

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-183240

(P2016-183240A)

(43) 公開日 平成28年10月20日 (2016. 10. 20)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| CO8L 77/00 (2006.01) | CO8L 77/00 | 4F071 |
| CO8L 29/04 (2006.01) | CO8L 29/04 D | 4J002 |
| CO8J 5/18 (2006.01) | CO8J 5/18 CFG | |
| | CO8J 5/18 CEX | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-63843 (P2015-63843)
 (22) 出願日 平成27年3月26日 (2015. 3. 26)

(71) 出願人 000004101
 日本合成化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区小松原町2番4号
 (72) 発明者 木田 要
 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本
 合成化学工業株式会社内
 Fターム(参考) 4F071 AA29 AA51X AA54X AA75 AA78
 AA84 AF08Y BA01 BB09 BC01
 4J002 BE022 CL071 GB00 GC00

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその樹脂組成物から形成されるフィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】水蒸気透過性や肌触り感に優れたフィルムを製造する樹脂組成物の提供。

【解決手段】ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含有する熱可塑性エラストマー(A)と、側鎖に一級水酸基を有するポリビニルアルコール系樹脂(B)を含有してなる樹脂組成物であって、好ましくはポリビニルアルコール系樹脂(B)中、側鎖に一級水酸基を有する構造単位の含有量は0.1~20モル%であり、ケン化度が70~100モル%であり、熱可塑性エラストマー(A)の融点は、100~250であり、熱可塑性エラストマー(A)とポリビニルアルコール系樹脂(B)との含有割合(A/B)が、重量比で98/2~50/50である、樹脂組成物。フィルムとしての水蒸気透過率が80~150kg/m²・24hr・30µmである樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含有する熱可塑性エラストマー（A）と、側鎖に一級水酸基を有するポリビニルアルコール系樹脂（B）を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリビニルアルコール系樹脂（B）中、側鎖に一級水酸基を有する構造単位の含有量が 0.1～20 モル%であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリビニルアルコール系樹脂（B）のケン化度が 70～100 モル%であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

10

【請求項 4】

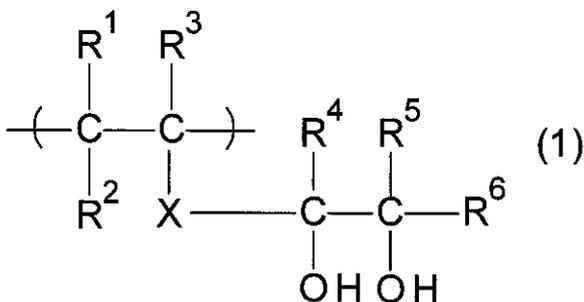
熱可塑性エラストマー（A）とポリビニルアルコール系樹脂（B）との含有割合（A/B）が、重量比で 98/2～50/50であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

側鎖に一級水酸基を有するポリビニルアルコール系樹脂（B）が、下記一般式（1）で表される構造単位を有することを特徴とする請求項 1～4 いずれか記載の樹脂組成物。

【化 1】

20



[式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示し、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。]

30

【請求項 6】

熱可塑性エラストマー（A）の融点が、100～250 であることを特徴とする請求項 1～5 いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

フィルムとした際の水蒸気透過率が、80～150 kg/m²・24hr・30μmであることを特徴とする請求項 1～6 いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 いずれか記載の樹脂組成物から形成されることを特徴とするフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマーとポリビニルアルコール系樹脂を含有してなる樹脂組成物及びその樹脂組成物から形成されるフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、透湿性に優れ、摩擦抵抗が小さく滑らかで、肌触り感に優れたフィルムを形成する樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、ポリアミド系樹脂は、優れた韌性と耐摩耗性を持ち、更に、耐薬品性や耐熱性が高い素材として、衣類や食品包装材、自動車部品など多岐に渡る用途で用いられている。

50

しかしながら、柔軟性の点では十分ではないため、柔軟性や成形性の改善を目的に、ポリエーテルなどのソフトセグメントを共重合させた、ポリエーテルブロックアミド共重合体が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

また、食品包装用フィルムに用いる場合には、水分を含有する食品を包装し、加熱乾燥して食品中の水分を低減・除去するために、透湿性を付与することが必要となる場合があり、かかる目的を達成するため、ポリアミド系樹脂に1,2ジオール結合を有する構造単位を含有するポリビニルアルコール系樹脂（以下、ポリビニルアルコールをPVAという。）を含有させることが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

なお、PVAとして、未変性のPVAを用いることも考えられるが、PVA自体は熔融成形が困難な樹脂であるため、当業者においては通常用いないものである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平08-283432号公報

【特許文献2】特開2014-133876号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に開示された樹脂組成物によるフィルムは、食品包装用に用いることを目的としており、衣類として用いる場合は考慮されておらず、従って、摩擦抵抗が小さく、滑らかで肌触り感に優れるなど、着心地の点については満足のいくものではなかった。

20

また、特許文献2に開示のフィルムでは、ある程度の透湿性は有するものの、例えば、衣類等に用いた場合には更なる透湿性が要求されており、更なる改良が望まれるものである。

【0005】

そこで、本発明ではこのような背景下において、透湿性に優れ、摩擦抵抗が小さく、滑らかで肌触り感に優れるフィルムを形成する樹脂組成物及びその樹脂組成物から形成されるフィルムを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

しかるに本発明者は、上記の実情に鑑みて鋭意研究したところ、特定の熱可塑性エラストマーと特定のポリビニルアルコール系樹脂とを組み合わせることにより、透湿性に優れ、摩擦抵抗が小さく滑らかで、肌触り感に優れる樹脂組成物が得られることを見出した。

【0007】

即ち、本発明は、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含有する熱可塑性エラストマー（A）と、側鎖に一級水酸基を有する構造単位を含有するポリビニルアルコール系樹脂（B）を含有してなる樹脂組成物に関するものである。

さらに本発明は、かかる樹脂組成物から形成されるフィルムをも提供するものである。

【0008】

40

本発明のポリビニルアルコール系樹脂は、側鎖に一級水酸基を有するため、熱可塑性エラストマーと相互作用を起こしやすいため、熱可塑性エラストマーの結晶性が乱れ摩擦抵抗が減少し、結果として肌触りのよいものが得られたと推測される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の樹脂組成物は、フィルムにした際に、透湿性に優れ、摩擦抵抗が小さく滑らかで、しなやかさを持った肌触り感に優れた効果を有するものであり、衣類や食品包装などに有用であり、とりわけ、衣類への期待が大きいものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

50

以下に、本発明を詳細に述べる。

本発明の樹脂組成物は、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含有する熱可塑性エラストマー（Ａ）と側鎖に一級水酸基を有するＰＶＡ系樹脂（Ｂ）を含有してなるものである。

まず、本発明で用いるポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含有する熱可塑性エラストマー（Ａ）について説明する。

【 0 0 1 1 】

[ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含有する熱可塑性エラストマー（Ａ）]

まずは、ポリアミドブロックについて説明する。ポリアミドブロックは、ポリアミド単位からなり、かかるポリアミド単位としては、例えば、ポリカプロラクタム（ナイロン６）、ポリヘプトラクタム（ナイロン７）、ポリカプリルラクタム（ナイロン８）、ポリノナラクタム（ナイロン９）、ポリウンデカノラクタム（ナイロン１１）、ポリラウリルラクタム（ナイロン１２）などのラクタム類の開環重合体；カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン６／１２）、カプロラクタム／ノナラクタム共重合体（ナイロン６／９）などのラクタム類の開環共重合体；ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン２６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン４６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン６１０）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン６１２）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン８６）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン１０６）、ポリデカメチレンセバカミド（ナイロン１０８）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン２６／６６）などのジアミンとジカルボン酸の重縮合物；カプロラクタム／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン６／６６）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン１２／６６）、カプロラクタム／ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン６６／６１０）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン６／６６／６１０）などのラクタム類／ジアミン／ジカルボン酸の共重合体が例示される。

中でも、ラクタム類の開環重合体及び共重合体が好ましく、特にポリカプロラクタム（ナイロン６）、ポリラウリルラクタム（ナイロン１２）、カプロラクタム／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン６／６６）が好ましい。

【 0 0 1 2 】

ポリアミドブロックの数平均分子量としては、通常３００～１５０００、好ましくは６００～５０００である。

【 0 0 1 3 】

また、ポリエーテルブロックはオキシアルキレン単位からなる。オキシアルキレン単位としては、例えば、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、トリメチレンエーテル単位、テトラヒドロフラン単位（ポリテトラメチレングリコール単位になる。）が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

ポリエーテルブロックの数平均分子量は、通常１００～６０００、好ましくは２００～３０００である。

【 0 0 1 5 】

ポリエーテルブロックの比率は、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するコポリマーの５～８５重量％、特に１０～７０重量％であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー（Ａ）の融点は、好ましくは１００～２５０であり、特に１２０～２４０、殊に１３０～２３０、更に１４０～２００が好ましい。かかる融点が高すぎると、ＰＶＡ系樹脂（Ｂ）との溶融混合時に高温を必要とし、ＰＶＡ系樹脂（Ｂ）を熱劣化させてしまう傾向がある。反対に、融点が低すぎると、溶融混合時に、ＰＶＡ系樹脂（Ｂ）との溶融粘度の差が大きくなり、均一溶融混合が困難になる傾

10

20

30

40

50

向がある。

【 0 0 1 7 】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー（A）の235、荷重1kgにおけるメルトフローレート（MFR）は、通常4～30g/10分、好ましくは7～20g/10分である。MFRが高すぎると、成形時の熱安定性が低下する傾向があり、MFRが低すぎると、溶融張力が弱くなり、インフレーション成形時のバブル形成の際に安定したバブルが得られない傾向がある。

【 0 0 1 8 】

本発明のポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含む熱可塑性エラストマー（A）は下記のような反応性末端を有するポリアミド単位と反応性末端を有するポリエーテル単位との共重縮合によって得ることができる：

（1）ジアミン末端を有するポリアミド単位と、ジカルボキシル末端を有するポリオキシアルキレン単位

（2）ジカルボキシル末端を有するポリアミド単位と、ポリエーテルジオールとよばれる脂肪族ジヒドロキシ、-ポリオキシアルキレン単位のシアノエチル化および水素化によって得られるジアミン末端を有するポリオキシアルキレン単位

（3）ジカルボキシル末端を有するポリアミド単位と、ポリエーテルジオール（この場合の生成物がポリエーテルエステルアミドという。）

【 0 0 1 9 】

例えば、ポリエーテルジオールと、ポリアミドブロック先駆体と、連鎖制限剤のジカルボン酸とを反応させることができる。基本的に種々の長さのポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを有するポリマーが得られる。さらに、各成分がランダムに反応し、ポリマー鎖中に分散した成分を含むことがある。

また、ポリエーテルジアミン、ポリアミドブロック先駆体および連鎖制限剤のジカルボン酸を反応させることもできる。この場合、基本的に種々の長さのポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを有するポリマーが得られ、さらに各成分がランダムに反応してポリマー鎖中に分散した成分を含むこともある。

【 0 0 2 0 】

[P V A系樹脂（B）]

本発明で用いるPVA系樹脂（B）は、側鎖に一級水酸基を有するものであればよく、一級水酸基の数は、通常1～5個であり、好ましくは1～2個であり、特に好ましくは1個である。また、一級水酸基以外にも2級水酸基を有することも好ましい。

例えば、側鎖に1,2ジオール構造を有するPVA系樹脂、側鎖にヒドロキシアルキル基を有するPVA系樹脂などが挙げられる。中でも本発明の効果が得られやすい点で、側鎖1,2ジオール構造を有するPVA系樹脂が好ましい。

【 0 0 2 1 】

また本発明で用いられるPVA系樹脂（B）のケン化度（JIS K 6726に準拠して測定）は、通常70～100モル%であり、特に75～95モル%、殊に80～90モル%のものが好ましく用いられる。かかるケン化度が低すぎると、成形時の熱安定性が低下し、溶融張力も低くなる傾向がある。反対に、ケン化度が高すぎると、水蒸気透過率（WVTR）が低下する傾向がある。また、熱可塑性エラストマー（A）との相溶性が低下し、溶融張力が低下して、インフレーション成形性が低下する傾向がある。

【 0 0 2 2 】

PVA系樹脂（B）に含まれる、側鎖に一級水酸基を有する構造単位の含有量は、通常0.1～20モル%であり、特に2～10モル%であることが好ましい。かかる含有量が低すぎると、弾性率が高くなる傾向があり、また、熱可塑性エラストマー（A）との相溶性が低下し、溶融張力が低下して、インフレーション成形性が低下する傾向がある。反対に、含有量が高すぎると、熱可塑性エラストマー（A）との反応性が強くなり、増粘が著しく発生し、成形性が低下する傾向がある。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

また、PVA系樹脂(B)の平均重合度(JIS K 6726に準拠して測定)は、好ましくは300~3000であり、特に350~2000、殊に400~1000のものが好ましく用いられる。かかる平均重合度が小さすぎると、熔融張力が低下し、インフレーション成形時のパブル形成の際に安定したパブルが得られない傾向がある。反対に、平均重合度が大きすぎると、せん断発熱が大きくなり、成形時の安定性が低下する傾向がある。

【0024】

[側鎖に1,2ジオール構造を有するPVA系樹脂(B1)]

本発明のPVA系樹脂(B)は、側鎖に1,2ジオール構造を有するPVA系樹脂(B1)(以下、側鎖1,2ジオールPVA系樹脂ということがある)を用いることが特に好ましい。

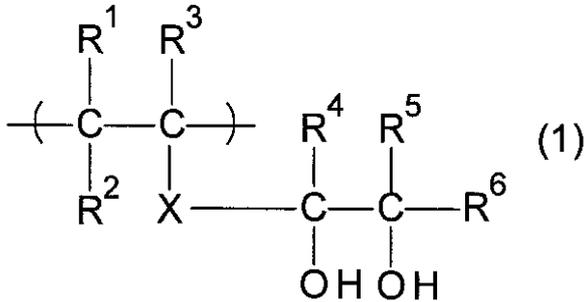
10

以下、かかる側鎖1,2ジオールPVA系樹脂について詳細に説明する。

側鎖1,2ジオールPVA系樹脂は、下記一般式(1)で示される構造単位を有するもので、一般式(1)におけるR¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示し、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示す。

【0025】

【化3】



20

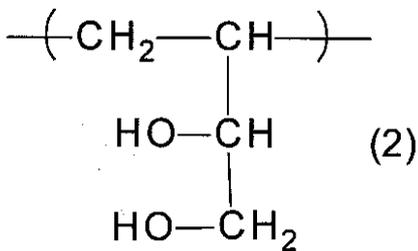
【0026】

特に、一般式(1)で表わされる構造単位中のR¹~R³及びR⁴~R⁶がすべて水素原子であり、Xが単結合であるものが好ましく、下記式(2)で表わされる構造単位を有するPVA系樹脂(B1)が好適に用いられる。

30

【0027】

【化4】



40

【0028】

なお、かかる一般式(1)で表わされる構造単位中のR¹~R³及びR⁴~R⁶は、樹脂特性を大幅に損なわない程度の量であれば、有機基であってもよく、その有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基が挙げられ、かかる有機基は、必要に応じて、ハロゲン基、水酸基、エステル基、カルボン酸基、スルホン酸基等の官能基を有していてもよい。

【0029】

また、一般式(1)で表わされる構造単位中のXは、熱安定性の点や高温下や酸性条件下での安定性の点で、単結合であるものが好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲で

50

あれば結合鎖であってもよい。かかる結合鎖としては、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フッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていてもよい。）の他、 $-O-$ 、 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(OCH_2)_m-$ 、 $-(CH_2O)_mCH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO(CH_2)_mCO-$ 、 $-CO(C_6H_4)CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRCs-$ 、 $-NRNR-$ 、 $-HPO_4-$ 、 $-Si(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2O-$ 、 $-Ti(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2O-$ 、 $-Al(OR)-$ 、 $-OAl(OR)-$ 、 $-OAl(OR)O-$ 等（Rは各々独立して任意の置換基であり、水素原子または炭素数1～12のアルキル基が好ましく、またmは自然数である。）が挙げられる。中でも製造時あるいは使用時の安定性の点で、炭素数6以下のアルキレン、特にメチレン、あるいは $-CH_2OCH_2-$ が好ましい。

10

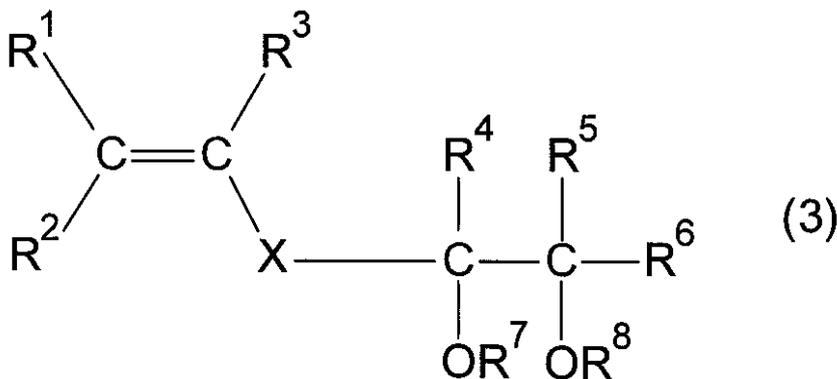
【0030】

本発明で用いられるPVA系樹脂(B1)の製造法としては、例えば、(i)ビニルエステル系モノマーと下記一般式(3)で示される化合物との共重合体をケン化する方法や、(ii)ビニルエステル系モノマーと下記一般式(4)で示される化合物との共重合体をケン化及び脱炭酸する方法や、(iii)ビニルエステル系モノマーと下記一般式(5)で示される化合物との共重合体をケン化及び脱ケタール化する方法が好ましく用いられる。

20

【0031】

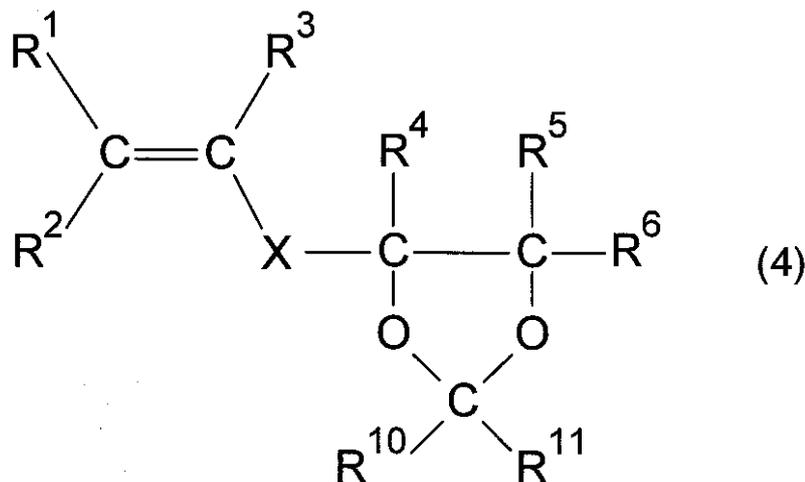
【化5】



30

【0032】

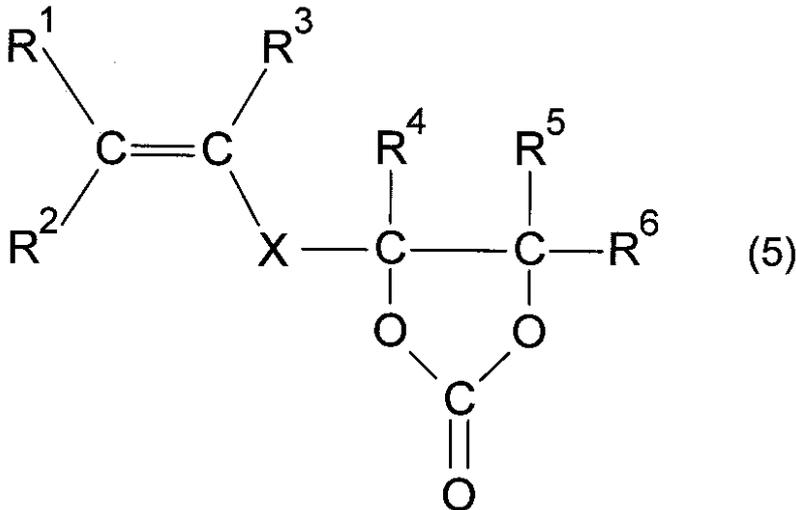
【化6】



40

【0033】

【化 7】



10

【0034】

上記一般式(3)、(4)及び(5)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、いずれも一般式(1)の場合と同様である。また、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子または $R^9 - CO -$ (式中、 R^9 は炭素数1~4のアルキル基である)である。

R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1~4のアルキル基である。

20

【0035】

(i)、(ii)及び(iii)の方法については、例えば、特開2006-95825号公報に説明されている方法を用いることができる。

なかでも、共重合反応性及び工業的な取り扱い性に優れるという点から、(i)の方法において、一般式(4)で表わされる化合物として3,4-ジアシロキシ-1-ブテンを用いることが好ましく、特に3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが好ましく用いられる。

なお、ビニルエステル系モノマーとして酢酸ビニルを用い、これと3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを共重合させた際の各モノマーの反応性比(r)は、 r (酢酸ビニル) = 0.710、 r (3,4-ジアセトキシ-1-ブテン) = 0.701、であり、これは(ii)の方法で用いられる一般式(5)で表される化合物の一例であるビニルエチレンカーボネートの場合の、 r (酢酸ビニル) = 0.85、 r (ビニルエチレンカーボネート) = 5.4、と比較して、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンが酢酸ビニルとの共重合反応性に優れることを示すものである。

30

【0036】

また、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの連鎖移動定数(C_x)は、 C_x (3,4-ジアセトキシ-1-ブテン) = 0.003(65)であり、これはビニルエチレンカーボネートの C_x (ビニルエチレンカーボネート) = 0.005(65)や、(iii)の方法で用いられる一般式(7)で表される化合物の一例である2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキサランの C_x (2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキサラン) = 0.023(65)と比較して、重合度が上がり易くなり、重合速度低下の原因となり難いことを示すものである。

40

【0037】

また、かかる3,4-ジアセトキシ-1-ブテンは、その共重合体をケン化する際に発生する副生物が、ビニルエステル系モノマーとして多用される酢酸ビニルに由来する構造単位からケン化時に副生する化合物と同一であり、その後処理や溶剤回収系に敢えて特別な装置や工程を設ける必要がなく、従来からの設備を利用出来るという点も、工業的に大きな利点である。

【0038】

なお、上記の3,4-ジアセトキシ-1-ブテンは、例えば、国際公開第2000/24702号公報、米国特許第5623086号明細書、米国特許第6072079号明細

50

書などに記載されたエポキシブテン誘導体を経由する合成方法や、1,4-ブタンジオール製造工程の中間生成物である1,4-ジアセトキシ-1-ブテンを塩化パラジウムなどの金属触媒を用いて異性化する反応によって製造することができる。

また、試薬レベルではアクロス社の製品を市場から入手することができる。

【0039】

(ii)や(iii)の方法によって得られたPVA系樹脂は、脱炭酸あるいは脱アセタール化が不十分であると、側鎖にカーボネート環あるいはアセタール環が残存し、製造時の加熱乾燥工程で、かかる環状基によってPVA系樹脂が架橋し、ゲル状物などが発生する場合がある。

よって、かかる点からも、(i)の方法によって得られたPVA系樹脂が本発明においては好適に用いられる。

【0040】

上記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済的に酢酸ビニルが好ましく用いられる。

また、上述のモノマー(ビニルエステル系モノマー、一般式(3)、(4)、(5)で示される化合物)の他に、樹脂物性に大幅な影響を及ぼさない範囲であれば、共重合成分として、エチレンやプロピレン等の α -オレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類及びそのアシル化物などの誘導体；1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等のヒドロキシメチルビニリデンジアセテート類；イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノまたはジアルキルエステル；アクリロニトリル等のニトリル類、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、AMP S等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩などの化合物、などが共重合されていてもよい。

【0041】

側鎖1,2ジオールPVA系樹脂(B1)のケン化度(JIS K 6726に準拠して測定)は、通常70~100モル%であり、特に75~90モル%、殊に80~89モル%、更に85~88モル%のものが好ましく用いられる。かかるケン化度が低すぎると、成形時の熱安定性が低下し、溶融張力も低くなる傾向がある。反対に、ケン化度が高すぎると、水蒸気透過率(WVTR)が低下する傾向がある。また、熱可塑性エラストマー(A)との相溶性が低下し、溶融張力が低下して、インフレーション成形性が低下する傾向がある。

【0042】

側鎖1,2ジオールPVA系樹脂(B1)に含まれる、一般式(1)で表わされる構造単位の含有量は、通常0.1~20モル%であり、特に2~10モル%、殊に4~8モル%であることが好ましい。かかる含有量が低すぎると、弾性率が高くなる傾向があり、また、熱可塑性エラストマー(A)との相溶性が低下し、溶融張力が低下して、インフレーション成形性が低下する傾向がある。反対に、含有量が高すぎると、熱可塑性エラストマー(A)との反応性が強くなり、増粘が著しく発生し、成形性が低下する傾向がある。

【0043】

なお、側鎖1,2ジオールPVA系樹脂(B1)中の一般式(1)で表わされる構造単位の含有率は、PVA系樹脂(B1)を完全にケン化したものの、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(溶媒:DMISO-d₆、内部標準:テトラメチルシラン)から求めることができる。具体的には、一般式(2)で表わされる構造単位中の水酸基プロトン、メチンプロトン及びメチレンプロトン、主鎖のメチレンプロトン、主鎖に連結する水酸基のプロトンなどに由来するピーク面積から算出することができる。

10

20

30

40

50

【0044】

また、側鎖1,2ジオールPVA系樹脂(B1)の平均重合度(JIS K 6726に準拠して測定)は、好ましくは300~3000であり、特に350~1000、殊に400~600のものが好ましく用いられる。かかる平均重合度が小さすぎると、熔融張力が低下し、インフレーション成形時のバブル形成の際に安定したバブルが得られない傾向がある。反対に、平均重合度が大きすぎると、せん断発熱が大きくなり、成形時の安定性が低下する傾向がある。

【0045】

〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物における熱可塑性エラストマー(A)とPVA系樹脂(B)との含有割合(A/B)は、重量比で、好ましくは98/2~50/50であり、特に95/5~55/45、殊に90/10~60/40、さらには90/10~70/30が好ましい。熱可塑性エラストマー(A)の含有割合が高すぎると、水蒸気透過率(WVTR)が低下する傾向がある。反対に、熱可塑性エラストマー(A)の含有割合が低すぎると、インフレーション成形時のバブル形成の際に安定したバブルが得られない傾向がある。

10

【0046】

本発明の樹脂組成物は、その他の配合成分として、熱安定性の向上のための抗酸化剤、成形安定性向上のための滑剤、柔軟性付与のための可塑剤(特に好ましくは食品添加剤として添加できるもの)等を含むものもよい。

【0047】

本発明の樹脂組成物は、そのまま熔融成形に供することも可能であるが、熔融成形時の作業性や吐出安定性を考慮すれば、一度熔融状態で混練した後、ストランド状に押し出し、冷却固化させてペレット状等にすることが好ましい。

20

【0048】

かかる手段として、例えば、押し出し機(単軸や二軸)、バンパリーミキサー、ニーダー、ミキシングロール、ブラストミルなどの公知の混練装置を用いて行うことができる。中でも、混練性に優れる二軸押し出し機が好ましく用いられる。

【0049】

混練温度は、通常180~250であり、特に195~210が好ましい。混練温度が高すぎると、PVA系樹脂(B)が熱劣化する傾向があり、熱可塑性エラストマー(A)との反応が進行して増粘し、更にせん断発熱によって熱分解する傾向がある。反対に、混練温度が低すぎると、二成分の樹脂の粘度差が大きすぎて、均一混合が困難となる傾向がある。混練時間は、通常10秒~10分であり、特に30秒~5分が好ましい。混練時間が長すぎると、PVA系樹脂(B)が熱劣化する傾向があり、熱可塑性エラストマー(A)との反応が進行して増粘し、更にせん断発熱によって熱分解する傾向がある。反対に、混練時間が短すぎると、二成分の樹脂を均一混合するのが困難となる傾向がある。

30

【0050】

また、必要に応じて、ベント吸引装置、ギャボン装置、スクリーン装置、ストランド支持用ベルト、ドライフォッグ発生器等を設けることも好ましい。特に、水分や副生成物(例えば、熱分解低分子量物等)を除去するために、押し出し機に一個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押し出し機中への酸素の混入を防止するためにホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質に優れた樹脂組成物のペレットを得ることができる。

40

【0051】

本発明の樹脂組成物は熔融成形に好適に使用できる。本発明の樹脂組成物を用いた熔融成形品としては、例えば、フィルム、シート、ボトル、パイプ、チューブ、射出成形物、異型断面押し出し物等や熔融紡糸法による繊維及び不織布が例示される。かかる熔融成形品を得るための熔融成形方法としては、例えば、圧縮成型法、トランスファー成型法、押し出し成型法、射出成型法、Tダイキャスト法、インフレーション成型法、中空成型法、ブロー成型法、カレンダー成型法、発泡成型法、真空成型法等が主として採用される。

50

【0052】

本発明の樹脂組成物を用いて、特にフィルムを製膜する場合について具体的に説明する。

製膜法としては、例えば、Tダイキャスト法、インフレーション法等が挙げられ、生産性が高い点からインフレーション法が好ましい。延伸製膜に際しては、例えば、テンター法、シングルバブルインフレーション法、ダブルバブルインフレーション法、トリプルバブルインフレーション法などを採用することができる。

【0053】

製膜時の温度は、通常180～250であり、特に200～240、殊に210～235が好ましい。温度が高すぎると、樹脂が分解する傾向がある。反対に、温度が低すぎると、熔融が困難となり、押出機が停止する傾向がある。延伸倍率（一次バブル）は、幅方向に通常1.5～3倍であり、特に2.5～3倍が好ましく、延伸倍率（二次バブル）は、幅方向に通常1.02～1.05倍である。

【0054】

フィルムの厚さは、通常1～100μmであり、特に5～60μm、殊に10～40μmが好ましい。フィルムの厚さが厚すぎると、水蒸気透過率が小さくなる傾向がある。反対に、フィルムの厚さが薄すぎると、熔融張力・フィルム強度が低くなる傾向があり、インフレーション成形時のバブル形成の際に安定したバブルが得られない傾向がある。

【0055】

フィルムの水蒸気透過率（WVTR、 $\text{kg/m}^2 \cdot 24 \text{hr} \cdot 30 \mu\text{m}$ ）（JIS L 1099 B-1 酢酸カリウム法）は、好ましくは80以上であり、特に95～150が好ましい。水蒸気透過率が高すぎると、製品化後の吸湿が大きくなる傾向がある。反対に、水蒸気透過率が低すぎると、乾燥に長時間を要し、内容物が劣化する傾向がある。

【0056】

本発明の樹脂組成物から形成されるフィルムは、透湿性だけでなく、摩擦抵抗が小さいため、肌触り感がよく衣類に好適に用いられる。そのほかにも食品用包装フィルム、透湿膜、調湿膜、徐放性包装フィルム、ろ過膜、透析膜、水処理膜等に好適に用いることができる。

【実施例】

【0057】

以下、実施例を挙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、以下の例中、「%」「部」とあるのは、重量基準を意味する。

【0058】

以下の成分を用意した。

<熱可塑性エラストマー(A)>

熱可塑性エラストマー(A)として、アルケマ社製の「PEBAX MV1074SA 01」（融点：158～172）(A1)を用いた。

【0059】

<PVA系樹脂(B)>

還流冷却器、攪拌機を備えた反応容器に、酢酸ビニル76.6部（初期仕込み率40%）、メタノール14.2部、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン9.2部（初期仕込み率40%）を仕込み、アゾビスイソブチロニトリルを対仕込み酢酸ビニル0.068モル%投入し、攪拌しながら窒素気流下で温度を上昇させ、酢酸ビニル及び3,4-ジアセトキシ-1-ブテンの残量を13.5時間等速滴下しながら重合を開始した。酢酸ビニルの重合率が91%となった時点で、m-ジニトロベンゼンを添加して重合を終了し、続いて、メタノール蒸気を吹き込む方法により、未反応の酢酸ビニルモノマーを系外に除去し共重合体のメタノール溶液とした。

ついで、上記メタノール溶液を更にメタノールで希釈し、濃度50%に調整してニーダーに仕込み、溶液温度を35に保ちながら、共重合体中の酢酸ビニル構造単位及び3,

10

20

30

40

50

4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン構造単位の合計量 1 モルに対して 4 . 5 ミリモルとなる割合で水酸化ナトリウムの 2 % メタノール溶液を加えてケン化を行った。ケン化が進行するとともにケン化物が析出し、粒子状となった時点で濾別し、メタノールでよく洗浄して熱風乾燥機中で乾燥し、目的とする側鎖に 1、2 ジオール構造を有する P V A 系樹脂 (B 1) を得た。

【 0 0 6 0 】

得られた P V A 系樹脂 (B 1) のケン化度は、残存酢酸ビニル及び 3 , 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンの加水分解に要するアルカリ消費量にて分析したところ、87 モル % であった。また、平均重合度は、J I S K 6 7 2 6 に準じて分析を行ったところ、470 であった。また、側鎖に 1、2 ジオール構造を有する構造単位の含有量は、¹H - N M R (3 0 0 M H z プロトン N M R、d 6 - D M S O 溶液、内部標準物質 ; テトラメチルシラン、5 0) にて測定した積分値より算出したところ、6 モル % であった。

10

【 0 0 6 1 】

実施例 1

上記熱可塑性エラストマー (A 1) と上記で得られた P V A 系樹脂 (B 1) のペレットを配合比 (A 1 / B 1) が 8 0 / 2 0 (重量比) となるように混合し、下記の条件でペレットを作製した。

【 0 0 6 2 】

(ペレット化条件)

温度パターン : C 1 / C 2 / C 3 / C 4 / C 5 / C 6 / C 7 / C 8 / D = 9 5 / 1 8 5 / 1 9 0 / 1 9 0 / 1 9 0 / 1 8 5 / 1 8 0 / 1 8 0 / 1 8 0 ()

20

スクリーンメッシュ : 9 0 / 9 0 メッシュ

スクリューパーターン : 3 箇所ニーディング

【 0 0 6 3 】

上記ペレットを用い、製膜機にて厚さ 2 0 μ m 及び 5 0 μ m のフィルムを得た。

(製膜化条件)

温度パターン : C 1 / C 2 / C 3 / C 4 / C 5 / C 6 / C 7 / C 8 / D = 9 5 / 1 8 5 / 1 9 0 / 1 9 0 / 1 9 0 / 1 8 5 / 1 8 0 / 1 8 0 / 1 8 0 ()

スクリーンメッシュ : 9 0 / 9 0 メッシュ

スクリューパーターン : フルフライト

製膜ダイ : ハンガーコートダイ (幅 3 0 c m)

得られたフィルムについて、下記の通り評価を行った。

30

【 0 0 6 4 】

[透湿性]

J I S L 1 0 9 9 B - 1 法 (酢酸カリウム法) により、水蒸気透過度を測定した。測定した値を下記の基準で透湿性を行った。結果を表 1 に示す。

・ ・ 9 5 k g / m² ・ d a y 以上

・ ・ 7 0 ~ 9 5 k g / m² ・ d a y 未満

x ・ ・ 7 0 k g / m² ・ d a y 未満

40

【 0 0 6 5 】

[肌触り感]

上記のフィルムを、23 x 5 0 % R H の雰囲気にて 4 日間調湿し、オートグラフを用いて、下記の条件にてピーク試験力及び平均試験力を測定した。(測定機器 : 島津製作所社製、Autograph Ag-IS)

[測定条件]

引張速度 : 1 5 0 m m / m i n

ロードセル : 5 0 N

測定モード : ピール

【 0 0 6 6 】

下記の式より静的摩擦係数及び動摩擦係数を求め、肌触り感の指標とした。

50

静止摩擦係数 = ピーク試験力 / 重錘

動摩擦係数 = 平均試験力 / 重錘

結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

比較例 1

実施例 1 において、PVA系樹脂 (B 1) を配合しなかった以外は同様にして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

比較例 2

実施例 1 において、熱可塑性エラストマー (A 1) をナイロン 6 / 6 6 (DSM ジャパン社製、N-X 1 3 8) に代えた以外は同様にして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

| | 種類 | | 透湿性 | 肌触り | |
|-------|------------------|--------------|-----|--------|-------|
| | 熱可塑性樹脂 | PVA系樹脂 | | 静的摩擦係数 | 動摩擦係数 |
| 実施例 1 | 熱可塑性エラストマー (A 1) | PVA系樹脂 (B 1) | ○ | 0. 5 | 0. 4 |
| 比較例 1 | 熱可塑性エラストマー (A 1) | — | ○ | 3. 7 | 3. 0 |
| 比較例 2 | ナイロン6/66 | PVA系樹脂 (B 1) | × | 1. 3 | 0. 9 |

【 0 0 7 0 】

本発明の樹脂組成物を用いた実施例 1 のフィルムは透湿性が高く、摩擦抵抗が小さく、肌触り感に優れるものであった。一方、本発明の樹脂組成物を用いなかった比較例 1 は、透湿性は高かったものの、摩擦抵抗が大きく肌触り感は劣るものであった。また、比較例 2 は、透湿性も低かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 1 】

本発明の樹脂組成物は、透湿性及び肌触りに優れるため、衣料品や靴、衛生用品などに有用である。

10

20

30