

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年4月21日(21.04.2016)



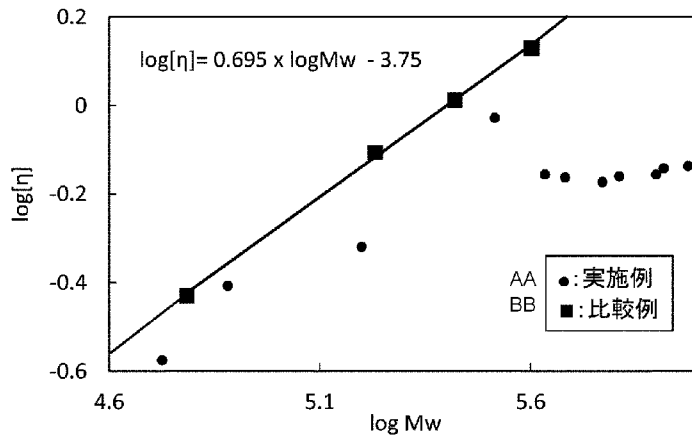
(10) 国際公開番号  
WO 2016/060241 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 16/06 (2006.01) D21H 19/20 (2006.01)  
C09D 129/04 (2006.01) D21H 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/079298
- (22) 国際出願日: 2015年10月16日(16.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-213128 2014年10月17日(17.10.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 熊木 洋介(KUMAKI, Yosuke); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 山本 歩(YAMAMOTO, Ayumu); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 谷田 達也(TANIDA, Tatsuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人せとうち国際特許事務所 (SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目9番1号 グロース第2ビル Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: VINYL ALCOHOL POLYMER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ビニルアルコール系重合体及びその用途



AA Example  
BB Comparative example

(57) Abstract: A vinyl alcohol polymer having an ethylenic double bond and a saponification degree of 70% by mole or more, which is characterized by being soluble in water and is also characterized in that: the molar ratio of the ethylenic double bond to the total of a vinyl alcohol unit and a vinyl acetate unit is from 0.05/100 to 2/100; and the limiting viscosity  $[\eta]$  and the weight average molecular weight  $M_w$  of a vinyl ester polymer that is obtained by esterifying the vinyl alcohol polymer satisfy the following formulae (1) and (2).  $4.7 \leq \log M_w \leq 6.3$  (1)  $0.60 < (\log [\eta] + 3.75) / \log M_w < 0.69$  (2)

(57) 要約: エチレン性二重結合を有し、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体であって; 前記ビニルアルコール系重合体が水溶性であり、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する前記エチレン性二重結合のモル比が0.05/100~2/100であり、かつ前記ビニルアルコール系重合体をエステル化して得られるビニルエステル系重合体の極限粘度  $[\eta]$  と重量平均分子量  $M_w$  が下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とするビニルアルコール系重合体。  $4.7 \leq \log M_w \leq 6.3$  (1)  $0.60 < (\log [\eta] + 3.75) / \log M_w < 0.69$  (2)

WO 2016/060241 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー  
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： ビニルアルコール系重合体及びその用途

### 技術分野

[0001] 本発明は、エチレン性二重結合を有するビニルアルコール系重合体に関する。また本発明は、上記ビニルアルコール系重合体を含有する水溶液及びそれからなるコーティング剤に関する。さらに本発明は、上記コーティング剤が紙基材またはフィルム基材の表面に塗工されてなる塗工物に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、表面強度、平滑度、光沢、ガスバリアー性、耐水性、印刷適性、耐油性などの紙の表面特性を改善するために、クリアーコーティング剤や顔料コーティング剤としてビニルアルコール系重合体（以下、PVAと略記する）が広く使用されている。

[0003] 近年、パルプ原料中に占める南方材や古紙の比率が増加しており、それに伴って紙の表面強度が低下する傾向にある。そのため、塗工紙の性能の観点から、紙の表面特性をより改善する必要がある。水を使用するオフセット印刷などに使用される紙の場合には、高い耐水強度が要求されている。またバリアー紙の場合には、高いバリアー性が要求されている。バリアー紙の代表例としては剥離紙原紙が挙げられる。剥離紙原紙は、通常、セルロース基材の表面にPVAを塗工することにより製造される。そして、この剥離紙原紙の表面に離型層（シリコーン層）を形成することにより剥離紙が得られる。剥離紙のPVAは、高価なシリコーンが基材中に浸透するのを抑制するバリアー機能を有するものである。昨今、バリアー性に加え、紙基材とシリコーン層の密着性にも優れたPVAが求められている。

[0004] 塗工紙の生産性の向上を目的として塗工速度が速くなってきており、PVA水溶液の更なる低粘度化が求められている。またブレードコーターを一例にあげると、その塗工時に塗工液にかかる剪断速度は $10^6/s$ またはそれ以上になる場合も多い。従来のPVAを含む水溶液に $10^6/s$ 以上の高い剪断

速度を与えると、水溶液中でPVAは配向・結晶化する傾向があり、塗工スジ等が発生し紙の表面に均一に塗工することが困難となってくる。このような問題を解決する方法としては、PVAの重合度を低くする、けん化度を低くする、イオン性基を導入する等の方法が考えられる。しかしながら、重合度を低くしたPVAは被膜強度が低く、塗工した紙の表面強度の改善効果が小さい等の欠点がある。またけん化度を低くしたり、イオン性基を導入したPVAは、乾燥被膜の耐水性が低くなったり、乾燥速度が遅い等の問題を有していた。

[0005] 特許文献1には、特定の条件を満たし、シリル基を有するビニルアルコール系重合体を塗工した剥離紙原紙が記載されている。この様なビニルアルコール系重合体を塗工した場合、セルロース基材のバリアー性を向上させるのには非常に有効である。しかしながら、基材とシリコン層の密着性の改良には大きな効果は無い。また、水溶液の粘度は通常のビニルアルコール系重合体と同様か又は高くなる傾向にあり、高速塗工性に課題がある。

[0006] 特許文献2には、アセタール化で側鎖に二重結合が導入されたビニルアルコール系重合体を塗工したセルロース基材が記載されている。この様なビニルアルコール系重合体を塗工した場合、基材とシリコン層の密着性の改良には有効であるが、溶液の粘度は通常のビニルアルコール系重合体と同様か又は高くなる傾向にあり、高速塗工性に課題がある。

[0007] 特許文献3には、反応液の沸点より2～80℃高い温度でビニルエステルを重合し、得られたビニルエステル系重合体をけん化し、ついで得られるビニルアルコール系重合体からなる紙用コーティング剤が記載されている。この様なビニルアルコール系重合体は、ポリマー主鎖中の1,2-グリコール結合量が増加する事に起因し、高剪断下での配向・結晶化が若干抑制され、高速塗工性に優れるが、水溶液の粘度は通常のビニルアルコール系重合体と大きな相違は無く、また耐水性は通常のビニルアルコール系重合体よりも若干劣る問題がある。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2005-194672号公報  
特許文献2：国際公開第2011/104427号  
特許文献3：特開平11-279986号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、コーティング剤として用いたときに高速塗工性に優れるとともに、コーティング剤を紙基材またはフィルム基材の表面に塗工して得られる皮膜の耐水性及びバリアー性に優れたビニルアルコール系重合体を提供することを目的とする。さらには離型層との密着性に優れる塗工物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題は、エチレン性二重結合を有し、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体であって；前記ビニルアルコール系重合体が水溶性であり、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する前記エチレン性二重結合のモル比が0.05/100~2/100であり、かつ前記ビニルアルコール系重合体をエステル化して得られるビニルエステル系重合体の極限粘度 $[\eta]$ と重量平均分子量 $M_w$ が下記式(1)及び式(2)を満たすことを特徴とするビニルアルコール系重合体を提供することによって解決される。

$$[0011] \quad 4.7 \leq \log M_w \leq 6.3 \quad (1)$$

$$0.60 < (\log [\eta] + 3.75) / \log M_w < 0.69 \quad (2)$$

- [0012] 前記ビニルアルコール系重合体において、主鎖がエチレン性二重結合を有することが好ましい。また、側鎖がエチレン性二重結合を有することも好ましい。

- [0013] 本発明の好適な実施態様は前記ビニルアルコール系重合体を含有する水溶

液である。このとき、前記水溶液からなるコーティング剤が好適である。

[0014] 上記課題は、上記コーティング剤が紙基材またはフィルム基材の表面に塗工されてなる塗工物を提供することによっても解決される。また、上記コーティング剤が紙基材の表面に塗工されてなる剥離紙原紙を提供することによっても解決される。さらに、上記剥離紙原紙と、当該剥離紙原紙の表面に形成される離型層とを有する剥離紙を提供することによっても解決される。

### 発明の効果

[0015] 本発明のビニルアルコール系重合体は、水溶液にした時の粘度が低いので、当該水溶液からなるコーティング剤は高速塗工性に優れる。そして当該コーティング剤を紙基材またはフィルム基材の表面に塗工して得られる皮膜は、耐水性及びバリアー性に優れる。さらに、塗工面上に離型層が形成された剥離紙または離型フィルムは、塗工面と離型層との密着性に優れる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例及び比較例におけるビニルエステル系重合体の重量平均分子量 $M_w$ の対数を横軸、極限粘度 $[\eta]$ の対数を縦軸にプロットした両対数グラフである。

[図2]実施例1で得られたポリ酢酸ビニルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

[図3]実施例11で得られたビニルアルコール系重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

### 発明を実施するための形態

[0017] 本発明のビニルアルコール系重合体の特徴は、エチレン性二重結合を所定量有しながらも水溶性であり、かつ当該ビニルアルコール系重合体をエステル化して得られるビニルエステル系重合体の極限粘度 $[\eta]$ と重量平均分子量 $M_w$ が下記式(1)及び式(2)を満たすことである。このようなビニルアルコール系重合体を含むコーティング剤は高速塗工性に優れる。そして、得られる塗工物の塗工面は耐水性及びバリアー性に優れ、なおかつ離型層との密着性に優れる。

$$4.7 \leq \log M_w \leq 6.3 \quad (1)$$

$$0.60 < (\log [\eta] + 3.75) / \log M_w < 0.69 \quad (2)$$

ただし、極限粘度  $[\eta]$  は、40℃のテトラヒドロフラン（THF）中で測定した値である。

[0018] コーティング剤の高速塗工性、塗工面の耐水性及びバリアー性の観点から、ビニルアルコール系重合体の重量平均分子量  $M_w$  及び極限粘度  $[\eta]$  が上記式（1）及び式（2）を満たすことが重要である。ここで、図1を用いて上記式（1）及び式（2）の意義について説明する。図1は、後述する比較例で用いた市販のビニルアルコール系重合体（株式会社クラレ製「PVA-105」、「PVA-117」、「PVA-124」及び「PVA-145」）をエステル化して得られたビニルエステル系重合体の重量平均分子量  $M_w$  の対数を横軸、極限粘度  $[\eta]$  の対数を縦軸にプロットした両対数グラフである。対数の底は10である。図1で示されるように、極限粘度  $[\eta]$  の対数は重量平均分子量  $M_w$  の対数の一次関数（下記式（3））で表される。

$$\log [\eta] = 0.695 \times \log M_w - 3.75 \quad (3)$$

[0019] 高速塗工性の観点からは、コーティング剤に含まれるビニルアルコール系重合体の極限粘度  $[\eta]$  は低いことが好ましい。一方、塗工面の耐水性及びバリアー性の観点からは、コーティング剤に含まれるビニルアルコール系重合体の重量平均分子量  $M_w$  は高い方が好ましい。しかしながら、特に変性されていない汎用のビニルアルコール系重合体では、重量平均分子量  $M_w$  の対数と極限粘度  $[\eta]$  の対数は1本の直線上にプロットされるため、重量平均分子量  $M_w$  を上げつつ極限粘度  $[\eta]$  を下げることは容易ではなかった。本発明者らが検討した結果、高い重量平均分子量  $M_w$  を有しながらも極限粘度  $[\eta]$  の低い、水溶性のビニルアルコール系重合体を得ることができた。例えば、酢酸ビニルと共重合させる多官能性単量体の反応性等の反応条件の調整やビニルアルコール系重合体の熱処理を行うことで生じる当該重合体中の分岐構造を制御することで、これらのビニルアルコール系重合体の特性を調整できる。

[0020] ここで、後述する実施例1～11で得られたビニルアルコール系重合体をエステル化して得られたビニルエステル系重合体についても、その重量平均分子量 $M_w$ 及び極限粘度 $[\eta]$ を測定し、得られた重量平均分子量 $M_w$ の対数及び極限粘度 $[\eta]$ の対数を図1にプロットした。図1に示されるように、本発明のビニルアルコール系重合体においては、重量平均分子量 $M_w$ の対数と極限粘度 $[\eta]$ の対数は上記式(3)で示される直線から下方に外れてプロットされた。そこで、本発明のビニルアルコール系重合体の重量平均分子量 $M_w$ の範囲を上記式(1)で規定するとともに、極限粘度 $[\eta]$ と重量平均分子量 $M_w$ との関係を上記式(2)で規定した。

[0021] 図1において、上記式(1)及び式(2)で示される領域は次のようになる。上記式(2)における $(\log [\eta] + 3.75) / \log M_w$ は、 $y$ 切片が $-3.75$ である直線の傾きを示すものである。そのため、上記式(2)で示される領域は、下記式(4)で示される直線よりも下方の領域であり、かつ下記式(5)で示される直線よりも上方の領域である。そして、上記式(1)は重量平均分子量 $M_w$ を規定したものであるから、図1において上記式(1)及び式(2)で示される領域は、下記式(4)～式(7)で示される4本の直線によって囲まれる領域となる。

$$\log [\eta] = 0.69 \times \log M_w - 3.75 \quad (4)$$

$$\log [\eta] = 0.60 \times \log M_w - 3.75 \quad (5)$$

$$\log M_w = 4.7 \quad (6)$$

$$\log M_w = 6.3 \quad (7)$$

[0022] 上記式(1)において、 $\log M_w$ が4.7未満の場合、塗工面の耐水性及びバリアー性のいずれかが劣るおそれがある。 $\log M_w$ は、5.0以上であることが好ましい。一方、 $\log M_w$ が6.3を超える場合は、水溶液の粘度が高く、均一に塗工できないか、塗工できても高速塗工性に劣るおそれが有り、 $\log M_w$ の値は、6.0以下であることが好ましい。

[0023] 上記式(2)において、 $(\log [\eta] + 3.75) / \log M_w$ が0.69以上の場合、コーティング剤として使用したときに高速塗工性が劣る。

( $\log [\eta] + 3.75$ ) /  $\log Mw$ の値は0.68未満であることが好ましく、0.67未満であることがより好ましい。一方、( $\log [\eta] + 3.75$ ) /  $\log Mw$ の値が0.60以下のものは製造が困難である。

[0024] 本明細書において、ビニルアルコール系重合体が水溶性であるとは、温度が90℃でビニルアルコール系重合体の濃度が4質量%の、ビニルアルコール系重合体が完全に溶解した水溶液が得られる水溶性のことをいう。

[0025] 本発明のビニルアルコール系重合体はエチレン性二重結合を有する。塗工面と離型層との密着性の観点から、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対するエチレン性二重結合のモル比が0.05/100~2/100であることが重要である。モル比が0.05/100未満の場合、塗工面と離型層との密着性が劣る。モル比は0.08/100以上であることが好ましく、0.1/100以上であることがより好ましい。一方、モル比が2/100を超えると、ビニルアルコール系重合体が水に溶解しないおそれがある。エチレン性二重結合のモル比は1/100以下であることが好ましく、0.8/100以下であることがより好ましい。

[0026] エチレン性二重結合の導入量は、ビニルアルコール系重合体の重水又は重ジメチルスルホキシド溶媒中での $^1H-NMR$ スペクトル、またはけん化前のビニルエステル系重合体の重クロロホルム溶媒中での $^1H-NMR$ スペクトルから測定する。

[0027] 本発明のビニルアルコール系重合体の主鎖がエチレン性二重結合を有することが好ましい。主鎖がエチレン性二重結合を有するビニルアルコール系重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、その好適な製造方法は、酢酸ビニルを重合させてビニルエステル系重合体を得る工程と、当該ビニルエステル系重合体をけん化する工程と、得られたビニルアルコール系重合体を加熱処理する工程とを備えるものである。

[0028] 重合の方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられる。重合は、無溶媒又はアルコール系溶媒の存在下で行うことができる。中でも、無溶媒の塊状重合法又はアルコール系溶媒を用いた溶

液重合法が好適である。アルコール系溶媒は特に限定されず、メタノール、エタノール、プロパノールなど用いることができる。これらは単独又は2種類以上を組み合わせて用いてもかまわない。重合の方式は特に限定されず、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。

[0029] 重合温度は特に限定されないが、0～200℃が好ましく、30～140℃がより好ましい。重合温度が0℃より低い場合、十分な重合速度が得られないことがある。重合温度が200℃より高い場合、酢酸ビニルや他の単量体の分解が懸念される。

[0030] 温度の制御方法としては、重合により生成する熱と、重合容器表面からの放熱とのバランスをとる方法が挙げられる。また、適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法も挙げられる。安全性の面からは、後者の方法が好ましい。

[0031] 重合開始剤は、重合方法に応じて公知の開始剤（例えばアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤など）から選択すればよい。アゾ系開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などが挙げられる。過酸化物系開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物；t-ブチルパーオキシネオデカネート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシデカネートなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド；2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテートなどが挙げられる。これらの開始剤に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを組み合わせて開始剤としてもよい。レドックス系開始剤としては、例えば、上記過酸化物と、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどの還元剤とを組み合わせた開始剤が挙げられる。重合を高温で行った場

合に、酢酸ビニルの分解に起因する着色が見られることがある。その場合、着色の防止を目的として、酒石酸のような酸化防止剤を、酢酸ビニルに対して1～100ppm程度、重合系に添加することはなんら差し支えない。

[0032] 酢酸ビニルを重合する際に、本発明の主旨が損なわれない範囲で、他の単量体を共重合してもよい。当該他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィン類；(メタ)アクリル酸およびその塩；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド；N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、(メタ)アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよびその誘導体などの(メタ)アクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。このような他の単量体の共重合量は、通常、5モル%以下である。

[0033] 酢酸ビニルの重合率が20～95%であることが好ましい。重合率が20

%未満であると、単位時間当たりに製造できるビニルエステル系重合体の量が減少し生産効率が低下するおそれがある。また、酢酸ビニルを回収するためのコストが増加するおそれがある。生産効率とコストの観点から、重合率は30%以上であることがより好ましく、40%以上であることがさらに好ましい。

[0034] 酢酸ビニルの重合に際して、得られるビニルアルコール系重合体の重合度を調節することなどを目的として、連鎖移動剤を共存させても差し支えない。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；2-ヒドロキシエタンチオールなどのメルカプタン類；トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類が挙げられ、中でもアルデヒド類およびケトン類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするビニルアルコール系重合体の重合度に応じて決定されるが、一般に酢酸ビニルに対して0.1~10質量%であることが望ましい。

[0035] けん化方法としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシドなどの塩基性触媒やp-トルエンスルホン酸などの酸性触媒を用いた、加アルコール分解反応または加水分解反応が挙げられる。この反応に使用しうる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で、または2種以上を組み合わせることもできる。なかでも、メタノールまたはメタノール/酢酸メチル混合溶液を溶媒とし、水酸化ナトリウムを触媒としてけん化することが簡便であり好ましい。

[0036] ビニルアルコール系重合体を加熱処理することで、主鎖にエチレン性二重結合を導入することができる。当該加熱処理は、空気気流下で加熱すること

により行うことが好ましい。加熱温度は、100～150℃であることが好ましい。加熱時間は、通常、2～10時間である。

[0037] 本発明のビニルアルコール系重合体の側鎖がエチレン性二重結合を有することも好ましい。側鎖がエチレン性二重結合を有するビニルアルコール系重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、その好適な製造方法は、酢酸ビニルと複数のエチレン性二重結合を有する多官能単量体とを共重合させてビニルエステル系共重合体を得る工程と、当該ビニルエステル系共重合体をけん化する工程とを備えるものである。

[0038] 多官能単量体は、分子中にエチレン性二重結合を2つ以上有するものであれば特に限定されない。しかしながら、過剰な架橋反応が進行することによってビニルアルコール系重合体の水溶性が阻害されることがなく、しかも必要量の二重結合を導入できるものでなければならない。酢酸ビニルに対する多官能単量体の配合割合、重合温度、単量体濃度、重合率、重合度など、様々な要因を考慮しながら、適切な反応性を有する多官能単量体を選択する必要がある。過剰な架橋反応を抑制する観点からは、多官能単量体に含まれるエチレン性二重結合の数が2つであることが好ましい。

[0039] 中でも、エタンジオールジビニルエーテル、プロパンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテルなどのジビニルエーテル化合物のようなビニルエーテル基を有する単量体が好適なものとして挙げられる。このような単量体を酢酸ビニルと共重合させることにより、側鎖がビニルエーテル基を有するビニルアルコール系重合体を得ることができる。

[0040] また、アリル基を有する単量体も好適である。アリル基を有する単量体としては、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、デカジエン等のジエン化合物；グリセリンジアリルエーテル、ジエ

チレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテルなどのジアリルエーテル化合物、グリセリントリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどのトリアリルエーテル化合物、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルなどのテトラアリルエーテル化合物のようなアリルエーテル基を有する単量体；フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリルなどカルボン酸ジアリルのようなアリルエステル基を有する単量体；ジアリルアミン、ジアリルメチルアミンなどのジアリルアミン化合物、トリアリルアミンなどのアリルアミノ基を有する単量体；ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどジアリルアンモニウム塩のようなアリルアンモニウム基を有する単量体；イソシアヌル酸トリアリル；1, 3-ジアリル尿素；リン酸トリアリル；ジアリルジスルフィドなどが例示される。これらの中でも、アリルエーテル基を有する単量体は、重合度や二重結合含有量の制御が容易であり、より好適に用いられる。このような単量体を酢酸ビニルと共重合させることにより、側鎖がアリル基を有するビニルアルコール系重合体を得ることができる。

[0041] さらに、上述した多官能単量体の他に、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アク

リレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸を有する単量体；N，N′-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N，N′-エチレンビス（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミドを有する単量体、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼンなども挙げることができる。

[0042] 酢酸ビニルと多官能単量体とを共重合させる工程において、酢酸ビニルに対する多官能単量体のモル比を0.05/100～2/100として共重合させることが好ましい。共重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられる。重合は、無溶媒またはアルコール系溶媒の存在下で行うことができる。その中でも、無溶媒の塊状重合法およびアルコール系溶媒を用いた溶液重合法が好適である。アルコール系溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどを単独で、あるいは2種以上混合して用いることができる。重合の方式は特に限定されず、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。

[0043] 酢酸ビニルと多官能単量体とを共重合する場合、酢酸ビニルの重合率が20～95%であることが好ましい。重合率が20%未満であると、単位時間当たりに製造できるビニルエステル系重合体の量が減少し生産効率が低下するおそれがある。また、酢酸ビニルを回収するためのコストが増加するおそれがある。生産効率とコストの観点から、重合率は30%以上であることがより好ましく、40%以上であることがさらに好ましい。一方、95%を超えると、架橋反応が過剰に進行して、得られるビニルアルコール系共重合体の水溶性が低下するおそれがある。架橋反応の抑制の観点から、重合率は80%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましい。

[0044] 重合温度及び重合温度の制御方法は主鎖に二重結合を有するビニルアルコール系重合体の製造方法のところで記載した通りである。共重合するとき用いる開始剤も上記した開始剤を使用することができる。共重合に際して、本発明の主旨が損なわれない範囲で、他の単量体を共重合してもよい。この

とき、他の単量体の種類及び単量体の共重合量は上記と同様である。けん化方法も上記した通りである。

[0045] 本発明のビニルアルコール系重合体のけん化度は70モル%以上である。けん化度が70モル%未満の場合、塗工面の耐水性に劣る。また、ビニルアルコール系重合体が水に溶解しないおそれがある。けん化度は80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。一方、けん化度が高すぎると工業的製造が難しくなるおそれがあるため、けん化度は通常99.9モル%以下である。

[0046] 上記のけん化度は、JIS-K6726(1994)に記載されているけん化度の測定方法により測定した値とする。このとき、ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及び多官能単量体単位以外の単位については、仮に含まれているとしても少量であるので、通常無視することができる。

[0047] 本発明の好適な実施態様はビニルアルコール系重合体を含有する水溶液である。当該水溶液には、少量の有機溶媒が含まれていてもかまわないし、水に不溶な有機粒子や無機粒子が少量含まれていてもかまわない。水溶液中のビニルアルコール系重合体の濃度は1~30質量%であることが好ましい。

[0048] 本発明の好適な実施態様はビニルアルコール系重合体を含有する水溶液からなるコーティング剤である。特に、本発明のビニルアルコール系重合体は紙用のコーティング剤の成分として有用である。コーティング剤中のビニルアルコール系重合体の濃度は2~30質量%であることが好ましい。濃度が2質量%未満の場合、塗布効率が低下するおそれがある。濃度は5質量%以上であることがより好ましい。一方、濃度が30質量%を超える場合、高速塗工性が低下するおそれがある。濃度は25質量%以下であることがより好ましい。

[0049] 上記コーティング剤には、本発明の効果が損なわれない範囲で、本発明のビニルアルコール系重合体以外の他の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、SBRラテックス、NBRラテックス、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン/酢酸ビニル共重合体エマルジョン、(メタ)アクリルエステ

ル系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョンなどの水性分散性樹脂；小麦、コーン、米、馬鈴薯、甘しょ、タピオカ、サゴ椰子などから得られる生澱粉；酸化澱粉、デキストリンなどの生澱粉分解産物；エーテル化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉などの澱粉誘導体；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）などのセルロース誘導体；グルコース、フルクトース、異性化糖、キシロースなどの単糖類；マルトース、ラクトース、スクロース、トレハロース、パラチノース、還元麦芽糖、還元パラチノース、還元乳糖などの二糖類；水あめ、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、乳糖オリゴ糖、大豆オリゴ糖、キシロオリゴ糖、カップリングシュガー、シクロデキストリン化合物などのオリゴ糖類；プルラン、ペクチン、寒天、コンニャクマンナン、ポリデキストロース、キサンタンガムなどの多糖類；アルブミン、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、アニオン変性PVA、アルギン酸ナトリウム、水溶性ポリエステルなどが挙げられる。上記コーティング剤におけるこれら成分の含有量は、通常、10質量%以下である。

[0050] 上記コーティング剤には、本発明の効果が損なわれない範囲で、顔料が含まれていても良い。顔料としては、一般に塗工紙製造分野で使用される無機顔料（クレー、カオリン、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、タルクなど）および有機顔料（プラスチックピグメントなど）が挙げられる。上記コーティング剤におけるこれら顔料成分の含有量は、通常、50質量%以下である。

[0051] 本発明の好適な実施態様は、上記コーティング剤が基材の表面に塗工されてなる塗工物である。基材としては紙基材やフィルム基材が好ましい。塗工物の製造方法は特に限定されず、コーティング剤を基材に塗工する工程と、塗工した後に基材を乾燥する工程とを備えるものである。

[0052] 上記紙基材としては、広葉樹クラフトパルプ、針葉樹クラフトパルプ等の

化学パルプやGP（碎木パルプ）、RGP（リファイナードパルプ）、TMP（サーモメカニカルパルプ）等の機械パルプ等を抄紙して得られる公知の紙または合成紙を用いることができる。また、上記紙基材としては、上質紙、中質紙、アルカリ性紙、グラシン紙、セミグラシン紙、または段ボール用、建材用、白ボール用、チップボール用等に用いられる板紙、白板紙等も用いることができる。なお、紙基材中には、有機および無機の顔料、並びに紙力増強剤、サイズ剤、歩留まり向上剤等の抄紙補助薬品が含まれてもよい。また、紙基材は各種表面処理が施されたものであってもよい。

[0053] 上記フィルム基材は熱可塑性樹脂からなるフィルム基材であることが好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドなどが挙げられる。

[0054] 塗工設備としては、2-ロールサイズプレス、ゲートロールサイズプレス、メタリングサイズプレス、エアナイフコーター、バーコーター、ロールコーター、ブレードコーター等が挙げられる。塗工速度は100～2,000 m/分であることが好ましい。塗工速度が100 m/分未満の場合、生産効率が低下するおそれがある。塗工速度は300 m/分以上であることがより好ましい。一方、塗工速度が2,000 m/分を超える場合、均一に塗工することができないおそれがある。塗工速度は1,800 m/分以下であることがより好ましい。塗工量は紙の性状に応じて任意に選択することができるが、通常、紙の片面当たり0.05～10 g/m<sup>2</sup>程度が好適である。

[0055] 塗工後の乾燥は、例えば熱風、赤外線、加熱シリンダーやこれらを組み合わせた方法により行うことができる。乾燥した塗工物は、調湿およびカレンダー処理することにより、バリアー性を更に向上させることができる。調湿条件としては、紙中水分率が5～20質量%となるような条件が望ましい。また、カレンダー処理条件としては、ロール温度が常温～200℃、ロール線圧20～350 kg/cmが好ましい。

[0056] こうして得られる塗工物の透気度は10,000 sec以上であることが好ましく、20,000 sec以上であることがより好ましい。透気度が1

0, 000 sec未満の場合、トルエンバリアー性に劣るおそれがある。

[0057] 塗工物の種類は、特に限定されず、剥離紙原紙、バリアー紙、耐油紙、包装紙、板紙、ポリエチレン系離型フィルム、ポリプロピレン系離型フィルム、ポリエステル系離型フィルム、などが挙げられる。中でも、上記コーティング剤が紙基材の表面に塗工されてなる剥離紙原紙が本発明の好適な実施態様である。剥離紙原紙の表面には離型層が形成される。離型層の形成に際しては、溶剤系のシリコンや非溶剤系（エマルジョン系、オリゴマー系）のシリコンなどが用いられる。このとき、溶剤系のシリコンには溶剤（トルエンなど）が含まれているため、溶剤に対するバリアー性が要求される。また、非溶剤系のシリコンを用いる場合には耐水性が要求される。本発明の剥離紙原紙はこれらの要求を満たすものであるため、当該剥離紙原紙と、該剥離紙原紙の表面に形成される離型層とを有する剥離紙も好適な実施態様である。

## 実施例

[0058] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の実施例および比較例において「部」および「%」は特に断りのない限り質量基準を意味する。

### [0059] 実施例 1

#### [ビニルアルコール系共重合体の合成]

攪拌機、窒素導入口、添加剤導入口および開始剤添加口を備えた6 Lの反応槽に酢酸ビニル1200 g、メタノール1800 g、多官能単量体としてトリメチロールプロパンジアリルエーテル30.1 gを仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。反応槽内の温度を60℃に調整し、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）2.5 gを加えて重合を開始した。重合中は重合温度を60℃に維持した。3時間後に重合率が47%に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニル（以下、PVAcと略記することがある）のメタノール溶液を得た。こうして得られたPVAcの

再沈殿精製を、良溶媒としてアセトン、貧溶媒としてヘキサンを用いて5回  
行い、引き続き真空乾燥により精製後のPVAcを乾燥させた。その後、得  
られたPVAcを重クロロホルムへ溶解して<sup>1</sup>H-NMRの測定を実施した。  
測定結果を図2に示す。得られた図2のスペクトルから、主鎖に導入された  
トリメチロールプロパンジアリルエーテルの量は1.5モル%、側鎖に導入  
されたエチレン性二重結合は0.7モル%と算出された。

[0060] 上記PVAcのメタノール溶液の濃度を30%に調整し、アルカリモル比  
(NaOHのモル数/PVAc中のビニルエステル単位のモル数)が0.03  
となるようにNaOHメタノール溶液(10%濃度)を添加してけん化し  
た。得られたビニルアルコール系共重合体はメタノールで洗浄した。以上の  
操作によりけん化度98.6モル%のビニルアルコール系共重合体を得た。  
得られたビニルアルコール系共重合体を90℃の水に溶解させて4質量%お  
よび8質量%の水溶液を調製した。このとき、ビニルアルコール系共重合体  
は水に完全に溶解していた。この水溶液の粘度を、ブルックフィールド型粘  
度計を用いて、60rpm、20℃で測定したところ、それぞれ12.5及  
び82mPa・sであった。

[0061] [高速塗工性の評価]

上記で得られたビニルアルコール系共重合体を用いて濃度8%の水溶液(塗  
工液)を調製した。この塗工液を、ブレードコーターで塗工温度30℃、  
塗工速度1200m/分、紙-ブレード間の隙間0.004mmとして上質  
紙(坪量65g/m<sup>2</sup>)に塗工した。このときの塗工液にかかる剪断速度は5  
×10<sup>6</sup>/sとなる。塗工後、80℃のドラム乾燥機で5分間乾燥した。得ら  
れた塗工紙に塗工液が均一に塗られているかどうかの評価は、塗工紙の塗工  
面に着色トルエンを刷毛で塗り、以下の基準にしたがって判定した。

A: 裏抜けせず、塗工面の着色にムラがなかった。

B: 裏抜けはしないが、塗工面が不均一であり着色にムラがあった。

C: 裏抜けが若干見られ、かつ塗工面の着色にムラがあった。

D: 裏抜けが激しく、かつ塗工面の着色にムラがあった。

## [0062] [皮膜の耐水性の評価]

上記で得られたビニルアルコール系共重合体を用いて濃度4%の水溶液を調製した。この水溶液を20℃で流延し、厚み40 $\mu$ mの皮膜を得た。得られた皮膜を120℃で10分間熱処理した後、縦10cm、横10cmの大きさに切り出し、試験片を作製した。この試験片を20℃の蒸留水に30分間浸漬した後、取り出し（回収し）、表面に付着した水分をガーゼで拭き取り、水膨潤時の質量を測定した。次いで、水膨潤時の質量を測定した試験片を105℃で16時間乾燥した後、乾燥時の質量を測定した。ここで水膨潤時の質量を乾燥時の質量で除した値を求めてこれを膨潤度（倍）とし、以下の基準に従って判定した。

A：8.0倍未満

B：8.0倍以上10.0倍未満

C：10.0倍以上であるか、または浸漬した試験片を回収することができなかった。

## [0063] [サイズプレス塗工試験]

（試料の準備）

上記で得られたビニルアルコール系共重合体を用いて濃度8質量%の水溶液を調製した。そしてこの水溶液を、試験用2-ロールサイズプレス機（熊谷理機工業製）を用いて、50℃にて100m/分の条件で、坪量80g/m<sup>2</sup>のグラシン紙（カナディアンスタンダードフリーネス：200ml）に塗工した。塗工後、110℃で1分間乾燥させ、塗工紙を得た。塗工液の固形分換算の塗工量（両面）は1.8g/m<sup>2</sup>であった。

## [0064] （カレンダー処理）

上記工程にて得られた塗工紙を、恒温恒湿機にて72時間調湿し、含水率を17質量%に調整した。含水率の測定はJIS P8127に準拠して行った。その後、スーパーカレンダー処理（150℃、250kg/cm、10m/分 1回処理）してサンプルを得た。このサンプルの物性を以下の測定方法に従って評価した。

## [0065] (透気度の測定)

J I S P 8 1 1 7 に準じて王研式滑度透気度試験器を用いてサンプルの透気度を測定した。結果を表 2 に示す。

## [0066] (トルエンバリアー性の評価)

サンプルの塗工面上に着色トルエン (赤) を塗布 (5 × 5 c m) 後、裏面への裏抜け (小さな赤色の斑点ないし塗布面の全面着色) の度合いを以下の基準に従って判定した。

A : 裏面に斑点はなかった。

B : 斑点が多数発生した (トルエン塗布面の約 1 0 ~ 2 0 % 程度) 。

C : 塗布面の約 5 0 % が着色した。

D : 塗布面全体が着色した。

## [0067] [シリコーン皮膜の剥離性]

上記で得られたビニルアルコール系共重合体を用いて濃度 4 % の水溶液を調製した。そしてこの水溶液を、2 0 ° C で流延し、厚み 4 0 μ m の皮膜を得た。得られた皮膜の上に東レダウコーニング社製シリコーン「L T C 1 0 5 6 L」および白金触媒「S R X 2 1 2 C A T A L Y S T」の混合液 (混合質量比 1 0 0 / 0 . 6) を、アプリケーションバーを用いて、塗工量が 1 . 5 g / m<sup>2</sup> となるように塗工し、1 1 0 ° C で 8 分間乾燥させ、シリコーン塗工皮膜を得た。得られたシリコーン層を親指で強く 1 0 回擦り、剥がれるシリコーン層の様子から以下の基準に従ってシリコーンとビニルアルコール系共重合体の密着性を評価した。

A : シリコーン皮膜は全く剥がれ落ちなかった。

B : シリコーン皮膜が部分的に剥がれ落ちた。

C : シリコーン皮膜がほぼすべて剥がれ落ちた。

## [0068] [エステル化によるビニルエステル系共重合体の合成]

上記で得られたビニルアルコール系共重合体 1 g、無水酢酸 1 7 . 8 g、ピリジン 3 . 5 g を 1 0 0 m L の試験管中に秤量し、テフロン (登録商標) 製の棒を用いて混ぜ合わせた。試験管を氷冷し、ジメチルアミノピリジン 0

． 1 1 g を試験管中に加え、氷冷しながら3分間テフロン（登録商標）製の棒で混ぜ合わせた。その後試験管を60℃に設定したオイルバス中で加熱し、30分おきに内容物をテフロン（登録商標）製の棒で混ぜ合わせ、加熱開始から240分後に投入したビニルアルコール系共重合体はすべて溶解した。さらに60分間、60℃での加熱を継続した後、得られたビニルエステル系共重合体の溶液を、蒸留水500mL中にゆっくりと滴下し、ビニルエステル系共重合体を水中に析出させた。水を除去後、アセトン、水を用いての再沈殿精製を3回行った後、煮沸した蒸留水での洗浄を3回行った。得られたビニルエステル系共重合体を真空乾燥により乾燥しビニルエステル系共重合体を得た。当該共重合体の重量平均分子量Mw及び極限粘度 $[\eta]$ を下述の方法で測定した。

[0069] [重量平均分子量及び極限粘度の測定]

上記で得られたビニルエステル系共重合体をTHFへ濃度0.4質量%で溶解し、その重量平均分子量Mwおよび極限粘度 $[\eta]$ を、多角度光散乱検出器（Multi-Angle Light Scattering, MALS）および粘度検出器（VIS）を接続したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い測定した。なお重量平均分子量Mwの算出には別途測定して算出した示差屈折率 $(dn/dc)$ 、0.0583mL/gを用いた。測定条件は以下の通りである。

多角度光散乱検出器：Wyatt Technology社製 DOWN EOS

高感度示差屈折率検出器：Wyatt Technology社製 Optilab rEX

粘度検出器：Wyatt Technology社製 Viscostar II

ポンプ：Waters社製 Alliance-2695

カラム：Shodex社製 KF802+KF806L × 2

移動相：テトラヒドロフラン（THF）

測定温度：40℃

注入量：100 μL

$d_n/d_c = 0.0583 \text{ mL/g}$

[0070] 実施例 2～10

表 1 に示すように重合条件を変えた以外は実施例 1 と同様にしてビニルアルコール系共重合体を得た。そして、得られたビニルアルコール系共重合体について、実施例 1 と同様の評価を実施した。その結果を表 1 及び 2 に示す。

[0071] 実施例 11

攪拌機、窒素導入口、添加剤導入口および開始剤添加口を備えた 6 L の反応槽に酢酸ビニル 2250 g、メタノール 750 g、アセトアルデヒド 40 g を反応器に仕込み、窒素ガスのバブリングにより反応器内を窒素置換した。反応槽内の温度を 60℃ に調整し、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 5.7 g を加えて重合を開始した。重合中は重合温度を 60℃ に維持した。7 時間後に重合率が 90% に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニル(以下、PVAc と略記することがある)のメタノール溶液を得た。上記 PVAc のメタノール溶液の濃度を 30% に調整し、アルカリモル比(NaOH のモル数/PVAc 中のビニルエステル単位のモル数)が 0.05 となるように NaOH メタノール溶液(10% 濃度)を添加してけん化した。得られたビニルアルコール系重合体はメタノールで洗浄したのち、熱風乾燥機(設定温度 100℃)内で、1 時間乾燥させた。以上の操作によりけん化度 99.5 モル%のビニルアルコール系重合体を得た。次にこのビニルアルコール系重合体を空気気流下、120℃で 8 時間熱処理を行い、二重結合を有するビニルアルコール系重合体を得た。このビニルアルコール系重合体を重ジメチルスルホキシドへ溶解して<sup>1</sup>H-NMR の測定を実施した。測定結果を図 3 に示す。得られた図 3 のスペクトルから、導入されたエチレン性二重結合は 0.4 モル%と算出された。こうして得られたビニルアルコール系重合体を用い

、実施例1と同様に各評価を実施した。その結果を表1及び2に示す。

[0072] 比較例1～7

ビニルアルコール系重合体を合成する代わりに、株式会社クラレ製「PVA-105」、「PVA-117」、「PVA-124」、「PVA-145」、「KL-118」、「R-2105」及び「R-1130」のいずれかを用いた以外は実施例1と同様に各評価を実施した。その結果を表1及び2に示す。なお、「PVA-105」、「PVA-117」、「PVA-124」、「PVA-145」は無変性ポリビニルアルコールである。「KL-118」は、カルボン酸基を有する単量体単位を含有する変性ポリビニルアルコールである。「R-2105」及び「R-1130」は、シリル基を有する単量体単位を含有する変性ポリビニルアルコールである。これらのPVAは、株式会社クラレから市販されている。

[0073] 比較例8

攪拌機、添加剤導入口を備えた3Lの反応槽中でクラレ社製「PVA-117」100gを900gの水中に溶解させ、塩酸を加えて水溶液のpHを1.5に調整した。この反応槽を90℃に昇温したのち、1.45gの10-ウンデシレンアルデヒドを添加剤導入口から投入し、30分間攪拌を継続した。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液を投入しpHを7に調整し反応を完了させ、二重結合を有するビニルアルコール系共重合体の水溶液を得た。次にこの水溶液をヘキサン3L中に投入し、ビニルアルコール系共重合体をヘキサン中で析出させ、固体をろ過後、残存するヘキサンを減圧化で乾燥する事によりビニルアルコール系共重合体を固体として取り出した。取り出したビニルアルコール系共重合体を重ジメチルスルホキシドに溶解して<sup>1</sup>H-NMRの測定を実施した。その結果、導入されたエチレン性二重結合は0.4モル%と算出された。こうして得られたビニルアルコール系共重合体を用い、実施例1と同様に各評価を実施した。その結果を表1及び2に示す。

[0074] 比較例9

攪拌機、窒素導入口および開始剤添加口を備え、大気圧より高い圧力に保

持可能な5 Lの反応槽に酢酸ビニル860g、メタノール140gを仕込み、窒素ガスのバブリングにより反応器内を窒素置換した。反応槽内の温度を80℃に調整し、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.04gを加えて、密閉系で重合を開始した。重合中は重合温度を80℃に維持した。4時間後に重合率が60%に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、PVAcのメタノール溶液を得た。上記PVAcのメタノール溶液の濃度を30%に調整し、アルカリモル比(NaOHのモル数/PVAc中のビニルエステル単位のモル数)が0.03となるようにNaOHメタノール溶液(10%濃度)を添加してけん化した。得られたビニルアルコール系重合体はメタノールで洗浄したのち、熱風乾燥機(設定温度100℃)内で、1時間乾燥させた。以上の操作によりけん化度98.5モル%のビニルアルコール系重合体を得た。こうして得られたビニルアルコール系重合体を用い、実施例1と同様に各評価を実施した。その結果を表1及び2に示す。

[0075] [表1]

	PVA (銘柄)	重合条件					ビニルアルコール系重合体				
		酢酸ビニル 仕込み量 (g)	メタノール 仕込み量 (g)	変性剤		重合率 (%)	変性剤の 導入量 (mol%)	分子中の エチレン性 二重結合量 (mol%)	けん化度 (mol%)	水溶液粘度(mPa·s)	
				種類	仕込み量 (g)					4%	8%
実施例1	—	1200	1800	トリメチロールプロパンジアリルエーテル	30.1	47	1.5	0.7	98.6	12.5	82
実施例2	—	1200	1000	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	19.8	58	1.1	0.5	98.3	25.0	256
実施例3	—	1200	1000	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	19.8	58	1.1	0.5	93.4	21.6	205
実施例4	—	1200	1200	1,4-ブタンジオールジビニルエーテル	4.0	60	0.2	0.1	98.1	11.4	84
実施例5	—	1050	1950	トリエチレングリコールジビニルエーテル	24.6	55	1	0.5	98.6	4.5	25.2
実施例6	—	1800	1200	トリメチロールプロパンジアリルエーテル	22.0	50	0.7	0.4	98.6	22.4	210
実施例7	—	1500	1500	トリメチロールプロパンジアリルエーテル	10.5	60	0.4	0.2	98.9	14.0	90
実施例8	—	1050	1950	トリメチロールプロパンジアリルエーテル	6.4	50	0.35	0.18	98.2	5.1	29
実施例9	—	840	1160	ペンタエリスリトールトリアリルエーテル	16.6	50	0.7	0.3	98.8	18.9	175
実施例10	—	840	1160	ペンタエリスリトールトリアリルエーテル	16.6	50	0.7	0.3	92.6	17.3	156
実施例11	—	2250	750	—	—	90	—	0.4	99.5	6.7	32
比較例1	PVA-105	—	—	—	—	—	—	—	98.5	5.6	30.2
比較例2	PVA-117	—	—	—	—	—	—	—	98.5	28.0	352
比較例3	PVA-124	—	—	—	—	—	—	—	98.5	60.0	1020
比較例4	PVA-145	—	—	—	—	—	—	—	98.5	315.0	> 10,000
比較例5	KL-118	—	—	(カルボン酸基)	—	—	—	—	97.0	31.5	620
比較例6	R-2105	—	—	(シリル基)	—	—	—	—	98.5	5.3	32
比較例7	R-1130	—	—	(シリル基)	—	—	—	—	98.5	25.0	450.0
比較例8	PVA-117	—	—	10-ウンデシレンアルデヒド	1.45	—	0.4	0.4	98.5	40.0	550
比較例9	—	860	140	—	—	60	—	—	98.5	28.0	300.0

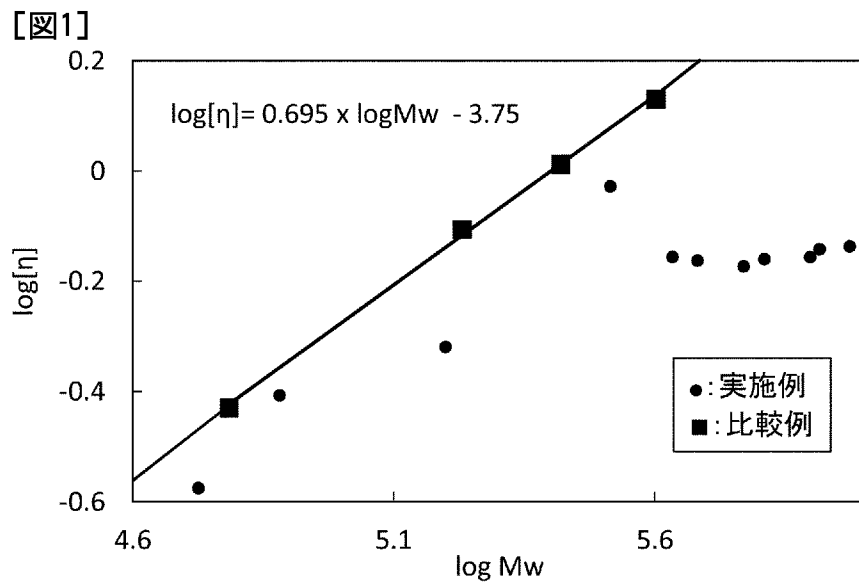
[0076]

[表2]

	ビニルエステル系重合体					高速塗工性	耐水性	サイズプレス塗工試験			シリコーン 皮膜の 剥離性
	重量平均 分子量 (Mw)	log Mw	極限粘度 [ $\eta$ ] (dL / g)	log [ $\eta$ ]	(log [ $\eta$ ] <sup>+</sup> 3.75) / log Mw			塗工量 (g/m <sup>2</sup> )	透気度 (sec)	トルエン バリアー 性	
実施例1	480,000	5.7	0.688	-0.162	0.631	A	A	1.7	16000	B	A
実施例2	823,000	5.9	0.722	-0.142	0.610	B	A	1.8	68000	A	A
実施例3	940,000	6.0	0.731	-0.136	0.605	B	B	1.7	> 10万	A	A
実施例4	327,000	5.5	0.938	-0.028	0.675	A	B	1.8	15000	B	B
実施例5	158,000	5.2	0.480	-0.319	0.660	A	B	1.9	14000	B	A
実施例6	789,600	5.9	0.698	-0.156	0.609	B	A	1.5	59000	A	A
実施例7	626,000	5.8	0.710	-0.149	0.621	B	B	1.7	18000	B	A
実施例8	53,100	4.7	0.251	-0.600	0.667	A	B	1.9	8900	B	A
実施例9	589,000	5.8	0.672	-0.173	0.620	B	A	1.5	62000	A	A
実施例10	645,000	5.8	0.692	-0.160	0.618	B	B	1.8	> 10万	A	A
実施例11	76,000	4.9	0.392	-0.407	0.685	A	B	1.9	11000	B	B
比較例1	60,800	4.8	0.372	-0.429	0.694	A	C	1.8	2400	D	C
比較例2	170,000	5.2	0.784	-0.106	0.697	C	B	1.6	7800	C	C
比較例3	263,000	5.4	1.03	0.013	0.694	D	A	1.7	12000	B	C
比較例4	400,000	5.6	1.35	0.130	0.693	塗工不可	A	塗工不可		C	
比較例5	200,000	5.3	0.859	-0.066	0.695	C	C	1.9	9200	B	C
比較例6	55,000	4.7	0.350	-0.455	0.695	A	B	1.8	5600	D	B
比較例7	185,000	5.3	0.814	-0.089	0.695	D	A	1.7	24000	B	B
比較例8	174,000	5.2	0.780	-0.108	0.695	D	B	1.8	8200	B	A
比較例9	173,000	5.2	0.794	-0.100	0.697	B	C	1.6	6800	C	C

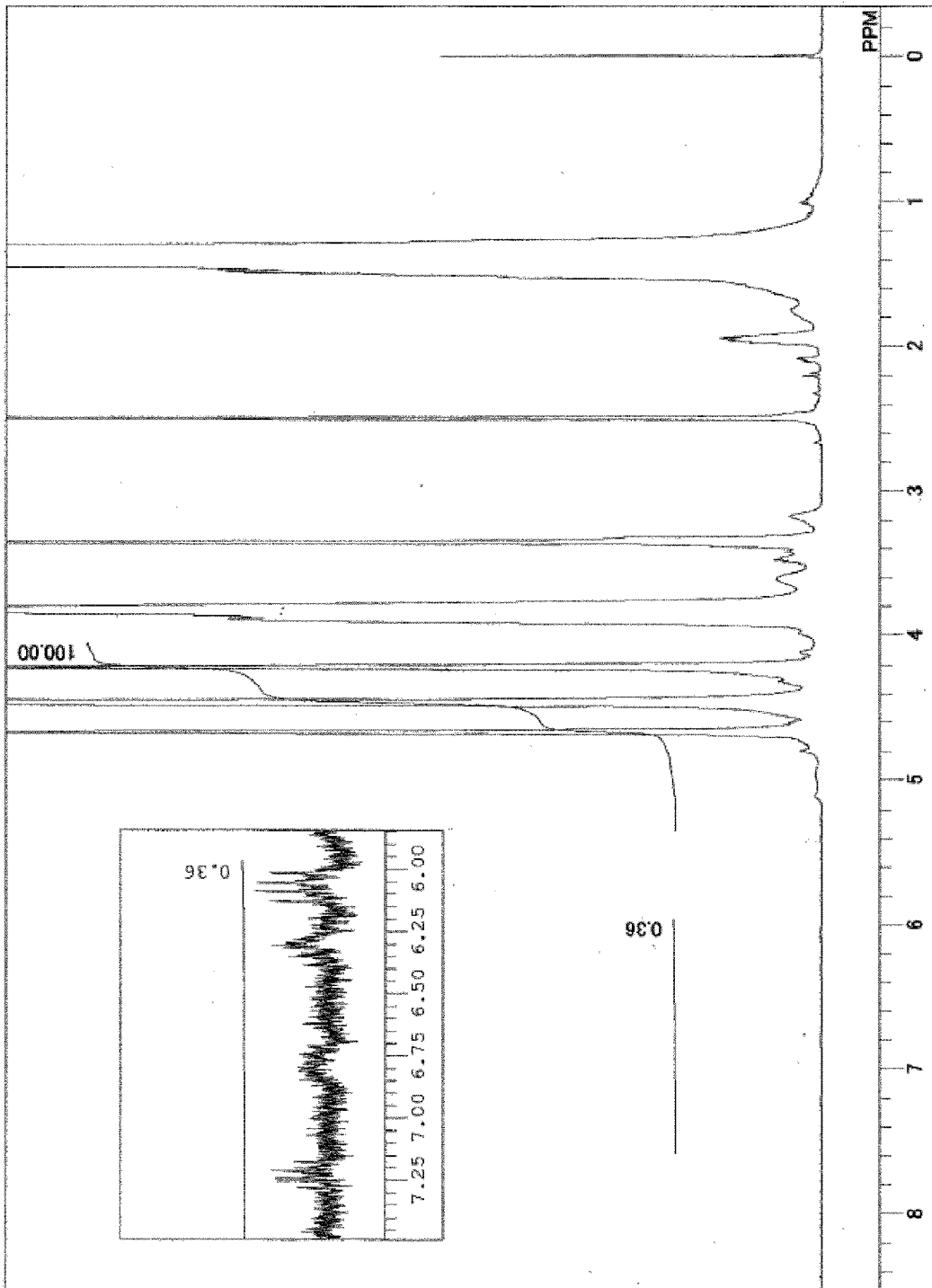
## 請求の範囲

- [請求項1] エチレン性二重結合を有し、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体であって；  
前記ビニルアルコール系重合体が水溶性であり、  
ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する前記エチレン性二重結合のモル比が0.05/100～2/100であり、かつ  
前記ビニルアルコール系重合体をエステル化して得られるビニルエステル系重合体の極限粘度 $[\eta]$ と重量平均分子量 $M_w$ が下記式(1)及び式(2)を満たすことを特徴とするビニルアルコール系重合体。  
4.  $7 \leq \log M_w \leq 6.3$  (1)  
0.60 <  $(\log [\eta] + 3.75) / \log M_w < 0.69$  (2)
- [請求項2] 主鎖がエチレン性二重結合を有する請求項1に記載のビニルアルコール系重合体。
- [請求項3] 側鎖がエチレン性二重結合を有する請求項1に記載のビニルアルコール系重合体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のビニルアルコール系重合体を含有する水溶液。
- [請求項5] 請求項4に記載の水溶液からなるコーティング剤。
- [請求項6] 請求項5に記載のコーティング剤が紙基材またはフィルム基材の表面に塗工されてなる塗工物。
- [請求項7] 請求項5に記載のコーティング剤が紙基材の表面に塗工されてなる剥離紙原紙。
- [請求項8] 請求項7に記載の剥離紙原紙と、該剥離紙原紙の表面に形成される離型層とを有する剥離紙。





[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079298

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F16/06(2006.01)i, C09D129/04(2006.01)i, D21H19/20(2006.01)i, D21H27/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F16/06, C09D129/04, D21H19/20, D21H27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-286153 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2001-72720 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 March 2001 (21.03.2001), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-89492 A (Kao Corp.), 07 April 2005 (07.04.2005), entire text (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 December 2015 (25.12.15)Date of mailing of the international search report  
12 January 2016 (12.01.16)Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-89536 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2013-79374 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 May 2013 (02.05.2013), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2013-531136 A (Ahlstrom Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), entire text; all drawings & US 2013/0040134 A1 entire text; all drawings & WO 2011/104427 A1 & EP 2539505 A1 & DE 202011003029 U & FR 2956671 A & CA 2786827 A & TW 201137012 A & CN 102762793 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F16/06(2006.01)i, C09D129/04(2006.01)i, D21H19/20(2006.01)i, D21H27/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F16/06, C09D129/04, D21H19/20, D21H27/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-286153 A（積水化学工業株式会社）1995.10.31, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2001-72720 A（株式会社クラレ）2001.03.21, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2005-89492 A（花王株式会社）2005.04.07, 全文（ファミリーなし）	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
25.12.2015	12.01.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-89536 A (積水化学工業株式会社) 2006.04.06, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-79374 A (株式会社クラレ) 2013.05.02, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-531136 A (アールストロム コーポレイション) 2013.08.01, 全文全図 & US 2013/0040134 A1, 全文全図 & WO 2011/104427 A1 & EP 2539505 A1 & DE 202011003029 U & FR 2956671 A & CA 2786827 A & TW 201137012 A & CN 102762793 A	1-8