合物と前記ニッケル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、特定量のニッケル化合物とアルカリ土類金属化合物とを併用することで、相互作用物（錯体等）が生成し、この相互作用物がＰＶＡ樹脂中の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し熱安定性が向上されると推測される。

[0060] 〔その他の熱可塑性樹脂〕

本樹脂組成物（１）には、エチレン変性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

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挙げられる。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。

[0061] [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、一般にエチレン変性PVA樹脂に配合する配合剤（但しニッケル化合物及びアルカリ土類金属化合物を除く）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、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ニッケル以外の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ニッケル以外の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。

[0062] [樹脂組成物（1）の製造方法]

本樹脂組成物（1）は、前記エチレン変性PVA樹脂、ニッケル化合物、

及びアルカリ土類金属化合物を、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、前記エチレン変性PVA樹脂とニッケル化合物とを含有する樹脂組成物(1)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。

[0063] 前記ドライブレンド法としては、例えば(i)ペレット状のエチレン変性PVA樹脂と、アルカリ土類金属化合物及びニッケル化合物を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等が挙げられる。

[0064] 前記溶融混合法としては、例えば(ii)ペレット状のエチレン変性PVA樹脂と、アルカリ土類金属化合物及びニッケル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)溶融状態のエチレン変性PVA樹脂にアルカリ土類金属化合物及びニッケル化合物を添加して溶融混練する方法等が挙げられる。

[0065] 前記溶液混合法としては、例えば(iv)市販のエチレン変性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及びニッケル化合物を配合し、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)エチレン変性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エチレン変性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及びニッケル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挙げられる。

[0066] 前記含浸法としては、例えば(vi)ペレット状のエチレン変性PVA樹脂を、アルカリ土類金属化合物及びニッケル化合物を含有する水溶液と接触させ、エチレン変性PVA樹脂中にアルカリ土類金属化合物及びニッケル化合物を含有させた後、乾燥する方法等が挙げられる。

[0067] 前記ニッケル化合物を含有する水溶液としては、ニッケル化合物の水溶液や、ニッケル化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでニッケルイオン

を溶出させたものを用いることができる。

[0068] なお、前記含浸法においてアルカリ土類金属化合物、ニッケル化合物の含有量（金属換算）は、エチレン変性PVA樹脂を浸漬する水溶液中のアルカリ土類金属化合物、ニッケル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。

[0069] 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。

[0070] 前述のとおり、本実施形態においては、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。

[0071] 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、ペレット状であることが本発明の効果をより得やすいために好ましい。

ペレットは、本樹脂組成物(1)を含むものであり、樹脂組成物(1)のみからなることが好ましい。そのペレットの形状としては、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。

[0072] 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。

[0073] 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。

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

[0074] また、本樹脂組成物(1)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挙げられる。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、下限値は通常0質量

%である。

[0075] このようにして得られる本樹脂組成物（１）の、ビジュアルアナライザー I R I S V A 4 0 0 (Alpha mos 社製) を用いて測定した、色番号「1621」(R:104、G:88、B:88)に対する、色番号「1637」(R:104、G:104、B:88)、「1638」(R:104、G:104、B:104)、及び「1639」(R:104、G:104、B:120)との和が占める割合（「1637」+「1638」+「1639」）／（「1621」）は、通常0.8以上であり、好ましくは0.85以上、より好ましくは0.9以上である。

前記割合が、高ければ高い程、熱安定性に優れ、熱劣化による着色が抑制される傾向がある。

前記割合の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。

[0076] また、本樹脂組成物（１）の、イエローインデックス（YI値）は、通常50以下であり、好ましくは45以下、より好ましくは40以下である。

前記YI値が、小さければ小さい程、熱安定性に優れ、熱劣化による着色が抑制される傾向がある。

なお、YI値は、分光色差計（日本電色工業社製）にて測定することができる。

[0077] このようにして得られる本樹脂組成物（１）は、ペレット状、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、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本実施形態においては、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（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。

[0078] 前記成形物としては、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）からなる層を少なくとも一層有す

る多層構造体等が挙げられる。

[0079] <多層構造体>

本発明の一実施形態にかかる多層構造体（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り、本樹脂組成物（１）のみからなる層を備えることが好ましい。本樹脂組成物（１）を含む層（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。

[0080] 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／又は側鎖を有する重合体）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挙げられる。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。

[0081] 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。

[0082] 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。上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。

[0083] 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挙げることができる。上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挙げられる。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。

[0084] 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。

[0085] 上記基材樹脂、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。

[0086] 本樹脂組成物層（1）と上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）（層）と基材樹脂（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挙げられる。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）を含む層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。

[0087] 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の場合は、延伸性が良好となる傾向があり、上限値以下の場合は、安定した延伸状態を維持することができる傾向がある。

[0088] 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。

[0089] 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、上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。

[0090] 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10～5000μm、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(1)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。

[0091] 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。

[0092] 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挙げられる。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）等が挙げられる。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。

[0093] 本樹脂組成物（１）から成形された単層フィルムや、本多層構造体（１）からなる袋及びカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、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、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

[0094] <<第2の態様>>

第2の態様は、以下の<II-1>～<II-12>の態様を含む。

<II-1> PVA樹脂、ニッケル化合物、並びにアルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩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、

前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001～2ppmである、樹脂組成物。

<II-2> 前記酢酸及び／又はその塩の含有量が、樹脂組成物の質量に対し、10～10000ppmである、<II-1>記載の樹脂組成物。

<II-3> 前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上0.5ppm未満である、<II-1>又は<II-2>に記載の樹脂組成物。

<II-4> 前記ニッケル化合物の含有量に対する、前記酢酸及び／又はその塩の含有量の質量比が5～100000000である、<II-1>～<II-3>のいずれかに記載の樹脂組成物。

<II-5> 前記PVA樹脂が非架橋である、<II-1>～<II-4>のいずれかに記載の樹脂組成物。

<II-6> <II-1>～<II-5>のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、成形材料。

<II-7> 前記成形材料がペレット状である、<II-6>記載の成形材料。

<II-8> <II-1>～<II-5>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-9> <II-8>記載の多層構造体を含む、成形体。

<II-10> <II-8>記載の多層構造体を含む、食品包装体。

<II-11> <II-1>～<II-5>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樹脂と前記ニッケル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-12> <II-8>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。

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>

本発明の一実施態様にかかる樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物（2）」と称する）は、PVA樹脂を含み、かつ、アルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩と特定微量のニッケル化合物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。

[0095] [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を、エチレンと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。

[0096] [ニッケル化合物]

本実施形態に用いられる、ニッケル化合物としては、前記の第1の態様で説明した[ニッケル化合物]と同様のものを用いることができる。例えば無機ニッケル化合物、有機ニッケル化合物等が挙げられる。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。なかでも、無機ニッケル化合物が好ましい。

[0097] 前記ニッケル化合物の金属換算含有量は、樹脂組成物（２）の質量に対し、 $0.0001 \sim 2 \text{ ppm}$ であり、好ましくは 0.0001 ppm 以上 1 ppm 以下、より好ましくは 0.0001 ppm 以上 0.5 ppm 未満、更に好ましくは 0.001 ppm 以上 0.5 ppm 未満、特に好ましくは 0.001 ppm 以上 0.5 ppm 未満である。

なお、ニッケル化合物の金属換算含有量とは、すなわち、ニッケル元素の含有量である。

かかるニッケル化合物の金属換算含有量が上限値以下である場合には、樹脂組成物（２）の熱分解が起こりにくく、着色しにくい傾向があり、下限値以上である場合には、熱劣化を抑制する効果に優れる傾向がある。

[0098] そして、本実施形態の樹脂組成物（２）における、前記ニッケル化合物の金属換算含有量は、例えば、前記樹脂組成物（２）を加熱灰化して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により求めることができる。

[0099] 〔酢酸及び／又はその塩〕

本実施形態に用いられる、酢酸及び／又はその塩としては、前記の第１の態様で説明した〔アルカリ土類金属化合物〕以外のものであり、具体的には、酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マンガン、酢酸銅、酢酸コバルト、酢酸亜鉛等を挙げることができ、これらは単独でもしくは２種類以上併せて用いることができる。なかでも、酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが好ましく、酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムがより好ましく、酢酸、酢酸ナトリウムが更に好ましく、酢酸が特に好ましい。

[0100] 前記酢酸及び／又はその塩の含有量は、樹脂組成物（２）の質量に対し、通常 $10 \sim 10000 \text{ ppm}$ であり、好ましくは $100 \sim 999 \text{ ppm}$ 、より好ましくは $200 \sim 700 \text{ ppm}$ 、更に好ましくは $300 \sim 600 \text{ ppm}$ である。かかる含有量が、上限値以下である場合には、熱安定性に優れる傾向があり、下限値以上である場合には、樹脂組成物（２）の成形性に優れる傾向がある。

[0101] 前記酢酸及び／又はその塩の含有量は、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。

[0102] 前記ニッケル化合物の含有量に対する、前記酢酸及び／又はその塩の含有量の質量比は、通常5～100000000であり、好ましくは10～10000000であることが好ましく、より好ましくは100～10000である。前記質量比が上限値以下である場合には、熱安定性に優れる傾向があり、下限値以上である場合には、樹脂組成物（2）の成形性に優れる傾向がある。

[0103] 前記ニッケル化合物と酢酸及び／又はその塩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、特定量のニッケル化合物と前記酢酸及び／又はその塩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。

[0104] [その他の熱可塑性樹脂]

本樹脂組成物（2）には、エチレン変性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、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挙げられる。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。

[0105] [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、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、一般にエチレン変性ＰＶＡ樹脂に配合する配合剤（但しニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を除く）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ニッケル以外の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ニッケル以外の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。

[0106] 〔樹脂組成物（２）の製造方法〕

本樹脂組成物（２）は、前記エチレン変性ＰＶＡ樹脂、ニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を、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、前記エチレン変性ＰＶＡ樹脂とニッケル化合物とを含有する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。

[0107] 前記ドライブレンド法としては、例えば（ｉ）ペレット状のエチレン変性

PVA樹脂と、ニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を、タンブラー等を用いてドライブレンドする方法等が挙げられる。

[0108] 前記溶融混合法としては、例えば (ii) ペレット状のエチレン変性PVA樹脂と、ニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩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) 溶融状態のエチレン変性PVA樹脂にニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を添加して溶融混練する方法等が挙げられる。

[0109] 前記溶液混合法としては、例えば (iv) 市販のエチレン変性PVA樹脂を用いて溶液を調製し、ここにニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を配合し、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エチレン変性PVA樹脂の均一溶液（水／アルコール溶液等）にニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を含有させた後、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挙げられる。

[0110] 前記含浸法としては、例えば (vi) ペレット状のエチレン変性PVA樹脂を、ニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を含有する水溶液と接触させ、エチレン変性PVA樹脂中にニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩を含有させた後、乾燥する方法等が挙げられる。

[0111] 前記ニッケル化合物を含有する水溶液としては、ニッケル化合物の水溶液や、ニッケル化合物を、各種薬剤を含む水に浸漬することでニッケルイオンを溶出させたものを用いることができる。

[0112] なお、前記含浸法において酢酸及び／又はその塩、ニッケル化合物の含有量（金属換算）は、エチレン変性PVA樹脂を浸漬する水溶液中のニッケル化合物、並びに酢酸及び／又はその塩の濃度や浸漬温度、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。

[0113] 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。

[0114] 前述のとおり、本実施形態においては、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（２）が得られる点で、熔融混合法が好ましく、特に（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。

[0115] 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、ペレット状であることが本発明の効果をより得やすいために好ましい。

ペレットは、本樹脂組成物（２）を含むものであり、樹脂組成物（２）のみからなるペレットであることが好ましい。そのペレットの形状としては、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、より好ましくは２．５～５．５mmであり、長径は通常１．５～３０mm、好ましくは３～２０mm、より好ましくは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。

[0116] 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。

[0117] 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°C 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。

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

[0118] 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５００～１００００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挙げられる。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。

[0119] このようにして得られる本樹脂組成物（２）の、ビジュアルアナライザー I R I S VA400（Alpha mos社製）を用いて測定した、色番号「１６０４」（ $R:104$ 、 $G:72$ 、 $B:72$ ）と「１６０５」（ $R:104$ 、 $G:72$ 、 $B:88$ ）との和に対する、色番号「２１８３」（ $R:136$ 、 $G:136$ 、 $B:120$ ）、「２１８４」（ $R:136$ 、 $G:13$

6、B：136）、及び「2185」（R：136、G：136、B：152）との和が占める割合（「2183」＋「2184」＋「2185」）／（「1604」＋「1605」）は、通常5.8以上であり、好ましくは6以上、より好ましくは6.2以上である。

前記割合が、高ければ高い程、熱安定性に優れ、熱劣化による着色が抑制される傾向がある。

前記割合の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。

[0120] また、本樹脂組成物（2）の、イエローインデックス（YI値）は、通常50以下であり、好ましくは45以下、より好ましくは40以下である。

前記YI値が、小さければ小さい程、熱安定性に優れ、熱劣化による着色が抑制される傾向がある。

なお、YI値は、分光色差計（日本電色工業社製）にて測定することができる。

[0121] このようにして得られる本樹脂組成物（2）は、ペレット状、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、各種の成形物の成形材料として提供される。特に本実施形態においては、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（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。

[0122] 前記成形物としては、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）からなる層を少なくとも一層有する多層構造体等が挙げられる。

[0123] <多層構造体>

本発明の一実施形態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り、本樹脂組成物（2）のみからなる層を備えることが好ましい。本樹脂組成物（2）を

含む層（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。

[0124] 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／又は側鎖を有する重合体）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挙げられる。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。

[0125] 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。

[0126] 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(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。上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。

[0127] 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挙げることができる。上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挙げられる。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。

。

[0128] 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。

。

[0129] 上記基材樹脂、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。

[0130] 本樹脂組成物層（２）と上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）（層）と基材樹脂（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挙げられる。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）を含む層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。

[0131] 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場合には、延伸性が良好となる傾向があり、上限値以下である場合には、安定した延伸状態を維持することができる傾向がある。

[0132] 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 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 165^{\circ}\text{C}$ で通常 $2\sim 600$ 秒間程度熱処理を行う。

[0133] 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、上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。

[0134] 本多層構造体（２）（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（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ないが、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 $10\sim 2000\mu\text{m}$ 、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。

[0135] 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１０／９０～９９／１、好ましくは２０／８０～９５／５、より好ましくは５０／５０～９０／１０である。

[0136] 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挙げられる。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）等が挙げられる。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。

[0137] 本樹脂組成物（２）から成形された単層フィルムや、本多層構造体（２）からなる袋及びカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や蓋材は、一般的な食品の他、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、医薬品等の各種の包装材料容器として有用である。

実施例

[0138] 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。

[0139] <<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7.4mol%、融点213℃、ケン化度98mol%のPVA樹脂（非架橋）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226℃、ケン化度99mol%のPVA樹脂（非架橋）のペレット
- ・アルカリ土類金属化合物：塩化マグネシウム六水和物（富士フイルム和光純薬社製）
- ・ニッケル化合物：酸化ニッケル（II）（富士フイルム和光純薬社製）

[0140] <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六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0.1ppm、及び前記酸化ニッケルを金属換算含有量として、樹脂組成物の質量に対し0.001ppm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。次に、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。

[0141] [押出条件]

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

[0142] <実施例I-2>

実施例I-1において、酸化ニッケルを金属換算含有量として樹脂組成物の質量に対し、0.1ppm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。

[0143] <実施例I-3>

実施例I-1において、酸化ニッケルを金属換算含有量として樹脂組成物の質量に対し、1.0ppm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。

[0144] <比較例 I-1>

実施例 I-1 において、酸化ニッケル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。

[0145] <比較例 I-2>

実施例 I-1 において、酸化ニッケル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 I-1 と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0146] <比較例 I-3>

実施例 I-1 において、酸化ニッケル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、塩化マグネシウム六水和物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。

[0147] <比較例 I-4>

実施例 I-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、酸化ニッケル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 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。

[0148] 得られた実施例 I-1 ~ I-3 及び比較例 I-1 ~ I-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。結果を下記表 I-1 に示す。

[0149] [熱劣化による着色評価]

実施例 I-1 ~ I-3 及び比較例 I-1 ~ I-4 で得られた樹脂組成物のペレットをサンプルとし、ビジュアルアナライザー I R I S V A 4 0 0 (Alpha mos 社製)を用いて、色番号「1621」(R:104、G:88、B:88)に対する、色番号「1637」(R:104、G:104、B:88)、「1638」(R:104、G:104、B:104)、及び「1639」(R:104、G:104、B:120)との和が占める割合(「1637」+「1638」+「1639」)/(「1621」)を評価した。

色番号「１６２１」は濃い黄色味を有する色であり、色番号「１６３７」、「１６３８」及び「１６３９」は薄い黄色味を有する色であり、この割合が大きいほど、熱安定性に優れ、サンプルの着色が抑制されていることを意味する。

[0150]〔ＹＩ値〕

得られた実施例１－１～１－３及び比較例１－４の樹脂組成物のペレットを、内径３２ｍｍ、高さ３０ｍｍの円筒に粉碎物を充填し擦りきった状態でイエローインデックス（ＹＩ値）を、分光色差計（日本電色工業社製）にて測定した。

この値が大きいほど、樹脂組成物が加熱後に黄色く着色していることを意味し、熱安定性が劣ることを意味する。

[0151]

[表I-1]

	PVA樹脂の種類	ニッケル化合物の 金属換算含有量 (p p m)	アルカリ土類金属化合物の 金属換算含有量 (p p m)	熱安定性評価	
				熱劣化による 着色評価	Y I 値
実施例 I - 1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.001	0.1	0.86	34
実施例 I - 2	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	0.1	0.98	32
実施例 I - 3	エチレン変性 PVA 樹脂	1.0	0.1	0.95	33
比較例 I - 1	エチレン変性 PVA 樹脂	0	0.1	0.36	—
比較例 I - 2	エチレン変性 PVA 樹脂	10	0.1	0.27	—
比較例 I - 3	エチレン変性 PVA 樹脂	1.0	0	0.68	—
比較例 I - 4	未変性 PVA 樹脂	0.1	0.1	0.1	92

※「—」は、測定してないことを示す。

[0152] 前記表 I - 1 から、エチレン変性 PVA 樹脂に、アルカリ土類金属化合物と特定量のニッケル化合物とを含有する実施例 I - 1 ~ I - 3 の樹脂組成物は、ニッケル化合物を含有しない比較例 I - 1 の樹脂組成物、ニッケル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、熱劣化による着色が抑制されているものであった。

なお、実施例Ⅰ－１～Ⅰ－３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、熱安定性に優れ、熱劣化による着色が抑制されるものである。

[0153] <<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 7.4 mol %、融点 213℃、ケン化度 98 mol % の ＰＶＡ樹脂（非架橋）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 226℃、ケン化度 99 mol % の ＰＶＡ樹脂（非架橋）のペレット
- ・酢酸及び／又はその塩：酢酸（富士フイルム和光純薬社製）
- ・ニッケル化合物：酸化ニッケル（Ⅱ）（富士フイルム和光純薬社製）

[0154] <実施例Ⅱ－１>

前記エチレン変性ＰＶＡ樹脂のペレットに対し、前記酢酸を樹脂組成物の質量に対し、500 ppm、及び前記酸化ニッケルを金属換算含有量としてＰＶＡ樹脂の質量に対し、0.001 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。次に、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。

[0155] [押出条件]

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

[0156] <実施例Ⅱ－２>

実施例Ⅱ－１において、酸化ニッケル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。

[0157] <実施例II-3>

実施例II-1において、酸化ニッケル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II-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0158] <比較例II-1>

実施例II-1において、酸化ニッケルを用いなかった以外は、実施例II-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0159] <比較例II-2>

実施例II-1において、酸化ニッケル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II-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0160] <比較例II-3>

実施例II-1において、酸化ニッケル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、酢酸を用いなかった以外は、実施例II-1と同様にして樹脂組成物のペレットを得た。

[0161] <比較例II-4>

実施例II-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、酸化ニッケル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。

[0162] 得られた実施例II-1～II-3及び比較例II-1～II-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。その結果を下記表1に示す。

[0163] [熱劣化による着色評価]

実施例II-1～II-3及び比較例II-1～II-4で得られた樹脂組成物のペレットをサンプルとし、ビジュアルアナライザーIRIS VA400 (Alpha mos社製)を用いて、色番号「1604」(R:104、G

： 72、B：72）と「1605」（R：104、G：72、B：88）との和に対する、色番号「2183」（R：136、G：136、B：120）、「2184」（R：136、G：136、B：136）、及び「2185」（R：136、G：136、B：152）との和が占める割合（「2183」＋「2184」＋「2185」）／（「1604」＋「1605」）を評価した。その結果を下記表1に示す。

色番号「1604」と「1605」は濃い黄色味を有する色であり、色番号「2183」、「2184」及び「2185」は薄い黄色味を有する色であり、この割合が大きいほど熱安定性に優れ、サンプルの着色が抑制されていることを意味する。

[0164] 得られた実施例II-1～II-3及び比較例II-4の樹脂組成物のペレットを、内径32mm、高さ30mmの円筒に粉碎物を充填し擦りきった状態でイエローインデックス（YI値）を、分光色差計（日本電色工業社製）にて測定した。

この値が大きいほど、樹脂組成物が加熱後に黄色く着色していることを意味し、熱安定性が劣ることを意味する。

[0165]

[表II-1]

	PVA樹脂の種類	ニッケル化合物の 金属換算含有量 (p p m)	酢酸及び／又はその塩の 含有量 (p p m)	熱安定性評価	
				熱劣化による 着色評価	Y I 値
実施例 II-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0.001	500	13.0	33
実施例 II-2	エチレン変性 PVA 樹脂	0.1	500	8.8	29
実施例 II-3	エチレン変性 PVA 樹脂	1.0	500	6.5	31
比較例 II-1	エチレン変性 PVA 樹脂	0	500	3.6	—
比較例 II-2	エチレン変性 PVA 樹脂	10	500	4.1	—
比較例 II-3	エチレン変性 PVA 樹脂	1.0	0	5.6	—
比較例 II-4	未変性 PVA 樹脂	0.1	500	0.01	92

※「—」は、測定してないことを示す。

[0166] 前記表 1 から、エチレン変性 PVA 樹脂に、酢酸及び／又はその塩と特定量のニッケル化合物とを含有する実施例 II-1 ～ II-3 の樹脂組成物は、ニッケル化合物を含有しない比較例 II-1 の樹脂組成物、ニッケル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、酢酸及び／又はその

塩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、熱劣化による着色が抑制されているものであった。

なお、実施例II－１～II－３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、熱安定性に優れ、熱劣化による着色が抑制されるものである。

[0167] 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。当業者に明らかなさまざまな変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

[0168] 本樹脂組成物は、熱安定性に優れ、熱劣化による着色を抑制できるものであることから、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、医療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、顔料などの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、ニッケル化合物、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の含有量を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、並びにアルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩から選ばれる少なくとも一種であり、
- 前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、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）として、アルカリ土類金属化合物を含む、請求項1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の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001～1ppmである、請求項2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として、マグネシウム化合物を含む、請求項2又は3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ニッケル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の金属換算含有量の質量比が0.000005～10000である、請求項2～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記化合物（X）として、アルカリ土類金属化合物以外の酢酸及び／又はその塩を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記酢酸及び／又はその塩の含有量が、樹脂組成物の質量に対し、10～10000ppmである、請求項6記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記ニッケル化合物の含有量に対する、前記酢酸及び／又はその塩の含有量の質量比が5～100000000である、請求項6又は7

に記載の樹脂組成物。

- [請求項9] 前記ニッケル化合物の金属換算含有量が、樹脂組成物の質量に対し、0.0001ppm以上0.5ppm未満である、請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記ポリビニルアルコール樹脂が非架橋である、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] 請求項1～10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12] 前記成形材料がペレット状である、請求項11記載の成形材料。
- [請求項13] 請求項1～10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14] 請求項13記載の多層構造体を含む、成形体。
- [請求項15] 請求項13記載の多層構造体を含む、食品包装体。
- [請求項16] 請求項1～10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ニッケル化合物とを含有する組成物原料を熔融混合する工程を備える、樹脂組成物の製造方法。
- [請求項17] 請求項13記載の多層構造体を製造する方法であって、
樹脂組成物を含む層を熔融成形する工程を備える、多層構造体の製造方法。