

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法およびそれにより得られたポリビニルアルコール系樹脂

技術分野

[0001] 本発明は透明性および耐水性に優れたポリビニルアルコール系樹脂の製造方法およびその製造方法により得られたポリビニルアルコール系樹脂および用途に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（以下、ポリビニルアルコールを「PVA」と略記することがある）は水溶性合成高分子として知られており、ビニロン繊維の原料、紙のコート・サイズ剤や繊維のサイジング剤、紙用接着剤、乳化重合用・懸濁重合用の分散安定剤、セラミック等の無機物質バインダー、水溶性フィルム、偏光膜等の光学フィルム用、医療材料等多くの用途に使用されており、環境への負荷も少なく生体にも優しいことが知られている。

[0003] PVAの用途をさらに拡大するためにPVAを変性する試みがなされており、その一つとしてPVAへの反応性カルボニル基の導入が挙げられ、ジアセトンアクリルアミドを導入した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系樹脂を「PVA系樹脂」と略記することがある）が知られている。

[0004] ジアセトンアクリルアミドを導入したPVA（以下、ジアセトンアクリルアミドを導入したPVAを「DA-PVA系樹脂」と略記することがある）は、水酸基同士の水素結合による水溶性低下が少ないため、冷水易溶性フィルムや感光性平板印刷版保護層用材料として、また反応性カルボニル基を有することから、カルボニル基と反応する架橋剤を使用することで耐水性に優れた材料を提供することが可能となるため、感熱記録材料の保護層やインクジェット記録材料、フィルムとして利用されることや水性ゲルとして利用さ

れることが知られている。（特許文献１～８）

[0005] これら材料としてＤＡ－ＰＶＡ系樹脂は利用されるが、ＤＡ－ＰＶＡ系樹脂は反応性カルボニル基の影響により水溶液にした際の透明性が悪い場合があり、例えばフィルム状態や水性ゲルにおいて透明性が低下し外観が悪くなったり、インク受容性や発色性に影響を与える、耐水性が十分でない等の問題を抱えていた。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献１：特開平８－１５１４１２号公報
特許文献２：特開２０１１－２１５４７６号公報
特許文献３：特開２０００－１５９３２号公報
特許文献４：特開平１１－３１４４５７号公報
特許文献５：特開２００６－２８１４７４号公報
特許文献６：特開２００７－１３６８５３号公報
特許文献７：特開２０００－１７７０６６号公報
特許文献８：特開平１０－２８７７１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記問題を解決するポリビニルアルコール系樹脂の製造方法およびその製造方法により得られたポリビニルアルコール系樹脂および用途に関する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、脂肪族ビニルエステル（Ａ）とジアセトンアクリルアミド（Ｂ）を共重合する際の重合収率、添加割合をコントロールすることで、前記した課題を解決できることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は以下の発明に関する。

〔１〕脂肪族ビニルエステル（Ａ）とジアセトンアクリルアミド（Ｂ）をアルコール溶媒中、重合触媒の存在下で共重合する工程において、ジアセトンアクリルアミド（Ｂ）の少なくとも一部を追加仕込みする共重合方法であり、重合終了時の重合収率（ａ）と、ジアセトンアクリルアミド（Ｂ）の追加仕込み終了時の重合収率（ｂ）の比（ａ）／（ｂ）が１．０１～１．１０の範囲にあり、得られた共重合体を鹼化することを特徴とするポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

〔２〕ジアセトンアクリルアミド（Ｂ）の初期仕込み量（ｃ）と追加仕込み量（ｄ）の重量割合（ｃ）／（ｄ）が０／１００．０～１５．０／８５．０の範囲にあることを特徴とする前記〔１〕に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

〔３〕重合終了時のジアセトンアクリルアミド（Ｂ）の残存量（ｅ）および重合終了時の脂肪族ビニルエステル（Ａ）の残存量（ｆ）とした場合、（ｅ）／（（ｅ）＋（ｆ））で表されるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が０．５％以下であり、得られた共重合体を鹼化することを特徴とする前記〔１〕または〔２〕記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

〔４〕脂肪族ビニルエステル（Ａ）が酢酸ビニルであることを特徴とする前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

〔５〕前記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の製造方法によって得られるポリビニルアルコール系樹脂。

〔６〕ジアセトンアクリルアミド（Ｂ）単位が１．０～１５．０モル％、鹼化度８０．０モル％以上、４％水溶液粘度が２．０ｍＰａ・ｓ以上、４％水溶液透明度が９０％以上であることを特徴とする前記〔５〕記載のポリビニルアルコール系樹脂。

〔７〕前記〔５〕または〔６〕に記載のポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とするコーティング剤。

〔８〕前記〔７〕に記載のコーティング剤を基材に塗工してなる塗工物。

〔 9 〕 前記〔 7 〕に記載のコーティング剤を基材に塗工してなる感熱記録材料。

〔 1 0 〕 前記〔 7 〕に記載のコーティング剤を基材に塗工してなるインクジェット記録材料。

〔 1 1 〕 前記〔 5 〕または〔 6 〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とするフィルム。

〔 1 2 〕 前記〔 5 〕または〔 6 〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする水性ゲル。

発明の効果

〔0010〕 本発明のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法により得られたポリビニルアルコール系樹脂は、水溶液における透明性が高いため、フィルムや水性ゲルにした際にも透明性が高いことから外観も良く、また感熱記録材料やインクジェット記録材料に用いた際にはインク受容性、発色性も改善され、耐水性も向上する。

発明を実施するための形態

〔0011〕 以下、本発明のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法およびそれにより得られたポリビニルアルコール系樹脂を詳細に説明する。

〔0012〕 本発明の製造方法は、脂肪族ビニルエステル（A）とジアセトンアクリルアミド（B）をアルコール溶媒中、重合触媒の存在下で共重合する工程において、ジアセトンアクリルアミド（B）の少なくとも一部を追加仕込みする共重合方法であり、重合終了時の重合収率（a）と、ジアセトンアクリルアミド（B）の追加仕込み終了時の重合収率（b）の比（a）／（b）が1.01～1.10の範囲にあり、得られた共重合体を鹼化することを特徴とする。本明細書における重合収率の算出方法は、後記の実施例に記載のとおりである。

〔0013〕 本発明で使用される脂肪族ビニルエステルとしては、特に限定されないが、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、中でも酢酸ビニルが工業的に好ましい。

- [0014] 本発明で使用されるアルコール溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類が挙げられ、中でもメタノールが工業的に好ましい。
- [0015] 本発明で使用される重合触媒は、特に限定されず、通常アゾ系化合物や過酸化物が用いられる。
- [0016] また重合の際、脂肪族ビニルエステルの加水分解を防止する目的で酒石酸、クエン酸、酢酸等の有機酸を添加してもよい。
- [0017] 本発明の脂肪族ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドをアルコール溶媒中、重合触媒の存在下で共重合する工程において、ジアセトンアクリルアミドの少なくとも一部を追加仕込みする。該工程において、重合終了時の重合収率（a）とジアセトンアクリルアミドの追加仕込み終了時の重合収率（b）の比である（a）／（b）は、1.01～1.10の範囲にあるのが好ましく、1.02～1.09の範囲にあるのがより好ましく、1.03～1.08の範囲にあるのがさらに好ましい。（a）／（b）が1.01を下回る場合、未反応のジアセトンアクリルアミドが残留するため、工業的に好ましくない。また1.10を超える場合、ジアセトンアクリルアミドが消費され脂肪族ビニルエステルのみの重合となるため、ジアセトンアクリルアミド導入が不均一となり耐水性が低下するという問題がある。
- [0018] また、前記共重合を行う工程において、ジアセトンアクリルアミドの少なくとも一部を追加仕込みする際、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）と追加仕込み量（d）の重量割合（重量比率）（c）／（d）は、0／100.0～15.0／85.0の範囲にあるのが好ましく、1.0／99.0～13.0／87.0の範囲にあるのがより好ましく、2.0／98.0～10.0／90.0の範囲にあるのがさらに好ましい。ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）が15.0を超える場合、ジアセトンアクリルアミドの導入が不均一となり、水溶液の透明性、インク受容性、発色性、耐水性が低下するという問題がある。本明細書における追加仕込み量の重量割合の算出方法は、後記の実施例に記載のとおりである。

[0019] さらに、前記共重合を行う工程において、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量（e）および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量（f）とした場合、 $(e) / ((e) + (f))$ で表されるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.5%以下であることが好ましく、より好ましくは0.3%以下であり、さらに好ましくは0.1%以下である。 $(e) / ((e) + (f))$ で表されるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.5%を超える場合、製造工程中にジアセトンアクリルアミドが残留するため工業的に好ましくない。本明細書におけるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率の算出方法は、後記の実施例に記載のとおりである。

[0020] 本発明の脂肪族ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドの共重合の工程においては、ジアセトンアクリルアミドを本発明の範囲で追加仕込みするが、追加方法に特に制限はなく、連続的添加、間欠的添加いずれの方法であっても問題なく、また本発明の効果を損なわない範囲で添加速度を重合中に変更することも特に制限されない。

[0021] 本発明の脂肪族ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドの共重合の際には、重合容器の形状、重合攪拌機の種類、さらには重合温度や、重合容器内の圧力等いずれも公知の方法を使用してもかまわない。また、鹼化物の乾燥、粉碎方法も特に制限はなく、公知の方法を使用してもかまわない。重合の終了には、特に限定されないが、重合停止剤を使用することができる。重合停止剤は、特に限定されず、例えば、m-ジニトロベンゼン等が挙げられる。

[0022] 本発明の脂肪族ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドの共重合の際には、本発明の効果を阻害しない範囲で脂肪族ビニルエステル、ジアセトンアクリルアミドを有する不飽和単量体と共重合可能な他の不飽和単量体、例えば、（メタ）アクリル酸；マレイン酸；無水マレイン酸；フマル酸；クロトン酸；イタコン酸；ウンデシレン酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体、マレイン酸モノメチル；イタコン酸モノメチル等の不飽和二塩基酸モノアルキルエステル類、アクリルアミド；ジメチルアクリルアミド；ジメチルア

ミノエチルアクリルアミド；ジエチルアクリルアミド；ジメチルアミノプロピルアクリルアミド；イソプロピルアクリルアミド；N-メチロールアクリルアミド；N-ビニルアセトアミド等のアミド基含有不飽和単量体、塩化ビニル；フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類、アリルグリシジルエーテル；グリシジルメタクリレート等のグリシジル基を有する不飽和単量体、N-ビニル-2-ピロリドン；N-ビニル-3-プロピル-2-ピロリドン；N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン；N-ビニル-5,5-ジメチル-2-ピロリドン；N-ビニル-3,5-ジメチル-2-ピロリドン；N-アリル-2-ピロリドン等の2-ピロリドン環含有不飽和単量体、メ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；ラウリルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル；ステアリルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、アクリロニトリル；メタアクリロニトリル等のニトリル類、アリルアルコール；ジメチルアリルアルコール；イソプロペニルアリルアルコール；ヒドロキシエチルビニルエーテル；ヒドロキシブチルビニルエーテル等の水酸基含有不飽和単量体、アリルアセテート；ジメチルアリルアセテート；イソプロペニルアリルアセテート等のアセチル基含有不飽和単量体、(メタ)アクリル酸メチル；(メタ)アクリル酸エチル；アクリル酸-2-エチルヘキシル；アクリル酸-n-ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、トリメトキシビニルシラン；トリブチルビニルシラン；ジフェニルメチルビニルシラン等のビニルシラン類、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート；ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート類、ポリオキシエチレン(メタ)アクリル酸アミド；ポリオキシプロピレン(メタ)アクリル酸アミド等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリル酸アミド類、ポリオキシエチレンビニルエーテル；ポリオキシプロピレンビニルエーテル等のポリオキシアルキレンビニルエーテル類、ポリオキシエチレンアリルエーテル；ポリオキシプロピレンアリルエーテル；ポリオキシエチレンビチルビニルエー

テル；ポリオキシプロピレンブチルビニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルビニルエーテル類、エチレン；プロピレン；*n*-ブテン；1-ヘキセン等の α -オレフィン類、3, 4-ジヒドロキシ-1-ブテン；3, 4-ジアシロキシ-1-ブテン；3-アシロキシ-4-ヒドロキシ-1-ブテン；4-アシロキシ-3-ヒドロキシ-1-ブテン；3, 4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン等のブテン類、4, 5-ジヒドロキシ-1-ペンテン；4, 5-ジアシロキシ-1-ペンテン；4, 5-ジヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン；4, 5-ジアシロキシ-3-メチル-1-ペンテン等のペンテン類、5, 6-ジヒドロキシ-1-ヘキセン；5, 6-ジアシロキシ-1-ヘキセン等のヘキセン類、*N*, *N*-ジメチルア릴アミン；*N*-ア릴ペラジン；3-ピペリジンアクリル酸エチルエステル；2-ビニルピリジン；4-ビニルピリジン；2-メチル-6-ビニルピリジン；5-エチル-2-ビニルピリジン；5-ブテニルピリジン；4-ペンテニルピリジン；2-(4-ピリジル)ア릴アルコール等のアミン系不飽和単量体、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩；*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩；*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドメチルベンゼンスルホン酸4級塩等の第四アンモニウム化合物を有する不飽和単量体、スチレン等の芳香族系不飽和単量体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩或いは有機アミン塩；2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩或いは有機アミン塩；2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩或いは有機アミン塩；ビニルスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩或いは有機アミン塩；アシルスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩或いは有機アミン塩；メタアシルスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩或いは有機アミン塩等のスルホン酸基を含有する不飽和単量体、グリセリンモノア릴エーテル；2, 3-ジアセトキシ-1-アシルオキシプロパン；2-アセトキ

シー１－アリルオキシ－３－ヒドロキシプロパン；３－アセトキシ－１－アリルオキシ－３－ヒドロキシプロパン；３－アセトキシ－１－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパン；グリセリンモノビニルエーテル；グリセリンモノイソプロペニルエーテル；アクリロイルモルホリン；ビニルエチレンカーボネート等から選ばれる１種以上と共重合したものであってもよい。この他、得られた変性ＰＶＡを本発明の効果を阻害しない範囲でアセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、アセトアセチル化、カチオン化等の反応によって後変性したものでよい。

[0023] 本発明の脂肪族ビニルエステルとジアセトンアクリルアミド共重合体の鹼化方法は、従来公知のアルカリ鹼化、酸鹼化を適用することができ、中でも共重合体のメタノール溶液またはメタノール、水、酢酸メチル、ベンゼン等の混合溶液に水酸化アルカリを添加して加アルコール分解する方法が工業的に好ましい。

[0024] 本発明のＤＡ－ＰＶＡ系樹脂中のジアセトンアクリルアミド単位含有量は、１．０～１５．０モル％であることが好ましく、より好ましくは１．５～１２．０モル％、さらに好ましくは２．０～１０．０モル％である。ジアセトンアクリルアミド単位含有量が１．０モル％を下回る場合、十分な耐水性が得られず、１５．０モル％を超える場合には、水への溶解性が低下するため好ましくない。

[0025] 本発明のＤＡ－ＰＶＡ系樹脂の鹼化度は８０．０モル％以上が好ましく、より好ましくは８５．０モル％以上で、さらに好ましくは８８．０モル％以上である。

[0026] また、本発明のＤＡ－ＰＶＡ系樹脂は水溶液として用いられ、その際の水溶液粘度は種々のものとすることができるが、４質量％水溶液粘度で２．０ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは３．０ｍＰａ・ｓ以上で、さらに好ましくは５．０ｍＰａ・ｓ以上である。

[0027] さらに、本発明のＤＡ－ＰＶＡ系樹脂の水溶液の４質量％透明度は、９０％以上が好ましく、９２％以上がより好ましく、９４％以上がさらに好まし

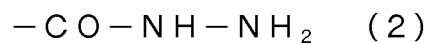
い。4質量%透明度が90%を下回る場合、水溶液の透明性が低く水溶液が濁ってしまうため、外観上好ましくない。

[0028] なお、鹼化度、4質量%水溶液粘度、4質量%透明度は、JIS K-6726（1994）に準じて測定した値である。

[0029] 本発明のDA-PVA系樹脂は必要に応じ架橋剤を配合することができる。架橋剤はジアセトンアクリルアミド単位のカルボニル基と反応性を有する官能基であれば何ら限定されるものではない。なかでも下記式（1）



で示されるヒドラジノ基、下記式（2）



で示されるヒドラジド基、及び下記式（3）



で示されるセミカルバジド基からなる群から選ばれる一種以上の官能基を2個以上有する化合物等が好適に挙げられる。

[0030] 具体例としては、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジヒドラジド、ヘキサデカンジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、1,3-ビス（ヒドラジノカルボノエチル）-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、ブタントリカルボヒドラジド、1,2,3-ベンゼントリヒドラジド、1,4,5,8,11-ナフトエ酸テトラヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、

N-アミノポリアクリルアミド等の多官能ヒドラジン及び多官能ヒドラジド化合物、N, N'-ヘキサメチレンビスセミカルバジド、ビューレットリートリ（ヘキサメチレンセミカルバジド）等の多官能セミカルバジド化合物が例示されるほか、これらの化合物にアセトン、メチルエチルケトン等の低沸点ケトン類を反応させた多官能ヒドラジン誘導体、多官能ヒドラジド誘導体及び多官能セミカルバジド誘導体等も含まれる。

[0031] 上記架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができ、架橋剤の添加量はDA-PVA系樹脂100質量部に対して1～30質量部が好ましく、2～20質量部がより好ましく、3～15質量部がさらに好ましい。架橋剤の添加量が少ないと、耐水性が低くなり、水性ゲルが形成できない。一方架橋剤の添加量が多すぎると、反応に寄与しない架橋剤が溶出するため耐水性が低下するおそれがある。

[0032] 本発明のDA-PVA系樹脂に架橋剤を添加する方法としては、通常はあらかじめ作製したDA-PVA系樹脂の水溶液に架橋剤又はその水溶液を添加し混合する。DA-PVA系樹脂水溶液の調整方法としては、あらかじめDA-PVA系樹脂を室温の水に分散し、攪拌しながら80℃以上に昇温し、完全に溶解した後冷却する従来公知のポリビニルアルコールの溶解方法で調整することができる。一方、架橋剤はDA-PVA系樹脂の水溶液に固体で添加してもかまわないが、より均一に反応させるため、あらかじめ架橋剤の水溶液を作製し、該水溶液をDA-PVA系樹脂に添加する方法が好ましい。

[0033] また、本発明のDA-PVA系樹脂の水溶液に架橋剤を添加した水溶液は経時的に増粘する。使用までの時間が比較的短ければ問題ないが、時間がかかると増粘し過ぎて使用できなかつたり、さらにはゲル化するというポットライフの問題が生じる場合がある。これを防ぐために水溶液に塩基性化合物を共存させることができる。前記の目的で添加する物質としては、水溶液のpHを高くする（pH7.5以上）ものであればよいが、中でも水溶性有機アミン又はアンモニアはDA-PVA系樹脂と架橋剤との反応抑制効果が高

いだけではなく、乾燥時に揮発してしまうので耐水性を阻害しないという特徴があるという点で好ましい。

[0034] 水溶性の塩基性化合物としては、水溶性有機アミン及びアンモニアの他には、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げられる。水溶性有機アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシエチル)-アミノメタン等の第一級アルカノールアミン；ジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ブチルメタノールアミン、N-アセチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の第二級アルカノールアミン；トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の第三級アルカノールアミン；メチルアミン、エチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の第一級アルキルアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン等の第二級アルキルアミン；トリメチルアミン等の第三級アルキルアミン等が挙げられ、これらから選ばれる1種以上を使用することができる。

[0035] 水溶性の塩基化合物の添加方法としては特に制限はなく、DA-PVA系樹脂水溶液に塩基性化合物を添加し、混合した後架橋剤を添加するのが一般的であるが、DA-PVA系樹脂水溶液に架橋剤を添加した後、一定時間放置し、架橋反応を進め水溶液が所望の粘度まで調整できた時点で、水溶性の塩基化合物を添加する方法でもよい。水溶性の塩基性化合物を添加する際の添加量については特に制限はないが、DA-PVA系樹脂100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、0.05~5質量部がより好ましい

。

- [0036] 本発明のD A - P V A系樹脂を含有するコーティング剤を基材に塗工して感熱記録材料を製造する際、感熱記録材料の保護層、感熱記録層、アンダーコート層やバックコート層のバインダー樹脂として使用される。また、感熱記録層のロイコ染料や顕色剤の分散バインダーとしても使用される。中でも保護層、感熱記録層、バックコート層に好適に用いられるが、感熱記録材料へのD A - P V A系樹脂の使用方法について何ら限定するものではない。
- [0037] 本発明のD A - P V A系樹脂を保護層、感熱記録層、バックコート層に用いる場合、架橋剤を併用することで耐水性、耐溶剤性、発色性に優れた感熱記録材料が得られる。
- [0038] 本発明のD A - P V A系樹脂を保護層に使用する場合、架橋剤の他本発明の効果を損なわない範囲で各種充填剤、高分子、ラテックスが併用される。
- [0039] 前記充填剤の具体例としては、例えば二酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸亜鉛、無定形シリカ等のケイ酸塩、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、タルク、クレイ、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ナイロン樹脂フィラー、スチレン／メタクリル酸共重合体フィラー、スチレン／ブタジエン共重合体フィラー、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体フィラー、ポリスチレン樹脂フィラー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、デンプン粒子等が挙げられる。
- [0040] 前記高分子の具体例としては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース類、ゼラチン、カゼイン、アルギン酸ソーダ、ポリ（メタ）アクリルアミドおよびその共重合物、ポリビニルピロリドンおよびその共重合物、ポリアクリル酸およびその塩等が挙げられる。
- [0041] 前記ラテックスの具体例としては、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、

エチレン／酢酸ビニル共重合体のエマルジョン等が挙げられる。

[0042] また本発明のD A－P V A系樹脂を感熱記録層に使用されるロイコ染料や顕色剤の分散バインダーとしても好適に用いられるが、前記ロイコ染料としては、特に制限はなく感熱記録材料に使用されているものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料等が挙げられる。

[0043] 前記ロイコ染料の具体例としては、例えば、2－アニリノ－3－メチル－6－ジブチルアミノフルオラン、3，3－ビス（p－ジメチルアミノフェニル）－フタリド、3，3－ビス（p－ジメチルアミノフェニル）－6－ジメチルアミノフタリド（別名クリスタルバイオレットラクトン）、3，3－ビス（p－ジメチルアミノフェニル）－6－ジエチルアミノフタリド、3，3－ビス（p－ジメチルアミノフェニル）－6－クロルフタリド、3，3－ビス（p－ジブチルアミノフェニル）フタリド、3－シクロヘキシルアミノ－6－クロルフフルオラン、3－ジメチルアミノ－5，7－ジメチルフルオラン、3－ジエチルアミノ－7－クロルフフルオラン、3－ジエチルアミノ－7－メチルフルオラン、3－ジエチルアミノ－7，8－ベンズフルオラン、3－ジエチルアミノ－6－メチル－7－クロルフフルオラン、3－（N－p－トリル－N－エチルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラン、2－{N－（3’－トリフルオルメチルフェニル）アミノ}－6－ジエチルアミノフルオラン、2－{3，6－ビス（ジエチルアミノ）－9－（o－クロルアニリノ）キサンチル安息香酸ラクタム}、3－ジエチルアミノ－6－メチル－7－（m－トリクロロメチルアニリノ）フルオラン、3－ジエチルアミノ－7－（o－クロルアニリノ）フルオラン、3－ピロリジノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－ジ－n－ブチルアミノ－7－o－クロルアニリノ）フルオラン、3－N－メチル－N，n－アミルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－N－メチル－N－シクロヘキシルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン、3－ジエチルアミノ－6－メチル－7－アニリノ

フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7

— α —ナフチルアミノ—4'—プロモフルオラン、3—ジエチルアミノ—6—クロル—7—アニリノフルオラン、3—ジエチルアミノ—6—メチル—7—メシチジノ—4'，5'—ベンゾフルオラン、3—N—メチル—N—イソプロピル—6—メチル—7—アニリノフルオラン、3—N—エチル—N—イソアミル—6—メチル—7—アニリノフルオラン、3—ジエチルアミノ—6—メチル—7—(2'，4'—ジメチルアニリノ)フルオラン、3—モルホリノ—7—(N—プロピル—トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3—ピロリジノ—7—トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3—ジエチルアミノ—5—クロル—7—(N—ベンジル—トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3—ピロリジノ—7—(ジ—p—クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、3—ジエチルアミノ—5—クロル—(α —フェニルエチルアミノ)フルオラン、3—(N—エチル—p—トルイジノ)—7—(α —フェニルエチルアミノ)フルオラン、3—ジエチルアミノ—7—(o—メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3—ジエチルアミノ—5—メチル—7—(α —フェニルエチルアミノ)フルオラン、3—ジエチルアミノ—7—ピベリジノフルオラン、2—クロル—3—(N—メチルトルイジノ)—7—(p—N—ブチルアニリノ)フルオラン、3，6—ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9，3')—6'—ジメチルアミノフタリド、3—(N—ベンジル—N—シクロヘキシルアミノ)—5，6—ベンゾ—7— α —ナフチルアミノ—4'—プロモフルオラン、3—ジエチルアミノ—6—クロル—7—アニリノフルオラン、3—N—エチル—N—(—2—エトキシプロピル)アミノ—6—メチル—7—アニリノフルオラン、3—N—エチル—N—テトラヒドロフルフリルアミノ—6—メチル—7—アニリノフルオラン、3—ジエチルアミノ—6—メチル—7—メシチジノ—4'，5'—ベンゾフルオラン、3—p—ジメチルアミノフェニル)—3—{1，1—ビス(p—ジメチルアミノフェニル)エチレン—2—イル}フタリド、3—(p—ジメチルアミノフェニル)—3—{1，1—ビス(p—ジメチルアミノフェニル)エチレン—2—イル}—6—ジメチルアミノフタリド、3—(p—ジメチル

アミノフェニル) - 3 - (1 - p - ジメチルアミノフェニル - 1 - フェニルエチレン - 2 - イル) フタリド、3 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (1 - p - ジメチルアミノフェニル - 1 - p - クロロフェニルエチレン - 2 - イル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4' - ジメチルアミノ - 2' - メトキシ) - 3 - (1' - p - ジメチルアミノフェニル - 1' - p - クロロフェニル - 1' , 3' - ブタジエン - 4' - イル) ベンゾフタリド、3 - (4' - ジメチルアミノ - 2' - ベンジルオキシ) - 3 - (1' - p - ジメチルアミノフェニル - 1' - フェニル - 1' , 3' - ブタジエン - 4' - イル) ベンゾフタリド、3 - ジメチルアミノ - 6 - ジメチルアミノ - フルオレン - 9 - スピロ - 3' - (6' - ジメチルアミノ) フタリド、3, 3 - ビス (2 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 2 - p - メトキシフェニル) エテニル) - 4, 5, 6, 7 - テトラクロロフタリド、3 - ビス {1, 1 - ビス (4 - ピロリジノフェニル) エチレン - 2 - イル} - 5, 6 - ジクロロ - 4, 7 - ジプロモフタリド、ビス (p - ジメチルアミノステリル) - 1 - ナフタレンスルホニルメタン、ビス (p - ジメチルアミノステリル) - 1 - p - トリルスルホニルメタン等が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0044] また前記顕色剤としては、特に制限はなく感熱記録材料に使用されているものの中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば4, 4' - イソプロピリデンビスフェノール、4, 4' - イソプロピリデンビス (o - メチルフェノール)、4, 4' - セカンダリーブチリデンビスフェノール、4, 4' - イソプロピリデンビス (2 - ターシャリーブチルフェノール)、p - ニトロ安息香酸亜鉛、1, 3, 5 - トリス (4 - ターシャリーブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌル酸、2, 2 - (3, 4' - ジヒドロキシジフェニル) プロパン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) スルフィド、4 - { β - (p - メトキシフェノキシ) エトキシ} サリチル酸、1, 7 - ビス (4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 3, 5 - ジオキサヘプタン、1, 5 - ビス (4 - ヒドロキシフェニチオ) - 5 -

オキサペンタン、フタル酸モノベンジルエステルモノカルシウム塩、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチル)フェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチル)フェノール、4, 4'-ジフェノールスルホン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン(4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン)、4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジフェノールスルホキシド、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食酸ラウリル、没食子酸オクチル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、サリチルアニリド、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、2, 4'-ジフェノールスルホン、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ジフェノールスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルジフェニルスルホン、1-アセチルオキシ-2-ナフトエ酸亜鉛、2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸亜鉛、2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸亜鉛、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールS、4, 4'-チオビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-クロロフェノール)等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

- [0045] また本発明のD A - P V A系樹脂を感熱記録材料に使用する際、感熱記録層、アンダーコート層、バックコート層には本発明の効果を損なわない範囲で公知の材料を併用することができ、特に限定されない。
- [0046] 本発明のD A - P V A系樹脂を含有するコーティング剤を基材に塗工しインクジェット記録材料を製造する際、本発明のD A - P V A系樹脂はインク受理層のバインダー樹脂として好適に用いられ、耐水性を必要とする場合は架橋剤を併用することができ、本発明の効果を損なわない範囲で他の樹脂を併用してもよく、製造方法に関しては従来公知の技術を用いることができるがこれに限定されない。
- [0047] また本発明のD A - P V A系樹脂をインクジェット記録材料のインク受理層のバインダー樹脂として用いる場合、インク受理層に用いられる充填材として多孔性無機微粒子が挙げられる。
- [0048] 前記多孔性無機微粒子の具体例としては、例えば湿式合成シリカ、コロイダルシリカ、気相法シリカ、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイ藻土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化スズゾル、酸化セリウムゾル、酸化ランタンゾル、酸化チタンゾル、酸化ネオジムゾル、酸化イットリウムゾル、コロイダルアルミナ、擬ベーマイトアルミナ、気相法アルミナ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料や無機ゾル等を用いることができ、目的に応じて、これらを単独または2種類以上を組み合わせる用いることができる。
- [0049] 前記多孔性無機微粒子の粒子径については特に制限はなく、使用する多孔性無機微粒子の種類に応じて選択される。例えば、湿式合成シリカの場合では、平均粒子径が1 ~ 12 μm のものが好ましく、コロイダルシリカの場合、平均粒子径は5 ~ 100 nmのものが好ましく、気相法アルミナおよび擬ベーマイトアルミナでは、平均粒子径はそれぞれ30 nm以下のものが好ま

しい。

[0050] 本発明のD A－P V A系樹脂を含有するフィルムは、冷水易溶性フィルムとして好適に用いられる。製造方法に関しては従来公知の技術を用いることができるが、これに限定されない。

[0051] 前記冷水易溶性フィルムは、本発明の効果が損なわれない範囲で、例えば、P V A、デンプン類、セルロース誘導体、ポリアクリル酸またはそのアルカリ金属塩等の水溶性高分子、水溶性乳化物、懸濁物あるいはクレー、酸化チタン等の顔料を含有したものであっても差し支えなく、必要に応じて可塑剤を添加してもよい。可塑剤の具体例としては、例えばグリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン等のグリセリン化合物およびポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレン付加物、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール化合物およびその誘導体、トリエタノールアミン、トリエタノールアミンアセテート等が挙げられる。

[0052] 本発明のD A－P V A系樹脂を含有する冷水易溶性フィルムは、ジアセトンアクリルアミドが均一に導入されるため、フィルムの透明性が高く、また冷水溶解性も高い。

[0053] また本発明のD A－P V A系樹脂を含有するフィルムは、架橋剤を併用することでガスバリアフィルムとして好適に用いられる。製造方法に関しては従来公知の技術を用いることができるがこれに限定されない。

[0054] 前記ガスバリアフィルムは、本発明の効果が損なわれない範囲で、P V Aやデンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ゼラチン等の他の天然高分子、合成高分子、クレー、カオリン、タルク、シリカ、炭酸カルシウム等の無機充填剤、グリセリン、ソルビトール等の可塑剤、界面活性剤、消泡剤、帯電防止剤、キレート剤等を併用することができる。

[0055] 本発明のD A－P V A系樹脂は架橋剤を併用することで水性ゲルとして好

適に用いられる。

[0056] 前記水性ゲルは、芳香剤、消臭剤、保冷剤、緩衝材、酵素・微生物固定化の材料として用いることができ、ジアセトンアクリルアミドが均一に導入されるため、水性ゲルの透明性が高い。

[0057] その他、本発明のD A - P V A系樹脂はジアセトンアクリルアミドが均一に導入されるため種々の用途に好適に用いることができる。具体例として、例えば感光性平板印刷版の保護層、金属・樹脂の表面コート剤、繊維加工剤、不織布バインダー、セラミックスバインダー、紙等への接着剤、ナノファイバー等の繊維集合体、乳化重合用分散剤、防曇剤、建材用バインダー、懸濁重合用分散安定剤等が挙げられる。

[0058] また、本発明のD A - P V A系樹脂をアセタール化することができ、インク等の分散剤、感光性材料、安全ガラス用フィルム、セラミックスバインダー等の用途に好適に用いられる。

[0059] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた態様を含む。

実施例

[0060] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。なお、例中の「部」および「%」は、特に指定しない限り「質量部」および「質量%」を示す。

また、例中の物性評価は以下の方法で行なった。

(1) ジアセトンアクリルアミド残留量；C D C I₃を溶媒として¹H-NMRを測定し、帰属したピークの積分値から算出した。

(2) 酢酸ビニル残留量；C D C I₃を溶媒として¹H-NMRを測定し、帰属したピークの積分値から算出した。

(3) 重合収率；各重合ペーストを絶乾し固形分濃度を測定する。下式にて求めた収率係数と固形分濃度との積を重合収率とした。また、固形分中にジ

アセトンアクリルアミドが残留する場合、 CDCl_3 を溶媒として $^1\text{H-NMR}$ を測定し、帰属したピークの積分値から残留量を算出し、固形分濃度から差し引きした値を用いた。

収率係数＝全仕込み量／モノマー＊総仕込み量

*モノマーとは、脂肪族ビニルエステル（酢酸ビニル）とジアセトンアクリルアミドを指す。

（４）４％水溶液粘度；JIS K 6726（1994）に準じて求めた。

（５）鹼化度；JIS K 6726（1994）に準じて求めた。

（６）４％水溶液透明度；JIS K 6726（1994）に準じて求めた。

（７）ジアセトンアクリルアミド単位含有量； $\text{DMSO}-d_6$ を溶媒として $^1\text{H-NMR}$ 測定を測定し、帰属したピークの積分値から算出した。

[0061] [実施例１]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル２０００部、メタノール６０４部、ジアセトンアクリルアミド８．２部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が６０℃になるまで昇温した。昇温後、２，２－アゾビスイソブチロニトリル１．２部をメタノール１００部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド１２７．８部をメタノール８０部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてｍ－ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は７０．２％で、重合終了時の収率は７３．８％であった。重合終了時の重合収率（ａ）とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率（ｂ）の比は（ａ）／（ｂ）＝１．０５であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量（ｅ）および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量（ｆ）とした場合の（ｅ）／（（ｅ）＋（ｆ））で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が０

、 1 %未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）と追加仕込み量（d）の重量割合は、 $(c) / (d) = 6.0 / 94.0$ であった。

得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の50%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液15部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）を得た。得られたDA-PVA1の4%水溶液粘度は20.5 mPa・s、鹼化度は98.6モル%で、4%水溶液透明度は97.8%であった。また、DA-PVA1中のジアセトン単位含有量は4.6モル%であった。

[0062] [実施例2]

鹼化条件を変えた以外は実施例1と同様の方法で表1に示すDA-PVA系樹脂（DA-PVA2）を得た。得られたDA-PVA2の4%水溶液粘度は19.8 mPa・s、鹼化度は92.4モル%で、4%水溶液透明度は96.8%であった。また、DA-PVA2中のジアセトン単位含有量は4.6モル%であった。

[0063] [実施例3]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル2500部、メタノール589部、ジアセトンアクリルアミド15.6部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2,2-アゾビスイソブチロニトリル1.5部をメタノール100部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド207.4部をメタノール170部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は69.1%で、重合終了時

の収率は71.3%であった。重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率(b)の比は $(a)/(b)=1.03$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量(e)および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量(f)とした場合の $(e)/((e)+(f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.1%未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量(c)と追加仕込み量(d)の重量割合は、 $(c)/(d)=7.0/93.0$ であった。

得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の48%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液14部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉砕し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂(DA-PVA3)を得た。得られたDA-PVA3の4%水溶液粘度は21.5 mPa·s、鹼化度は98.4モル%で、4%水溶液透明度は96.8%であった。また、DA-PVA3中のジアセトン単位含有量は6.1モル%であった。

[0064] [実施例4]

鹼化条件を変えた以外は実施例3と同様の方法で表1に示すDA-PVA系樹脂(DA-PVA4)を得た。得られたDA-PVA4の4%水溶液粘度は20.1 mPa·s、鹼化度は96.0モル%で、4%水溶液透明度は93.8%であった。また、DA-PVA4中のジアセトン単位含有量は6.1モル%であった。

[0065] [実施例5]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル2400部、メタノール403部、ジアセトンアクリルアミド12.8部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2,2-アゾビスイソブチロニトリル0.8部をメタノー

ル 100 部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド 138.2 部をメタノール 95 部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤として m-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は 50.3% で、重合終了時の収率は 54.0% であった。重合終了時の重合収率 (a) とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率 (b) の比は $(a) / (b) = 1.07$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量 (e) および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量 (f) とした場合の $(e) / ((e) + (f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が 0.1% 未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量 (c) と追加仕込み量 (d) の重量割合は、 $(c) / (d) = 8.5 / 91.5$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の 43% メタノール溶液を得た。この溶液 500 部にメタノール 70 部、イオン交換水 2 部及び水酸化ナトリウムの 4% メタノール溶液 14 部を加えてよく混合し、45℃ で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA 系樹脂 (DA-PVA 5) を得た。得られた DA-PVA 5 の 4% 水溶液粘度は 41.5 mPa・s、鹼化度は 98.1 モル% で、4% 水溶液透明度は 97.4% であった。また、DA-PVA 5 中のジアセトン単位含有量は 5.7 モル% であった。

[0066] [実施例 6]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル 2000 部、メタノール 127 部、ジアセトンアクリルアミド 12.1 部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が 60℃ になるまで昇温した。昇温後、2,2-アゾビスイソブチロニトリル 0.7 部をメタノール 100 部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド 110.9 部をメタノール 90 部

に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤として *m*-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は 43.9% で、重合終了時の収率は 48.0% であった。重合終了時の重合収率 (a) とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率 (b) の比は $(a) / (b) = 1.09$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量 (e) および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量 (f) とした場合の $(e) / ((e) + (f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が 0.1% 未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量 (c) と追加仕込み量 (d) の重量割合は、 $(c) / (d) = 9.8 / 90.2$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の 39% メタノール溶液を得た。この溶液 500 部にメタノール 70 部、イオン交換水 2 部及び水酸化ナトリウムの 4% メタノール溶液 14 部を加えてよく混合し、45℃ で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA 系樹脂 (DA-PVA 6) を得た。得られた DA-PVA 6 の 4% 水溶液粘度は 61.2 mPa·s、鹼化度は 98.3 モル% で、4% 水溶液透明度は 95.4% であった。また、DA-PVA 6 中のジアセトン単位含有量は 6.4 モル% であった。

[0067] [実施例 7]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル 2400 部、ジアセトンアクリルアミド 13.8 部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が 60℃ になるまで昇温した。昇温後、2,2-アゾビスイソブチロニトリル 0.3 部をメタノール 32 部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド 101.2 部をメタノール 45 部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤として *m*-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込

み終了時の重合収率は35.1%で、重合終了時の収率は37.2%であった。重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率(b)の比は $(a)/(b) = 1.06$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量(e)および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量(f)とした場合の $(e)/((e)+(f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.23%であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量(c)と追加仕込み量(d)の重量割合は、 $(c)/(d) = 12.0/88.0$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の37%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液14部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂(DA-PVA7)を得た。得られたDA-PVA7の4%水溶液粘度は131.2 mPa・s、鹼化度は98.3モル%で、4%水溶液透明度は94.4%であった。また、DA-PVA7中のジアセトン単位含有量は6.5モル%であった。

[0068] [実施例8]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル2500部、メタノール663部、ジアセトンアクリルアミド3.6部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2,2-アゾビスイソブチロニトリル1.4部をメタノール100部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド85.9部をメタノール55部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は69.0%で、重合終了時の収率は70.5%であった。重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリル

アミド追加仕込み終了時の重合収率（b）の比は（a）／（b）＝1．02であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量（e）および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量（f）とした場合の（e）／（（e）＋（f））で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0．1％未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）と追加仕込み量（d）の重量割合は、（c）／（d）＝4．0／96．0であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド－酢酸ビニル共重合体の50％メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4％メタノール溶液15部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA－PVA系樹脂（DA－PVA8）を得た。得られたDA－PVA8の4％水溶液粘度は22．5mPa・s、鹼化度は98．5モル％で、4％水溶液透明度は97．1％であった。また、DA－PVA8中のジアセトン単位含有量は2．6モル％であった。

[0069] [実施例9]

鹼化条件を変えた以外は実施例8と同様の方法で表1に示すDA－PVA系樹脂（DA－PVA9）を得た。得られたDA－PVA9の4％水溶液粘度は20．8mPa・s、鹼化度は88．1モル％で、4％水溶液透明度は93．0％であった。また、DA－PVA9中のジアセトン単位含有量は2．6モル％であった。

[0070] [実施例10]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル2500部、メタノール652部、ジアセトンアクリルアミド1部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2，2－アゾビスイソブチロニトリル1．4部をメタノール100部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド52部をメタノール55部に溶解した溶

液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤として *m*-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は 68.1% で、重合終了時の収率は 68.5% であった。重合終了時の重合収率 (a) とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率 (b) の比は $(a) / (b) = 1.01$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量 (e) および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量 (f) とした場合の $(e) / ((e) + (f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が 0.1% 未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量 (c) と追加仕込み量 (d) の重量割合は、 $(c) / (d) = 2.0 / 98.0$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の 50% メタノール溶液を得た。この溶液 500 部にメタノール 70 部、イオン交換水 2 部及び水酸化ナトリウムの 4% メタノール溶液 15 部を加えてよく混合し、40℃ で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA 系樹脂 (DA-PVA 10) を得た。得られた DA-PVA 10 の 4% 水溶液粘度は 24.1 mPa・s、鹼化度は 98.6 モル% で、4% 水溶液透明度は 96.9% であった。また、DA-PVA 10 中のジアセトン単位含有量は 1.5 モル% であった。

[0071] [実施例 11]

鹼化条件を変えた以外は実施例 10 と同様の方法で表 1 に示す DA-PVA 系樹脂 (DA-PVA 11) を得た。得られた DA-PVA 11 の 4% 水溶液粘度は 21.2 mPa・s、鹼化度は 84.1 モル% で、4% 水溶液透明度は 91.5% であった。また、DA-PVA 11 中のジアセトン単位含有量は 1.5 モル% であった。

[0072] [実施例 12]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル 205 部、メタノール 308 部、ジアセトンアクリルアミド 1 部

を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル10部をメタノール1000部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド129部をメタノール79部に溶解した溶液および酢酸ビニル1473部を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。なお、酢酸ビニルは重合収率63.0%まで追加した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は79.1%で、重合終了時の収率は80.5%であった。重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率(b)の比は $(a)/(b)=1.02$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量(e)および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量(f)とした場合の $(e)/((e)+(f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.1%未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量(c)と追加仕込み量(d)の重量割合は、 $(c)/(d)=1.0/99.0$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の61%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール50部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液16部を加えてよく混合し、40℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂(DA-PVA12)を得た。得られたDA-PVA12の4%水溶液粘度は3.4 mPa・s、鹼化度は98.6モル%で、4%水溶液透明度は90.1%であった。また、DA-PVA12中のジアセトン単位含有量は4.3モル%であった。

[0073] [実施例13]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル500部、メタノール155部、ジアセトンアクリルアミド5部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。

昇温後、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル9部をメタノール900部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド349部をメタノール227部に溶解した溶液および酢酸ビニル1500部を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。なお、酢酸ビニルは重合収率74.0%まで追加した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は81.2%で、重合終了時の収率は84.7%であった。重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率(b)の比は $(a)/(b)=1.04$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量(e)および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量(f)とした場合の $(e)/((e)+(f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.48%であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量(c)と追加仕込み量(d)の重量割合は、 $(c)/(d)=1.4/98.6$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の58%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール50部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液16部を加えてよく混合し、40℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂(DA-PVA13)を得た。得られたDA-PVA13の4%水溶液粘度は5.1mPa・s、鹼化度は96.0モル%で、4%水溶液透明度は90.3%であった。また、DA-PVA13中のジアセトン単位含有量は10.6モル%であった。

[0074] [実施例14]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル2000部、メタノール604部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル1.2部をメタノール100部に溶解した溶液を添加し重合

を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド136部をメタノール80部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は70.6%で、重合終了時の収率は74.7%であった。重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率(b)の比は(a)/(b)=1.06であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量(e)および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量(f)とした場合の(e)/((e)+(f))で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.1%未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量(c)と追加仕込み量(d)の重量割合は、(c)/(d)=0/100であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の50%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液15部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂(DA-PVA14)を得た。得られたDA-PVA14の4%水溶液粘度は21.3 mPa・s、鹼化度は98.5モル%で、4%水溶液透明度は97.1%であった。また、DA-PVA14中のジアセトン単位含有量は4.5モル%であった。

[0075]

[表1]

	DA-PVA系樹脂	(a) / (b)	(c) / (d)	ジアセトンアクリルアミドの 残存重量比率 (e) / ((e) + (f))	4%水溶液粘度 (mPa·s)	酸化度 (モル%)	4%透明度 (%)	ジアセトンアクリルアミド 単位含有量 (モル%)
実施例1	DA-PVA1	1.05	6.0/94.0	0.1%未満	20.5	98.6	97.8	4.6
実施例2	DA-PVA2	1.05	6.0/94.0	0.1%未満	19.8	92.4	96.8	4.6
実施例3	DA-PVA3	1.03	7.0/93.0	0.1%未満	21.5	98.4	96.8	6.1
実施例4	DA-PVA4	1.03	7.0/93.0	0.1%未満	20.1	96	93.8	6.1
実施例5	DA-PVA5	1.07	8.5/91.5	0.1%未満	41.5	98.1	97.4	5.7
実施例6	DA-PVA6	1.09	9.8/90.2	0.1%未満	61.2	98.3	95.4	6.4
実施例7	DA-PVA7	1.06	12.0/88.0	0.23%	131.2	98.3	94.4	6.5
実施例8	DA-PVA8	1.02	4.0/96.0	0.1%未満	22.5	98.5	97.1	2.6
実施例9	DA-PVA9	1.02	4.0/96.0	0.1%未満	20.8	88.1	93	2.6
実施例10	DA-PVA10	1.01	2.0/98.0	0.1%未満	24.1	98.6	96.9	1.5
実施例11	DA-PVA11	1.01	2.0/98.0	0.1%未満	21.2	84.1	91.5	1.5
実施例12	DA-PVA12	1.02	1.0/99.0	0.1%未満	3.4	98.6	90.1	4.3
実施例13	DA-PVA13	1.04	1.4/98.6	0.48%	5.1	96	90.3	10.6
実施例14	DA-PVA14	1.06	0/100	0.1%未満	21.3	98.5	97.1	4.5

(a) / (b) ; 重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率(b)の比

(c) / (d) ; ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量(e)と追加仕込み量(f)の重量割合

(e) / ((e) + (f)) ; 重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量(e)、重合終了時の脂肪族ニルエステルの残存量(f)とした場合のジアセトンアクリルアミドの残存重量比率

[0076] [比較例 1]

ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率を 70.5%、重合終了時の収率を、80.3%に変えた以外は実施例 1 と同様に重合を行った。重合終了時の重合収率 (a) とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率 (b) の比は $(a) / (b) = 1.14$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量 (e) および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量 (f) とした場合の $(e) / ((e) + (f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が 0.1%未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量 (c) と追加仕込み量 (d) の重量割合は、 $(c) / (d) = 6.0 / 94.0$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の 50%メタノール溶液を得た。この溶液 500 部にメタノール 70 部、イオン交換水 2 部及び水酸化ナトリウムの 4%メタノール溶液 15 部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA 系樹脂 (DA-PVA 15) を得た。得られた DA-PVA 15 の 4%水溶液粘度は 18.5 mPa・s、鹼化度は 98.4 モル%で、4%水溶液透明度は 82.3%であった。また、DA-PVA 15 中のジアセトン単位含有量は 4.2 モル%であった。

[0077] [比較例 2]

鹼化条件を変えた以外は比較例 1 と同様の方法で表 2 に示す DA-PVA 系樹脂 (DA-PVA 16) を得た。得られた DA-PVA 16 の 4%水溶液粘度は 18.0 mPa・s、鹼化度は 93.3 モル%で、4%水溶液透明度は 81.4%であった。また、DA-PVA 16 中のジアセトン単位含有量は 4.2 モル%であった。

[0078] [比較例 3]

ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率を 68.5%、重合終了時の収率を、82.6%に変えた以外は実施例 2 と同様に重合を行っ

た。重合終了時の重合収率（a）とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率（b）の比は（a）／（b）＝1.21であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量（e）および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量（f）とした場合の（e）／（（e）＋（f））で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.1%未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）と追加仕込み量（d）の重量割合は、（c）／（d）＝7.0／93.0であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド－酢酸ビニル共重合体の48%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液14部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉砕し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂（DA-PVA17）を得た。得られたDA-PVA17の4%水溶液粘度は17.8 mPa・s、鹼化度は98.2モル%で、4%水溶液透明度は73.6%であった。また、DA-PVA17中のジアセトン単位含有量は5.2モル%であった。

[0079] [比較例4]

鹼化条件を変えた以外は比較例3と同様の方法で表2に示すDA-PVA系樹脂（DA-PVA18）を得た。得られたDA-PVA18の4%水溶液粘度は17.0 mPa・s、鹼化度は96.5モル%で、4%水溶液透明度は71.4%であった。また、DA-PVA18中のジアセトン単位含有量は5.2モル%であった。

[0080] [比較例5]

ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率と、重合終了時の収率を44.1%とした以外は実施例6と同様の方法により重合を行った。重合終了時の重合収率（a）とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率（b）の比は（a）／（b）＝1.00であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量（e）および重合終了時の脂肪族ビニルエ

ステルの残存量（f）とした場合の（e）／（（e）＋（f））で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.57%であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）と追加仕込み量（d）の重量割合は、（c）／（d）＝9.8／90.2であった。ポリマー中にダイアセトンアクリルアミド残存率が0.5%を超え、工業的に好ましくないため、鹼化を行わず、DAPVA樹脂を作製しなかった。

[0081] [比較例6]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル2000部、メタノール604部、ジアセトンアクリルアミド27.2部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2,2-アゾビスイソブチロニトリル1.2部をメタノール100部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド108.8部をメタノール80部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は64.8%で、重合終了時の収率は73.8%であった。重合終了時の重合収率（a）とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率（b）の比は（a）／（b）＝1.14であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量（e）および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量（f）とした場合の（e）／（（e）＋（f））で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.1%未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）と追加仕込み量（d）の重量割合は、（c）／（d）＝20.0／80.0であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体の50%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液15部を加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノ

ールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂（DA-PVA19）を得た。得られたDA-PVA19の4%水溶液粘度は21.2 mPa・s、鹼化度は98.1モル%で、4%水溶液透明度は75.1%であった。またDA-PVA19中のジアセトン単位含有量は4.6モル%であった。

[0082] [比較例7]

鹼化条件を変えた以外は比較例6と同様の方法で表2に示すDA-PVA系樹脂（DA-PVA20）を得た。得られたDA-PVA20の4%水溶液粘度は20.6 mPa・s、鹼化度は91.8モル%で、4%水溶液透明度は72.3%であった。また、DA-PVA20中のジアセトン単位含有量は4.6モル%であった

[0083] [比較例8]

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル2400部、ジアセトンアクリルアミド57.5部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温が60℃になるまで昇温した。昇温後、2,2-アゾビスイソブチロニトリル0.3部をメタノール32部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。フラスコ内に窒素流通を続けながら、ジアセトンアクリルアミド57.5部をメタノール33部に溶解した溶液を、重合開始直後から一定速度で滴下した。重合終了時に重合停止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し重合を停止した。ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率は35.1%で、重合終了時の収率は39.2%であった。重合終了時の重合収率（a）とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率（b）の比は $(a)/(b) = 1.12$ であり、重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存量（e）および重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量（f）とした場合の $(e)/((e)+(f))$ で表わされるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が0.1%未満であった。また、ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量（c）と追加仕込み量（d）の重量割合は、 $(c)/(d) = 50.0/50.0$ であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルを留去し、ジ

アセトンアクリルアミド酢酸ビニル共重合体の37%メタノール溶液を得た。この溶液500部にメタノール70部、イオン交換水2部及び水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液14部とを加えてよく混合し、45℃で鹼化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥し、DA-PVA系樹脂(DA-PVA21)を得た。得られたDA-PVA21の4%水溶液粘度は134.8 mPa・s、鹼化度は98.1モル%で、4%水溶液透明度は46.4%であった。また、DA-PVA21中のジアセトン単位含有量は6.2モル%であった。

[0084]

[表2]

	DA-PVA系樹脂	(a) / (b)	(c) / (d)	ジアセトンアクリルアミドの 残存重量比率 (e) / ((e) + (f))	4%水溶液粘度 (mPa·s)	酸化度 (モル%)	4%透明度 (%)	ジアセトンアクリルアミド 単位含有量 (モル%)
比較例1	DA-PVA15	1.14	6.0/94.0	0.1%未満	18.5	98.4	82.3	4.2
比較例2	DA-PVA16	1.14	6.0/94.0	0.1%未満	18	93.3	81.4	4.2
比較例3	DA-PVA17	1.21	7.0/93.0	0.1%未満	17.8	98.2	73.6	5.2
比較例4	DA-PVA18	1.21	7.0/93.0	0.1%未満	17	96.5	71.4	5.2
比較例5	—	1	9.8/90.2	0.57%	—	—	—	—
比較例6	DA-PVA19	1.14	20.0/80.0	0.1%未満	21.2	98.1	75.1	4.6
比較例7	DA-PVA20	1.14	20.0/80.0	0.1%未満	20.6	91.8	72.3	4.6
比較例8	DA-PVA21	1.12	50.0/50.0	0.1%未満	134.8	98.1	46.4	6.2

(a) / (b) ; 重合終了時の重合収率(a)とジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の重合収率(b)の比

(c) / (d) ; ジアセトンアクリルアミドの初期仕込み量(e)と追加仕込み量(f)の重量割合

(e) / ((e) + (f)) ; 重合終了時のジアセトンアクリルアミドの残存重量(e)、重合終了時の脂肪族ビニルエステルの残存量(f)とした場合のジアセトンアクリルアミドの残存重量比率

[0085] 表1、2の通り、本発明のDA-PVA系樹脂は、ジアセトンアクリルアミドの追加終了後の収率と重合終了時の収率の比を本発明の範囲にすることで、得られたDA-PVA系樹脂はジアセトンアクリルアミド構造が均一に導入されているため、4%透明度が90%以上と高く透明性に優れる。また、共重合後のジアセトンアクリルアミド残存比率が低く工業的にも優れた製法である。

[0086] 一感熱記録材料への使用一

次に実施例および比較例で得られたDA-PVA系樹脂を用いた感熱記録材料への使用方法について実施例、比較例を挙げて説明するが、感熱記録材料への使用について以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0087] (1) 感熱記録層用塗工液の調製

下記の混合水溶液をサンドミルで粉砕して、分散液A～Eを調製した。

分散液A (染料分散液)

重合度500、鹼化度88.0モル%のPVAの20%水溶液	10部
2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン	20部
純水	70部

分散液B (顕色剤分散液)

重合度500、鹼化度88.0モル%のPVAの20%水溶液	10部
4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	20部
純水	70部

分散液C

重合度500、鹼化度88.0モル%のPVAの20%水溶液	10部
ステアリン酸アミド	10部
カオリンクレー	25部
純水	55部

分散液D

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA12) の20%水溶液	10部
ステアリン酸アミド	10部

カオリンクレー 25部

純水 55部

分散液E

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA13) の20%水溶液 10部

ステアリン酸アミド 10部

カオリンクレー 25部

純水 55部

[0088] (2) 保護層用塗工液の調製

下記に示す割合で混合し保護層用塗工液A～Oを調製した。

保護層用塗工液A

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA1) 10%水溶液 40部

カオリンクレー20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛30%分散液 4部

アジピン酸ジヒドラジド8%水溶液 5部

水 43部

保護層用塗工液B

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA2) 10%水溶液 40部

カオリンクレー20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛30%分散液 4部

アジピン酸ジヒドラジド8%水溶液 5部

水 43部

保護層用塗工液C

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA3) 10%水溶液 40部

カオリンクレー20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛30%分散液 4部

ビューレットリートリ (ヘキサメチレンセミカルバジド) 50%水溶液

(旭化成ケミカルズ製 商品名; ハードナーSC) 1部

水 47部

保護層用塗工液D

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 4) 10%水溶液 40部
カオリンクレー 20%分散液 8部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部
N-アミノポリアクリルアミド (大塚化学製 商品名 ; APA P-28
O) 10%水溶液 4部
水 44部

保護層用塗工液E

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 5) 5%水溶液 80部
カオリンクレー 20%分散液 8部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部
アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部
水 17部

保護層用塗工液F

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 6) 5%水溶液 80部
カオリンクレー 20%分散液 8部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部
アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部
水 17部

保護層用塗工液G

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 7) 5%水溶液 80部
カオリンクレー 20%分散液 8部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部
アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部
水 17部

保護層用塗工液H

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 14) 10%水溶液 40部
カオリンクレー 20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部

アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部

水 43部

保護層用塗工液 I

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 15) 10%水溶液 40部

カオリンクレー 20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部

アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部

水 57部

保護層用塗工液 J

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 16) 10%水溶液 40部

カオリンクレー 20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部

アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部

水 57部

保護層用塗工液 K

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 17) 10%水溶液 40部

カオリンクレー 20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部

アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部

水 57部

保護層用塗工液 L

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 18) 10%水溶液 40部

カオリンクレー 20%分散液 8部

ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部

アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部

水 57部

保護層用塗工液 M

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 19) 10%水溶液 40部
カオリンクレー 20%分散液 8部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部
アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部
水 57部

保護層用塗工液N

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 20) 10%水溶液 40部
カオリンクレー 20%分散液 8部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部
アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部
水 57部

保護層用塗工液O

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 21) 5%水溶液 80部
カオリンクレー 20%分散液 8部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液 4部
アジピン酸ジヒドラジド 8%水溶液 5部
水 17部

[0089] (3) 感熱記録紙の作製

[実施例15]

分散液A 100部、分散液B 100部、分散液C 280部を混合して感熱記録層用塗工液を調製し、坪量 64 g/m^2 の上質紙上に感熱記録層用塗工液の塗工量が染料分散液に含まれる染料の塗工量で 0.5 g/m^2 となるよう塗工、乾燥し、保護層用塗工液Aの乾燥塗工量が 3 g/m^2 となるように、それぞれの塗工液を塗工、乾燥しカレンダー処理を行い、感熱記録材料を作製した。

[0090] [実施例16～22]

保護層用塗工液Aを表3に示すものに変えた以外は実施例15と同様の方法で感熱記録材料を作製した。

[0091] [実施例 23～27]

分散液 C、保護層用塗工液 A を表 3 に示すものに変えた以外は実施例 15 と同様の方法で感熱記録材料を作製した。

[0092] [比較例 9～15]

保護層用塗工液 A を表 3 に示すものに変えた以外は実施例 15 と同様の方法で感熱記録材料を作製した。

[0093] 得られた感熱記録材料の物性評価は以下の方法で行い、結果を表 3 にまとめた。

[0094] <耐水性評価 1>

各感熱記録材料を、20℃の水中に24時間浸漬したのち取り出し、指で塗工面を10回擦って状態を評価した。

◎；全く剥離がない。

○；剥離はないが、表面がややべたつく。

×；保護層が溶出している。

<耐水性評価 2>

各感熱記録紙を感熱紙評価試験装置 TH-PMG（オオクラエンジニアリング製）を使用し、印加エネルギー 0.4 mJ/dot にて印字した試験片を 20℃の水中に 24 時間浸漬し、浸漬後の画像部濃度をマクベス濃度計 RD191（サカタインクスエンジニアリング製）にて測定した。

<発色性>

各感熱記録紙を感熱紙評価試験装置 TH-PMG（オオクラエンジニアリング製）を使用し、印加エネルギー 0.4 mJ/dot にて印字し画像部濃度をマクベス濃度計 RD191（サカタインクスエンジニアリング製）にて測定した。

[0095]

[表3]

	感熱記録層用塗工液 (分散液配合)			保護層用 塗工液	物性評価		
					耐水性評価 1	耐水性評価 2	発色性評価
実施例 15	A	B	C	A	◎	1.33	1.38
実施例 16	A	B	C	B	◎	1.33	1.38
実施例 17	A	B	C	C	◎	1.34	1.38
実施例 18	A	B	C	D	◎	1.34	1.37
実施例 19	A	B	C	E	◎	1.33	1.37
実施例 20	A	B	C	F	◎	1.34	1.38
実施例 21	A	B	C	G	◎	1.33	1.37
実施例 22	A	B	C	H	◎	1.33	1.38
実施例 23	A	B	D	A	◎	1.34	1.36
実施例 24	A	B	D	F	◎	1.35	1.37
実施例 25	A	B	E	A	◎	1.34	1.36
実施例 26	A	B	E	C	◎	1.34	1.36
実施例 27	A	B	D	H	○	1.25	1.33
比較例 9	A	B	C	I	×	1.19	1.34
比較例 10	A	B	C	J	×	1.2	1.34
比較例 11	A	B	C	K	×	1.18	1.32
比較例 12	A	B	C	L	×	1.19	1.32
比較例 13	A	B	C	M	×	1.2	1.33
比較例 14	A	B	C	N	×	1.21	1.33
比較例 15	A	B	C	O	×	1.21	1.33

[0096] 表3の結果から、実施例15～27の各感熱記録材料は、本発明のDA-PVA系樹脂を用いることで、ジアセトンアクリルアミドが均一に導入されているため、比較例9～15に比べて耐水性に優れ、また発色性にも優れていることが認められた。

[0097] —インクジェット記録材料への使用—

次に実施例および比較例で得られたDA-PVA系樹脂を用いたインクジェット記録材料への使用方法について実施例、比較例を挙げて説明するが、インクジェット記録材料への使用について以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0098] [実施例28]

DA-PVA系樹脂(DA-PVA1)8%水溶液100部にアジピン酸ジヒドラジドの8%水溶液7部を添加し混合する。得られた混合液50部に非晶質シリカ〔(株)トクヤマ製、商品名:ファインシールX-45、平均粒子径4.5 μ m〕35部を分散させながら徐々に加え、インク定着剤としてポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド〔日東紡(株)製、商品名

：PAS-H-5L，28%水溶液] 5部及び純水160部を加え、ホモジナイザーを用いて5000rpmで10分間攪拌し、固形分15%のインク受容層塗布液を作製した。かかる塗布液を、坪量64g/m²の上質紙にエアナイフコーターを用いて、固形分塗布量が13g/m²になるように塗工し、105℃で10分間乾燥し、インクジェット記録材料を作製した。

[0099] [実施例29]

アジピン酸ジヒドラジドをビューレットリトリ（ヘキサメチレンセミカルバジド）（旭化成ケミカルズ製 商品名；ハードナーSC 50%水溶液）に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0100] [実施例30]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA3に、またアジピン酸ジヒドラジドをN-アミノポリアクリルアミド（大塚化学製 商品名；APAP-280）に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0101] [実施例31]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA5に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0102] [実施例32]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA6に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0103] [実施例33]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA7に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0104] [比較例16]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA15に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0105] [比較例17]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA17に、またアジピン酸ジヒドラジドをN-アミノポリアクリルアミド（大塚化学製 商品名；APAP-280）に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0106] [比較例18]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA19に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0107] [比較例19]

DA-PVA系樹脂（DA-PVA1）をDA-PVA21に変更した以外は実施例28と同様の方法でインクジェット記録材料を作製した。

[0108] 以上のようにして作製した実施例及び比較例のインクジェット記録材料について、下記の物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0109] <表面強度>

作製したインクジェット記録材料のインク受容層表面に、住友スリーエム（株）製のメンディングテープ（幅18mm）を貼り付け、剥離した際のメンディングテープに転写された塗工層の状態を目視観察し、以下の基準によって表面強度の評価とした。

○：ほとんど塗工層が転写せず、実用上問題のないレベル。

△：塗工層の一部が転写され、若干、問題のあるレベル。

×：塗工層のかなりの部分が転写され、実用上問題のあるレベル。

<耐水性>

インクジェット記録材料の印字部分に水をつけ、指でこすった時、印字部が溶解したり、にじんだりするかどうかを以下の基準で判定した。

○：にじみがなく、原形をとどめている。

△：にじみがあるが、原形をとどめている。

×：にじみが大きく、溶解し原形をとどめていない。

[0110]

[表4]

	D A - P V A 系樹脂	架橋剤	物性評価	
			表面強度	耐水性
実施例 28	D A - P V A 1	A D H	○	○
実施例 29	D A - P V A 1	S C	○	○
実施例 30	D A - P V A 3	A P A	○	○
実施例 31	D A - P V A 5	A D H	○	○
実施例 32	D A - P V A 6	A D H	○	○
実施例 33	D A - P V A 7	A D H	○	○
比較例 16	D A - P V A 15	A D H	△	△
比較例 17	D A - P V A 17	A P A	△	△
比較例 18	D A - P V A 19	A D H	×	×
比較例 19	D A - P V A 21	A D H	×	×

架橋剤；A D H・・・アジピン酸ジヒドラジド

S C・・・ビューレットリートリ（ヘキサメチレンセミカルバジド）（旭化成ケミカルズ製 商品名；ハードナーS C

A P A・・・N-アミノポリアクリルアミド（大塚化学製 商品名；A P A P-280）

[0111] 表4の結果から、実施例28～33の各インクジェット記録材料は、本発明のD A - P V A系樹脂を用いることで、ジアセトンアクリルアミドが均一に導入されているため、比較例16～19に比べて耐水性に優れ、また表面強度にも優れていることが認められた。

[0112] フィルムへの使用ー

次に実施例および比較例で得られたD A - P V A系樹脂を用いた冷水易溶性フィルムおよびガスバリアフィルムへの使用方法について実施例、比較例を挙げて説明するが、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0113] ー冷水易溶性フィルムー

[実施例34～39]

実施例で得られた各D A - P V A系樹脂の粉末を水に溶解して5～10％水溶液を調製した。前記水溶液を表面が平滑で水平なP E Tフィルム上に流延し、乾燥して厚さ約30μmおよび約100μmのフィルムを作製した。

[0114] [比較例 20]

DA-PVA系樹脂の粉末を比較例で得られたものに変えた以外は実施例 34～39と同様の操作を行い、フィルムを作製した。

[0115] 以上のようにして作製した実施例及び比較例のフィルムについて、下記の物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0116] <透明性>

得られた厚さ約100 μ mのフィルムを目視観察し、以下の基準によって透明性の評価とした。

○：フィルムが透明であり、フィルムを通して見た文字が鮮明に見える。

△：フィルムが若干曇っているため、フィルムを通して見た文字がぼやけて見える。

×：フィルムが曇っているため、フィルムを通して見た文字が見えにくい。

<水溶解性>

得られた厚さ約30 μ mのフィルムを1cm×1cmのサイズで切り取り、20℃の水中に浸漬してフィルムが完全に溶解するまでの時間（溶解所要時間）を測定した。

[0117] [表5]

	DA-PVA系樹脂	物性評価	
		透明性	溶解所要時間（秒）
実施例 34	DA-PVA1	○	45
実施例 35	DA-PVA2	○	40
実施例 36	DA-PVA3	○	40
実施例 37	DA-PVA9	○	37
実施例 38	DA-PVA12	○	15
実施例 39	DA-PVA13	○	16
比較例 20	DA-PVA19	△	55

[0118] 表5の結果から、実施例34～39のフィルムは、本発明のDA-PVA系樹脂を用いることで、ジアセトンアクリルアミドが均一に導入されているため、比較例20に比べて透明性に優れ、また水溶解性にも優れていることが認められた。

[0119] −ガスバリアフィルム−

[実施例40]

DA-PVA系樹脂(DA-PVA1)の15%水溶液100部にアジピン酸ジヒドラジド8%水溶液を加え、この混合溶液を厚み12 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、バーコーターを用いて塗布し、150℃、1分間乾燥して2 μ m厚の塗膜を有する積層フィルムを作製した。

[0120] [実施例41]

アジピン酸ジヒドラジドをビューレットリトリ(ヘキサメチレンセミカルバジド)(旭化成ケミカルズ製 商品名;ハードナーSC 50%水溶液)に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0121] [実施例42]

DA-PVA1をDA-PVA3に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0122] [実施例43]

アジピン酸ジヒドラジドをN-アミノポリアクリルアミド(大塚化学製 商品名;APA P-280)に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0123] [実施例44]

DA-PVA1をDA-PVA6に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0124] [比較例21]

DA-PVA1をDA-PVA15に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0125] [比較例22]

DA-PVA1をDA-PVA15に、アジピン酸ジヒドラジドをビューレットリトリ(ヘキサメチレンセミカルバジド)(旭化成ケミカルズ製 商品名;ハードナーSC 50%水溶液)に変えた以外は実施例40と同様に

積層フィルムを作製した。

[0126] [比較例 23]

DA-PVA1をDA-PVA17に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0127] [比較例 24]

DA-PVA1をDA-PVA17に、アジピン酸ジヒドラジドをN-アミノポリアクリルアミド（大塚化学製 商品名；APA P-280）に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0128] [比較例 25]

DA-PVA1をDA-PVA19に変えた以外は実施例40と同様に積層フィルムを作製した。

[0129] 以上のようにして作製した実施例及び比較例の積層フィルムについて、下記の物性評価を行った。その結果を表6に示す。

[0130] <耐水性>

積層フィルムを95℃の熱水に30分間浸水して塗膜の様子を観察し、以下のように評価した。

○：粘つきがない。

△：粘つきが多少ある。

×：粘つきが多く、塗工物が溶出している。

<ガスバリア性>

酸素バリア性測定器（モコン社製）により積層フィルムを20℃、相対湿度65%、及び85%の条件下で酸素透過量 [$\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$] を測定し、以下のように評価した。

◎：10以下

○：10超、30以下

△：30超、80以下

×：80超

[0131]

[表6]

	D A - P V A 系樹脂	架橋剤	物性評価		
			耐水性	酸素透過量	
				6 5 %	8 5 %
実施例 4 0	D A - P V A 1	A D H	○	◎	○
実施例 4 1	D A - P V A 1	S C	○	◎	○
実施例 4 2	D A - P V A 3	A D H	○	◎	○
実施例 4 3	D A - P V A 1	A P A	○	◎	○
実施例 4 4	D A - P V A 6	A D H	○	◎	○
比較例 2 1	D A - P V A 1 5	A D H	△	○	△
比較例 2 2	D A - P V A 1 5	S C	△	◎	△
比較例 2 3	D A - P V A 1 7	A D H	×	○	×
比較例 2 4	D A - P V A 1 7	A P A	△	○	×
比較例 2 5	D A - P V A 1 9	A D H	×	○	×

架橋剤；A D H・・・アジピン酸ジヒドラジド

S C・・・ビューレットリートリ（ヘキサメチレンセミカルバジド）（旭化成ケミカルズ製 商品名；ハードナーS C

A P A・・・N-アミノポリアクリルアミド（大塚化学製 商品名；A P A P-280）

[0132] 表6の結果から、実施例40～44のフィルムは、本発明のD A - P V A系樹脂を用いることで、ジアセトンアクリルアミドが均一に導入されているため、比較例21～25に比べて耐水性に優れ、またガスバリア性にも優れていることが認められた。

[0133] 一水性ゲル

[実施例45]

D A - P V A系樹脂（D A - P V A 1）10gを水90gに溶解し、アジピン酸ジヒドラジド10%水溶液5gを添加し、良く攪拌して均一な混合液を作製した。得られた混合液を縦3cm、横4cm、厚さ1cmの金型に流し込み、25℃で10時間放置してゲル化させ、水性ゲルを得た。

[0134] [実施例46]

アジピン酸ジヒドラジドをN-アミノポリアクリルアミド（大塚化学製 商品名；A P A P-280）に変えた以外は実施例45と同様にして水性

ゲルを得た。

[0135] [実施例 4 7]

DA-PVA系樹脂 (DA-PVA 10) 15 g を水 85 g に溶解し、N-アミノポリアクリルアミド (大塚化学製 商品名 ; APA P-280) 10%水溶液 3 g を添加し、良く攪拌して均一な混合液を作製した。得られた混合液を縦 3 cm、横 4 cm、厚さ 1 cm の金型に流し込み、25℃で 10 時間放置してゲル化させ、水性ゲルを得た。

[0136] [実施例 4 8]

DA-PVA 1 を DA-PVA 11 に、アジピン酸ジヒドラジドをビューレットリトリ (ヘキサメチレンセミカルバジド) (旭化成ケミカルズ製 商品名 ; ハードナー SC 50%水溶液) に変えた以外は実施例 4 5 と同様にして水性ゲルを得た。

[0137] [比較例 2 6]

DA-PVA 1 を DA-PVA 15 に変えた以外は実施例 4 5 と同様に操作を行い、水性ゲルを得た。

[0138] [比較例 2 7]

DA-PVA 1 を DA-PVA 18 に変えた以外は実施例 4 5 と同様に操作を行い、水性ゲルを得た。

[0139] 以上のようにして作製した実施例及び比較例の水性ゲルについて、下記の物性評価を行った。その結果を表 7 に示す。

[0140] <透明性>

得られた水性ゲルを厚さ方向に目視観察し、以下の基準によって透明性の評価とした。

○ : 水性ゲルが透明であり、水性ゲルを通して見た文字が鮮明に見える。

△ : 水性ゲルが若干曇っているため、水性ゲルを通して見た文字がぼやけて見える。

× : 水性ゲルが曇っているため、水性ゲルを通して見た文字が見えにくい。

[0141]

[表7]

	D A - P V A 系樹脂	架橋剤	物性評価
			透明性
実施例 4 5	D A - P V A 1	A D H	○
実施例 4 6	D A - P V A 1	A P A	○
実施例 4 7	D A - P V A 1 0	A P A	○
実施例 4 8	D A - P V A 1 1	S C	○
比較例 2 6	D A - P V A 1 5	A D H	△
比較例 2 7	D A - P V A 1 8	A D H	×

架橋剤；A D H・・・アジピン酸ジヒドラジド

S C・・・ビューレットリートリ（ヘキサメチレンセミカルバジド）（旭化成ケミカルズ製 商品名；ハードナー S C

A P A・・・N-アミノポリアクリルアミド（大塚化学製 商品名；A P A P-280）

[0142] 表 7 の結果から、実施例 4 5～4 8 の水性ゲルは、本発明の D A - P V A 系樹脂を用いることで、ジアセトンアクリルアミドが均一に導入されているため、比較例 2 6～2 7 に比べて透明性に優れていることが認められた。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明のポリビニルアルコール系樹脂は、脂肪族ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドを共重合させる際、ジアセトンアクリルアミド追加仕込み終了時の収率と重合終了時の収率の比を本発明の範囲とすることで、ジアセトンアクリルアミドをより均一に導入できることから、水溶液の透明性が高い樹脂を得ることができる。さらに、ジアセトンアクリルアミド残留率が低いことから工業的にも有利である。また、本発明のポリビニルアルコール系樹脂は、ジアセトンアクリルアミドをより均一に導入できることから、水溶性も良く、架橋剤を使用した際は耐水性も高く、ガスバリア性も高い。本発明のポリビニルアルコール系樹脂は、感熱記録材料やインクジェット記録材料等のコーティング剤、感光性平板印刷用保護膜、洗剤、農薬包装等の冷水易溶性フィルムや食品包装用等のガスバリアフィルム、芳香剤、消臭剤、保冷剤や酵素・微生物固定化可能な水性ゲルとして利用が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 脂肪族ビニルエステル (A) とジアセトンアクリルアミド (B) をアルコール溶媒中、重合触媒の存在下で共重合する工程において、ジアセトンアクリルアミド (B) の少なくとも一部を追加仕込みする共重合方法であり、重合終了時の重合収率 (a) と、ジアセトンアクリルアミド (B) の追加仕込み終了時の重合収率 (b) の比 $(a) / (b)$ が $1.01 \sim 1.10$ の範囲にあり、得られた共重合体を鹼化することを特徴とするポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
- [請求項2] ジアセトンアクリルアミド (B) の初期仕込み量 (c) と追加仕込み量 (d) の重量割合 $(c) / (d)$ が $0 / 100.0 \sim 15.0 / 85.0$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
- [請求項3] 重合終了時のジアセトンアクリルアミド (B) の残存量 (e) および重合終了時の脂肪族ビニルエステル (A) の残存量 (f) とした場合、 $(e) / ((e) + (f))$ で表されるジアセトンアクリルアミドの残存重量比率が 0.5% 以下であり、得られた共重合体を鹼化することを特徴とする請求項1または2に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
- [請求項4] 脂肪族ビニルエステル (A) が酢酸ビニルであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法によって得られるポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項6] ジアセトンアクリルアミド (B) 単位が $1.0 \sim 15.0$ モル%、鹼化度 80.0 モル%以上、 4% 水溶液粘度が $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、 4% 水溶液透明度が 90% 以上であることを特徴とする請求項5記載のポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項7] 請求項5または6に記載のポリビニルアルコール系樹脂を含有する

ことを特徴とするコーティング剤。

[請求項8] 請求項7に記載のコーティング剤を基材に塗工してなる塗工物。

[請求項9] 請求項7に記載のコーティング剤を基材に塗工してなる感熱記録材料。

[請求項10] 請求項7に記載のコーティング剤を基材に塗工してなるインクジェット記録材料。

[請求項11] 請求項5または6のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とするフィルム。

[請求項12] 請求項5または6のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂を含有することを特徴とする水性ゲル。