

明 細 書

発明の名称：

変性ビニルアルコール系重合体、変性ビニルアルコール系重合体の製造方法、粒子、水溶液、塗工液、塗工物、成形体、剥離紙、分散剤、ビニル系重合体の製造方法、及び混合物

技術分野

[0001] 本開示は変性ビニルアルコール系重合体、変性ビニルアルコール系重合体の製造方法、重合体粒子、水溶液、塗工液、塗工物、成形体、剥離紙、分散剤、ビニル系重合体の製造方法、及び混合物に関する。

背景技術

[0002] ビニルアルコール系重合体（以下、ビニルアルコール系重合体を「PVA」と略記する場合がある。）は、水溶性を有し、合成繊維原料、フィルム原料、乳化分散剤、接着剤等の様々な用途に使用されている。

[0003] PVAは、通常ビニルエステル系単量体を重合して得られるビニルエステル系重合体をけん化することにより得られる。ビニルエステル系単量体と様々な官能基を有する単量体とを共重合して得られる変性ビニルエステル系重合体をけん化することで、特殊な機能を有する変性PVAを得ることができると知られている。

[0004] 一方で、けん化後のPVAに対し、様々な官能基を有する反応剤を反応させ、その反応剤由来の官能基をPVAに導入する「後変性」の手法も種々報告されている。例えばジカルボン酸を変性剤として用いる例（特許文献1）など、後変性は変性PVAを製造する有用な技術として活用されている。

[0005] その他、PVA又はその誘導体とシランカップリング剤とを混合してなる防曇用組成物（特許文献2）、樹脂組成物（特許文献3）、繊維処理剤（特許文献4）などが報告されている。

[0006] また特許文献5には、PVAと特定のシランカップリング剤との反応により変性PVAを得る方法が開示されている。

- [0007] しかしながら、上記文献1～5には、PVAにシランカップリング剤を導入したポリマー構造を有しながら、より取扱性に優れ多用途に応用できる変性PVAについては開示されていない。例えば、水溶性の低い変性PVAは、塗工液、懸濁重合用分散剤等に用いる場合に、十分に溶解させるために時間を要したり、不溶解分が好ましくない影響を与えたりする場合がある。また、特許文献5においては、PVAと特定のシランカップリング剤との反応は、水溶液中で行われ、変性PVAは溶液の形態で得られる。このような溶液状の変性PVAは、取扱性、保管性、運搬性等の点で改善が期待される。また、溶液状の変性PVAを乾燥等により粒子状にした場合、乾燥過程で架橋反応が進行し、水溶性が低下する傾向にある。
- [0008] また、PVAは、紙分野において、紙力増強剤、蛍光白色顔料の分散剤、無機物（炭酸カルシウム、クレー、シリカ等）のバインダーとして使用されている。PVAは造膜性に優れるため、紙に塗工することにより、ガスなどに対するバリア性や耐油性を付与できる。
- [0009] PVAが塗工された紙はバリア紙として用いられることがあり、バリア紙の代表例として、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剥離層（シリコーン層）を形成することにより剥離紙が得られる。剥離紙におけるPVAは、高価なシリコーンや白金の基材中への浸透を抑制する目止め剤の役割を担っている。昨今、このような目止め性に加え、剥離層のシリコーンの硬化を促進したり、PVA層とシリコーン層の密着性を高めたりできる剥離紙原紙が求められている。
- [0010] 特許文献6には、特定の条件を満たしたシリル基を有するPVAを塗工した剥離紙原紙が記載されている。また、特許文献7には、アセタール化反応によって側鎖に二重結合が導入されたPVAが記載されている。しかし、これらの文献6、7には、シリコーン硬化性及び基材との密着性に優れる塗工液については開示されていない。
- [0011] また、PVAは分散剤としても広く利用されており、例えばビニル化合物

の懸濁重合用および乳化重合用の分散安定剤として利用されている。特に、塩化ビニルを懸濁重合する際に用いられる分散安定剤として有用である。

[0012] 得られるポリ塩化ビニル樹脂（以下、ポリ塩化ビニル樹脂を「PVC樹脂」と略記する場合がある。）は、耐薬品性、電気絶縁性に優れているうえに、加工性にも優れており、硬質にも軟質にもなることから、各種成型加工材料として幅広い用途に使用されている。PVC樹脂は一般に、塩化ビニル単量体を、油溶性の重合開始剤を用いて、水性媒体中で分散安定剤の存在下に重合する懸濁重合法により工業的規模で製造されている。

[0013] 塩化ビニルの重合に用いられる分散安定剤としては、多くの場合PVAが重用されており、塩化ビニルの重合時における安定性（重合安定性）を向上させる目的で、エチレン性二重結合を有するPVAを用いることが提案されている（特許文献8）。しかしながら、上記文献8には、シランカップリング剤に由来する特定の構造を有する変性PVAを含む分散剤については開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：国際公開第2007／119735号

特許文献2：特開昭48－47939公報

特許文献3：特開2002－275338公報

特許文献4：特開平6－16738公報

特許文献5：特開平3－119002公報

特許文献6：特開2005－194672号公報

特許文献7：特表2013－531136号公報

特許文献8：国際公開第2019／181915号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本開示は、シランカップリング剤を導入したポリマー構造を有しながら取

扱性に優れ、各種用途に有用である変性ビニルアルコール系重合体、該変性ビニルアルコール系重合体の製造方法、該変性ビニルアルコール系重合体の粒子、及び該変性ビニルアルコール系重合体の水溶液を提供することを目的とする。

また本開示は、シリコン硬化性及び基材との密着性に優れる塗工層を形成できる塗工液、該塗工液を基材に塗工してなる塗工物、成形体及び剥離紙を提供することも目的とする。

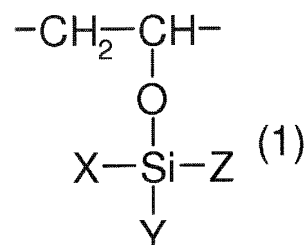
さらに本開示は、ビニル系重合体の製造工程で使用することで、得られるビニル系重合体の平均粒子径を小さく、粗大粒子量を少なく、またフィッシュアイを少なくできる分散剤、ビニル系重合体の製造方法、及び混合物を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は以下の開示の形態を包含する。

[1] 下記式(1)で表される構造単位を有し、水不溶解分が1000ppm以下である、変性ビニルアルコール系重合体；

[化1]



[式(1)中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基

を含む炭素数 3 ～ 20 の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数 4 ～ 20 の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は 0 ～ 6 の整数を表す。) で表される基である。]

[2] 上記式 (1) で表される構造単位の含有量が 0.01 モル% 以上 5 モル% 未満である、[1] の変性ビニルアルコール系重合体；

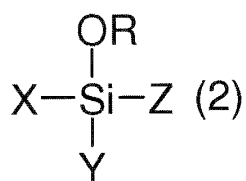
[3] 珪素原子を含む全ての構造単位に対する、上記式 (1) で表される構造単位の含有量が 90 モル% 以上である、[1] 又は [2] の変性ビニルアルコール系重合体；

[4] 固体状態のビニルアルコール系重合体に、シランカップリング剤を含浸させる工程を備える、変性ビニルアルコール系重合体の製造方法；

[5] 上記含浸させる工程において、ビニルアルコール系重合体粒子に上記シランカップリング剤を含む溶液を噴霧して含浸させる、[4] の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法；

[6] 上記シランカップリング剤が下記式 (2) で表される構造を有する、[4] 又は [5] の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法；

[化2]



[式 (2) 中、 R は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アセチル基又は $-(CH_2)_m-O-R^2$ (R^2 は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、 m は 1 ～ 6 の整数を表す。) である。 X 、 Y 及び Z は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数 1 ～ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のメルカプ

トアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。]

[7] 上記含浸させる工程において得られた、上記シランカップリング剤を含浸したビニルアルコール系重合体を熱処理する工程をさらに備える、[4]、[5]又は[6]の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法；

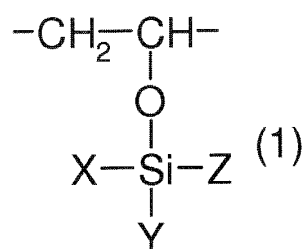
[8] [1]、[2]又は[3]の変性ビニルアルコール系重合体を含有する、粒子；

[9] 珪素原子の分散度Aが0.2以上1未満である、[8]の粒子；

[10] [1]、[2]又は[3]の変性ビニルアルコール系重合体を含有する、水溶液；

[11] 下記式(1)で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含有する、塗工液；

[化3]



[式(1)中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネ

ートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。]

[12] 上記変性ビニルアルコール系重合体における上記式(1)で表される構造単位の含有量が0.01モル%以上5モル%未満である、[11]の塗工液；

[13] 上記変性ビニルアルコール系重合体における珪素原子を含む全ての構造単位に対する、上記式(1)で表される構造単位の含有量が90モル%以上である、[11]又は[12]の塗工液；

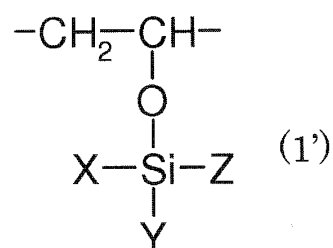
[14] 上記変性ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が500以上5000以下であり、けん化度が70モル%以上99.9モル%以下である、[11]、[12]又は[13]の塗工液；

[15] 上記塗工液における上記変性ビニルアルコール系重合体の不溶解分が1000ppm以下である、[11]～[14]のいずれかの塗工液；

[16] [11]～[15]のいずれかの塗工液を基材に塗工してなる、塗工物；

[17] 下記式(1')で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含む層を備える、成形体；

[化4]

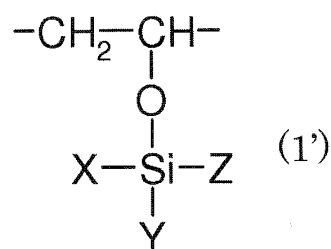


[式(1')中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のア

ルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基又は結合手を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。]

[18] 基材、シリコン目止め層及び剥離層を備え、上記シリコン目止め層が下記式(1')で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含む、剥離紙；

[化5]



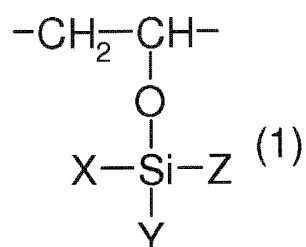
[式(1')中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数

2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基又は結合手を表し、nは0～6の整数を表す。)で表される基である。]

[19] 上記剥離層が付加型シリコン及び白金を含み、上記付加型シリコン100質量部に対する上記白金の含有量が0.001～0.05質量部である[18]の剥離紙；

[20] 下記式(1)で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含む、分散剤；

[化6]



[式(1)中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—R}^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、nは0～6の整数を表す。)で表される基である。]

[21] 上記変性ビニルアルコール系重合体における上記式(1)で表される構造単位の含有量が0.01モル%以上5モル%未満である、[20]の分散剤；

[22] 上記変性ビニルアルコール系重合体における珪素原子を含む全ての

構造単位に対する、上記式（１）で表される構造単位の含有量が９０モル％以上である、〔２０〕又は〔２１〕の分散剤；

〔２３〕上記変性ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が５００以上１５００以下であり、けん化度が６０モル％以上９０モル％以下である、〔２０〕、〔２１〕又は〔２２〕の分散剤；

〔２４〕上記変性ビニルアルコール系重合体の水不溶解分が１０００ｐｐｍ以下である、〔２０〕～〔２３〕のいずれかの分散剤；

〔２５〕懸濁重合用である、〔２０〕～〔２４〕のいずれかの分散剤；

〔２６〕〔２０〕～〔２５〕のいずれかの分散剤の存在下でビニル化合物を懸濁重合する工程を備える、ビニル系重合体の製造方法；

〔２７〕ビニル化合物及び〔２０〕～〔２５〕のいずれかの分散剤を含む、混合物

発明の効果

[0017] 本開示によれば、シランカップリング剤を導入したポリマー構造を有しながら取扱性に優れ、各種用途に有用である変性ビニルアルコール系重合体、該変性ビニルアルコール系重合体の製造方法、該変性ビニルアルコール系重合体の粒子、及び該変性ビニルアルコール系重合体の水溶液を提供することができる。

また本開示によれば、シリコーン硬化性及び基材との密着性に優れる塗工層を形成できる塗工液、該塗工液を基材に塗工してなる塗工物、成形体及び剥離紙を提供することができる。

さらに本開示によれば、ビニル系重合体の製造工程で使用することで、得られるビニル系重合体の平均粒子径を小さく、粗大粒子量を少なく、またフィッシュアイを少なくできる分散剤、ビニル系重合体の製造方法、及び混合物を提供することができる。

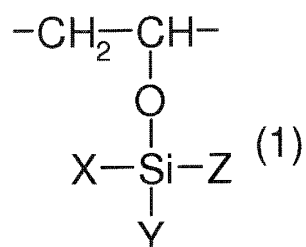
発明を実施するための形態

[0018] ＜変性ビニルアルコール系重合体（変性ＰＶＡ）＞

本開示の変性ＰＶＡは、下記式（１）で表される構造単位を有し、水不溶

解分が1000 ppm以下である。

[0019] [化7]



[0020] 式(1)中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—R}^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。

[0021] 本開示の変性PVAは、シランカップリング剤を導入したポリマー構造を有しながら、水不溶解分が少なく水溶性に優れるため、取扱性に優れ、各種用途に有用である。すなわち、本開示の変性PVAは、塗工液、懸濁重合用分散剤等の水溶液の形態で用いられる場合に容易に溶解され、また、溶け残りも少ないため、取り扱い易い。本開示の変性PVAは、水溶性に優れるため、塗工液、懸濁重合用分散剤等、水に溶解して使用する各種用途に特に有用である。また、このように水溶性に優れる変性PVAは、粒子(粉末)の状態では保管及び運搬等を行い、水に溶解させて容易に使用することができることから、取扱性に優れる。

[0022] X、Y、Z又は R^1 で表される炭素数1～20のアルキル基としては、メチ

ル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ラウリル基等が挙げられる。これらのアルキル基の炭素数としては、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0023] X、Y、Z又はR¹で表される炭素数2～20のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オレイル基等が挙げられる。これらのアルケニル基の炭素数としては、2～6が好ましく、2～3がより好ましい。アルケニル基としては、ビニル基が特に好ましい。

[0024] X、Y又はZで表されるビニルフェニル基は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ で表される基をいう。

[0025] X、Y又はZで表される炭素数1～20のハロゲン化アルキル基及びハロゲン化フェニル基が有するハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基の炭素数としては、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0026] X、Y又はZで表される炭素数1～20のアミノアルキル基は、一般的に $\text{NR}_2-\text{C}_{n_a}\text{H}_{2n_a}-$ （Rは、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基である。n_aは、1～20の整数である）で表される基である。このアミノアルキル基の炭素数としては、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

[0027] X、Y又はZで表される炭素数1～20のメルカプトアルキル基は、一般的に $\text{HS}-\text{C}_{n_b}\text{H}_{2n_b}-$ （n_bは、1～20の整数である）で表される基である。このメルカプトアルキル基の炭素数としては、1～6が好ましい。メルカプトアルキル基としては、メルカプトプロピル基が特に好ましい。

[0028] X、Y又はZで表される炭素数2～20のウレイドアルキル基は、一般的に $\text{NH}_2\text{CONH}-\text{C}_{n_c}\text{H}_{2n_c}-$ （n_cは、1～19の整数である）で表される基である。このウレイドアルキル基の炭素数としては、2～6が好ましい。

[0029] X、Y又はZで表される炭素数2～8のイソシアネートアルキル基は、一般的に $\text{OCN}-\text{C}_{n_d}\text{H}_{2n_d}-$ （n_dは、1～7の整数である）で表される基で

ある。このイソシアネートアルキル基の炭素数としては、2～6が好ましい。

[0030] X、Y又はZで表されるエポキシ基を含む炭素数3～20の基とは、三員環の環状エーテル構造を含む、炭素数3～20の基をいう。このような基としては、エポキシ基、グリシジル基、グリシドキシメチル基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基等が挙げられる。このエポキシ基を含む基の炭素数としては、3～12が好ましい。

[0031] X、Y又はZで表されるアクリルアミド基を含む炭素数3～20の基としては、アクリルアミド基、アクリルアミドメチル基、3-アクリルアミドプロピル基、N-(2-アクリルアミドエチル)-アミノプロピル基、(3-アクリルアミドプロピル)-オキシプロピル基等が挙げられる。このアクリルアミド基を含む基の炭素数としては、3～12が好ましい。

[0032] X、Y又はZで表されるメタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基としては、メタクリルアミド基、メタクリルアミドメチル基、3-メタクリルアミドプロピル基、N-(2-メタクリルアミドエチル)-アミノプロピル基、(3-メタクリルアミドプロピル)-オキシプロピル基等が挙げられる。このメタクリルアミド基を含む基の炭素数としては、4～12が好ましい。

[0033] $-(CH_2)_n-O-R^1$ で表される基としては、(メタ)アクリロキシアルキル基が好ましく、メタクリロキシプロピル基が好ましい。

[0034] R^1 で表されるアルカリ金属原子としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子又はフランシウム原子が好ましい。

[0035] R^1 で表されるアルカリ土類金属としては、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子又はバリウム原子が好ましい。

[0036] X、Y、Zのうちの少なくとも一つは、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ で表され

る基であることが好ましい。

[0037] X、Y及びZとしては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ で表される基が好ましい場合があり、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ で表される基がより好ましい場合があり、炭素数2～20のアルケニル基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ で表される基がさらに好ましい場合がある。nは、0～4の整数が好ましい場合があり、0～2の整数が好ましい場合もある。

[0038] 本開示における変性PVAは水不溶解分が1000ppm以下である。この水不溶解分の上限は、500ppmが好ましく、200ppmがより好ましく、100ppm、70ppm、50ppm又は10ppmがさらに好ましい。このように当該変性PVAは水不溶解分がすくないため、取扱性に優れ、塗工液、分散剤等に用いた場合に優れた効果を発揮することができる。この水不溶解分の下限は、0ppmであってもよく、1ppmであってもよい。本開示における水不溶解分とは、変性PVAを濃度5質量%となるように水へ投入し、90℃で60分間攪拌後に溶け残る成分の質量比率であり、具体的には以下の方法により測定される。

[0039] すなわち、20℃に設定した水浴中に、攪拌機及び還流冷却管を装着した500mLのフラスコを準備し、上記フラスコに蒸留水を285g投入して、300rpmで攪拌を開始する。変性PVA15gを秤量し、フラスコ中に該変性PVAを徐々に投入する。変性PVAを全量(15g)投入したのち、30分かけて水浴の温度を90℃まで上昇させることにより変性PVAを溶解させて、変性PVA溶液を得る。水浴の温度が90℃に到達後、さら

に60分間300rpmで攪拌しながら溶解を継続する。その後、上記変性PVA溶液を用いて、不溶解で残留する変性PVAの固体（以下、「不溶解固体」あるいは「不溶解粒子」と称する場合がある。）を目開き63 μ mの金属製フィルターでろ過する。次いで、フィルターを90℃の温水で洗浄し、フィルターに付着した変性PVA溶液を取り除き、フィルター上に不溶解固体のみを残した後、フィルターを120℃の加熱乾燥機で1時間乾燥する。乾燥後のフィルターの質量とろ過に使用する前のフィルターの質量とを比較し、不溶解固体の質量を算出する。最初に水へ投入した変性PVAの質量（15g）に対する、不溶解固体の質量の割合を水不溶解分とする。

[0040] 本開示の変性PVAは、ビニルアルコール単位を主たる構造単位として有する重合体である。変性PVAにおける全構造単位に対するビニルアルコール単位の割合の下限は例えば30モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、65モル%がさらに好ましく、70モル%、80モル%、85モル%、90モル%又は95モル%がよりさらに好ましい場合もある。一方、ビニルアルコール単位の割合の上限は例えば99.9モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、98モル%、95モル%、90モル%、85モル%又は80モル%がさらに好ましい場合もある。

[0041] 本開示の変性PVAは、例えば後述する式（2）で表されるシランカップリング剤とPVAとを酸触媒存在下で反応（後変性）させ、シランカップリング剤の-OH基とPVAの-OH基とが反応することにより得られる。

[0042] 変性PVAの、シランカップリング剤由来官能基の変性量の下限は0.01モル%が好ましく、0.1モル%がより好ましく、0.2モル%がさらに好ましい。シランカップリング剤由来官能基の変性量が上記下限以上であることで、変性PVAにおけるシランカップリング剤由来の官能基の効果がより発現しやすくなる。一方、シランカップリング剤由来官能基の変性量の上限は5モル%が好ましく、3モル%がより好ましく、1モル%がさらに好ましい。シランカップリング剤由来官能基の変性量が上記上限以下であることで、変性PVAの水溶性がより優れる傾向にある。

[0043] なお本開示における変性量とは、変性PVAにおいて、変性PVAが有する全構造単位の数に対する、後変性により導入されたシランカップリング剤に由来する官能基の合計モル数の割合をいい、「シランカップリング剤由来官能基の変性量」あるいは単に「変性量」と呼称する場合がある。なお、本明細書においては、 $-CR'_2-CR'_2-$ で表される構造を1の構造単位とする。上記R'は、それぞれ独立して、水素原子又は任意の置換基であり、同一又は異なる構造単位にそれぞれ含まれる2つのR'は、結合していてもよい。例えば、上記式(1)で表される構造単位は、1つの構造単位からなるとする。一方、ビニルアルコール単位、残存ビニルエステル単位、その他の単量体に由来する構造単位等は、それぞれ1つの構造単位からなるとする。換言すれば、重合に用いられた、炭素-炭素二重結合を有する単量体に対応する構造が、構造単位である。

[0044] シランカップリング剤由来官能基の変性量は、変性PVAの ^1H-NMR 測定により求めることができる。例えば、ポリ酢酸ビニルのけん化物であるPVAとトリメトキシビニルシランとを用いて得られた変性PVAの場合、当該変性PVAをDMSO- d_6 に溶解し、400MHzの ^1H-NMR を用いて測定する。ビニルアルコール単位のヒドロキシ基に含まれる水素原子由来のピークと、酢酸ビニル単位のアセトキシ基が結合する炭素原子に結合する水素原子由来のピークは、4.2~5.2ppm(積分値 α)に帰属される。トリメトキシビニルシランのビニル基に含まれる3つの水素原子由来のピークは、5.8~6.2ppm付近(積分値 β)に帰属される。これらの積分値から次式でシランカップリング剤由来官能基の変性量が算出される。

$$\text{シランカップリング剤由来官能基の変性量(モル\%)} = \{ \beta / (3\alpha + \beta) \} \times 100$$

他のシランカップリング剤を用いた場合も、シランカップリング剤中の反応しない基に由来するピークに基づき、同様に変性量を求めることができる。

[0045] 本開示の変性PVAにおける上記式(1)で表される構造単位の含有量の

下限は0.01モル%が好ましく、0.1モル%がより好ましく、0.2モル%がさらに好ましい。上記式(1)で表される構造単位の含有量が上記下限以上であることで、変性PVAにおけるシランカップリング剤を導入した効果がより発現しやすくなる。一方、上記式(1)で表される構造単位の含有量は、5モル%未満が好ましい。上記式(1)で表される構造単位の含有量の上限は、3モル%がより好ましく、2モル%がさらに好ましく、1モル%がよりさらに好ましい。上記式(1)で表される構造単位の含有量が上記上限未満又は上記上限以下であることで、変性PVAの水溶性及び取扱性がより優れ、塗工液及び懸濁重合用分散剤等に用いた場合の性能により優れる傾向にある。上記式(1)で表される構造単位の含有量は、上記変性量と同様に変性PVAの¹H-NMR測定により求めることができる。例えば、後述する各実施例で得られた変性PVAにおいては、上記変性量と上記式(1)で表される構造単位の含有量は、実質的に等しいと推測される。

[0046] 本開示の変性PVAにおいては、珪素原子を含む全ての構造単位に対する、上記式(1)で表される構造単位の含有量の下限としては、90モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、上記含有量は実質的に100モル%であってもよい。例えば、所定の触媒下、エポキシ基を有するシランカップリング剤とPVAとを溶液中で反応させた場合、エポキシ基とPVAのヒドロキシ基とが反応する。このような場合、上記式(1)で表される構造単位とは異なる、珪素原子を含む構造単位が形成され、所望の効果が十分に奏されない場合がある。これに対し、珪素原子を含む全ての構造単位に対する、上記式(1)で表される構造単位の含有量を上記下限以上とすることで、優れた水溶性を有すると共に、塗工液、分散剤等により好適なものとなる。

[0047] 変性PVAにおいて、残存ビニルエステル単位のブロックキャラクターの下限は0.30が好ましく、0.40がさらに好ましい。一方、ブロックキャラクターの上限は1が好ましく、0.8がより好ましい。ブロックキャラクターが上記範囲であることで、変性PVAの製造が容易となる。

[0048] なお、上述のブロックキャラクターとは、残存エステル基と、エステル基

のけん化によって生じるヒドロキシ基の分布を表した数値であり、0から2の間の値をとる。0が完全にブロック的に残存エステル基又はヒドロキシ基が分布していることを示し、値が増加するにつれて交互性が増していき、1が残存エステル基とヒドロキシ基が完全にランダムに存在し、2が残存エステル基とヒドロキシ基が完全に交互に存在することを示している。上記残存エステル基とは、けん化処理を経て得られる変性PVAにおけるビニルエステル系単量体単位に含まれるエステル基($-O-C(=O)-Q$ (Qは、ビニルエステル系単量体に含まれる、 $CH_2=CH-O-C(=O)$ 部分以外の炭化水素基を表す。))を意味する。変性PVAが、ビニルエステル系単量体単位及び／又はビニルアルコール単位以外の構造単位を含む場合には、ブロックキャラクターは、変性PVA中のビニルエステル系単量体単位及び／又はビニルアルコール単位が連続する部位すべてを対象として算出される。

[0049] 変性PVAのけん化度の下限は30モル%が好ましく、65モル%がより好ましく、70モル%、80モル%又は90モル%がさらに好ましい場合もある。一方、当該変性PVAのけん化度の上限は99.9モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、98モル%、93モル%、90モル%又は85モル%がさらに好ましい場合もある。変性PVAのけん化度を上記範囲とすることで、より水溶性に優れた変性PVAを得ることができる。変性PVA及び後述する原料PVAのけん化度はJIS-K6726-1994に記載の方法により測定される。

[0050] 変性PVAの粘度平均重合度（以下、単に「重合度」ともいう。）の下限は、100が好ましく、300がより好ましく、500、600、650、700又は1000がさらに好ましい場合もある。一方、この上限は、5000が好ましく、4000がより好ましく、3000、2000、1500、1000又は800がさらに好ましい場合がある。粘度平均重合度は、JIS-K6726-1994に記載の方法により測定される。

[0051] 本開示の変性PVAは種々の用途に使用できる。以下にその例を挙げるが

本開示の変性PVAの用途はこれに限定されるものではない。

(1) 塩化ビニル分散剤用途：塩化ビニル、塩化ビニリデンの懸濁重合用分散安定剤及び分散助剤

(2) 被覆剤用途：サイズ剤、繊維加工剤、皮革仕上剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤

(3) 接着剤、バインダー用途：接着剤、粘着剤、再湿接着剤、各種バインダー、セメントやモルタル用添加剤

(4) 分散安定剤用途：塗料や接着剤等の有機・無機顔料の分散安定剤、各種ビニル化合物の乳化重合用分散安定剤、ピッチェン等の後乳化剤

(5) 紙加工用途：紙力増強剤、耐油・耐溶剤付与剤、平滑性向上剤、表面光沢改良助剤、目止剤、バリア剤、耐光性付与剤、耐水化剤、染料・顔色剤分散剤、接着力改良剤、バインダー

(6) 農業用途：農薬用バインダー、農薬用展着剤、農業用被覆剤、土壌改良剤、エロージョン防止剤、農薬用分散剤

(7) 医療・化粧品用途：造粒バインダー、コーティング剤、乳化剤、貼付剤、結合剤、フィルム製剤基材、皮膜形成剤

(8) 粘度調整剤用途：増粘剤、レオロジー調整剤

(9) 凝集剤用途：水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、金属凝集剤

(10) フィルム用途：水溶性フィルム、偏光フィルム、バリアフィルム、繊維製品包装用フィルム、種子養生シート、植生シート、シードテープ、吸湿性フィルム

(11) 成形物用途：繊維、パイプ、チューブ、防漏膜、ケミカルレース用水溶性繊維、スポンジ

(12) 樹脂原料用途：ポリビニルブチラル用原料、感光性樹脂原料、グラフト重合体原料、各種ゲル原料

(13) 後反応用途：低分子有機化合物、高分子有機化合物、無機化合物との後反応用途

中でも、後述するように、分散剤、紙加工用途等の塗工液は、本開示の変

性PVAの好適な用途である。また、フィルム用途も好ましく、ユニット包装用のフィルム用途がより好ましい。

[0052] <粒子>

本開示の変性PVAの一実施態様は、粒子（変性PVA粒子）である。本開示の粒子は、変性PVAを含有する粒子である。当該粒子は、水溶性及び取扱性に優れ、各種用途に有用である。例えば、当該粒子を用いて塗工液を効率的に得ることができる。また、当該粒子は、分散剤としても有効に用いることができる。当該粒子は、実質的に変性PVAのみからなる粒子であってよい。当該粒子における変性PVAの含有量は、例えば90質量%以上であり、99質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

[0053] 本開示の粒子の平均粒子径（ d_{p50} ）としては、例えば100 μm 以上5 mm以下が好ましく、200 μm 以上3 mm以下がより好ましく、300 μm 以上1 mm以下がよりさらに好ましい。平均粒子径が上記範囲内である場合、取扱性等がより高まる傾向にある。平均粒子径（ d_{p50} ）は、JIS標準篩を使用して、JIS-Z8815-1994に記載の乾式篩法により粒度分布を測定し、その結果をロジン・ラムラー（Rosin-Rammler）分布式にプロットして算出される。

[0054] 当該粒子中の珪素原子の分散度Aは0.2以上1未満であることが好ましい。粒子中の珪素原子の分散度Aは、粒子状態の変性PVAにおける粒子表面の珪素原子含有量に対する粒子中心部の珪素原子含有量の比率であって、変性PVAの重合体中における、シランカップリング剤由来の官能基の分散度合いの指標となる。具体的には分散度Aは以下の方法により測定される。

[0055] まず、球形に近い粒子径100 μm 以上の粒子を10個選別する。それらの粒子を断面積が最大になるように2分割し、その断面の内接円の中心を粒子中心とし、内接円と粒子表面部分の接点を粒子表面として、エネルギー分散型X線分析装置（EDS）を用いた珪素原子含有量測定を行う。各粒子に対して、下記の式に基づいて個々の粒子における分散度Aを求め、10個の粒子の平均値を採用する。

分散度 A = 粒子中心部の珪素原子含有量 (モル%) / 粒子表面の珪素原子含有量 (モル%)

[0056] 分散度 A の下限は 0.2 が好ましく、0.5 がより好ましく、0.7 がさらに好ましく、0.8 がさらに好ましく、0.9 がよりさらに好ましい。また、分散度 A は 1 未満であってもよく、上限値は 0.99 であってもよい。分散度 A が上記範囲であることで、変性 PVA の重合体中又は粒子中における、シランカップリング剤由来の官能基の分散度合いがより良好となり、変性 PVA の水溶性及び取扱性をより優れたものにすることができる。また、分散度 A が上記範囲であり水溶性が高い結果、塗工液、分散剤等に好適に用いることができ、塗工液、分散剤等としての性能が高まる。

[0057] <水溶液>

本開示の水溶液は、本開示の変性 PVA を含有する。本開示の水溶液は、変性 PVA の不溶解分が少なく、塗工液等として好適に用いることができる。すなわち、後述する塗工液等は、当該水溶液の一態様である。当該水溶液は、変性 PVA を従来公知の方法により水に溶解させることにより得ることができる。

[0058] 本開示の水溶液は、シランカップリング剤を含有しない、又はシランカップリング剤をさらに含有し、変性 PVA 及びシランカップリング剤に含まれる珪素原子の総含有量に対する、上記変性 PVA に含まれる珪素原子の含有量の割合が、50 モル%以上であることが好ましい場合がある。上記珪素原子の含有割合の下限は、70 モル%、90 モル%又は 95 モル%であることがより好ましい。当該水溶液においてこのようにシランカップリング剤の含有量が少ない場合、水溶液の保存安定性、反応均一性等が高まる傾向にある。

[0059] 当該水溶液は、実質的に変性 PVA のみを溶質として含有するものであってよい。当該水溶液における全溶質に対する変性 PVA の含有割合は、50 質量%以上が好ましく、70 質量%以上がより好ましく、90 質量%以上がさらに好ましく、95 質量%以上がよりさらに好ましい。当該水溶液におけ

る変性PVAの濃度は、用途等に応じて適宜設定されるが、例えば0.1質量%以上30質量%以下であってもよく、1質量%以上25質量%以下であってもよい。当該水溶液は、水以外の溶媒をさらに含んでいてもよい。

[0060] <変性PVAの製造方法>

変性PVAは、例えば、ビニルエステル系単量体を重合させてなるビニルエステル系重合体をけん化してPVAを得た後、該PVAにシランカップリング剤を反応させることにより製造できる。

[0061] 上記ビニルエステル系単量体としては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられる。中でも、酢酸ビニルが好ましい。

[0062] ビニルエステル系単量体を重合する方法としては、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。これらの方法のうち、無溶媒で行う塊状重合法及びアルコール等の溶媒を用いて行う溶液重合法が好ましく、本開示の効果を高める点では、低級アルコールの存在下で重合する溶液重合法がより好ましい。上記低級アルコールとしては、炭素数3以下のアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノールがより好ましく、メタノールがさらに好ましい。塊状重合法や溶液重合法で重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式及び連続式のいずれの方式も採用できる。

[0063] 重合反応に使用される開始剤としては、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)等のアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネート等の有機過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5℃以上200℃以下の範囲が適当である。

[0064] ビニルエステル系単量体を重合させる際には、本開示の趣旨を損なわない

範囲内で、さらに共重合可能な単量体を共重合させることができる。また共重合可能な単量体はシランカップリング剤であってもよい。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン；N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタ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、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン等のシリル基を有する単量体などが挙げられる。これらの単量体の使用量の上限としては、その使用される目的及び用途等によっても異なるが、全単量体に対して20モル%が好ましく、10モル%がより好ましい。

[0065] 上記重合工程で得られたビニルエステル系重合体のけん化反応の際には、アルカリ触媒又は酸触媒を用いてもよく、例えば、従来公知の水酸化ナトリウム、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を用いた、加アルコール分解ないし加水分解反応が適用できる。けん化反応に用いられる溶媒としては、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、これらは単独で、又は2種以上を組合せて用いることができる。中でも、メタノール又はメタノールと酢酸メチルとの混合溶液を溶媒として用い、塩基性触媒である水酸化ナトリウムの存在下にけん化反応を行うのが簡便であり好ましい。このような方法により、PVAを得ることができる。

[0066] シランカップリング剤と反応させる前のPVA（以下「原料PVA」と称する場合がある）の4質量%水溶液粘度は、得られる変性PVAの過剰な架橋をより抑制できる観点から、1 mPa・s以上200 mPa・s以下が好ましく、2 mPa・s以上100 mPa・s以下がより好ましく、3 mPa・s以上50 mPa・s以下がさらに好ましい。

[0067] 原料PVAのけん化度の下限は30モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、65モル%がさらに好ましく、70モル%、80モル%又は90モル%がよりさらに好ましい場合もある。一方、原料PVAのけん化度の上限は99.9モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、98モル%、93モル%、90モル%又は85モル%がさらに好ましい場合もある。原料PVAのけん化度を上記範囲とすることで、シランカップリング剤との反応がより効率良く進行することが期待できる。

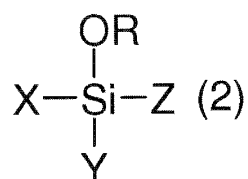
[0068] 原料PVAの重合度の下限は、100が好ましく、300がより好ましく、500、600、650、700又は1000がさらに好ましい場合もある。一方、この上限は、5000が好ましく、4000がより好ましく、3000、2000、1500、1000又は800がさらに好ましい場合がある。

[0069] 例えば上記のような原料PVAと、シランカップリング剤とを反応（後変性）させることで、変性PVAを得ることができる。

[0070] シランカップリング剤は下記式（2）で表される化合物を用いることが好ましい。

[0071]

[化8]



[0072] 式(2)中、Rは、炭素数1～8のアルキル基、アセチル基又は $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{R}^2$ (R^2 は、炭素数1～20のアルキル基を表し、 m は1～6の整数を表す。)である。X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。

[0073] 式(2)におけるRとしては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。式(2)におけるX、Y及びZの具体的形態及び好適形態は、式(1)におけるX、Y及びZの具体的形態及び好適形態の例を挙げることができる。

[0074] 式(2)で表される化合物として、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルジメチルエトキシシラン、ビニルトリス(β -メト

キシエトキシ) シラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメトキシジブトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシヘキシロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジオクチロキシシラン、ビニルジメトキシオクチロキシシラン、ビニルトリオクチロキシシラン、ビニルメトキシジラウリロキシシラン、ビニルジメトキシラウリロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシラン、3-(メタ) アクリルアミド-プロピルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミド-プロピルトリエトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミド-プロピルトリ(β -メトキシエトキシ) シラン、2-(メタ) アクリルアミド-エチルトリメトキシシラン、1-(メタ) アクリルアミド-メチルトリメトキシシラン、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-(メタ) アクリルアミド-イソプロピルトリメトキシシラン、N-(2-(メタ) アクリルアミド-エチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、(3-(メタ) アクリルアミド-プロピル)-オキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミド-プロピルトリアセトキシシラン、2-(メタ) アクリルアミド-エチルトリアセトキシシラン、4-(メタ) アクリルアミド-ブチルトリアセトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミド-プロピルトリプロピオニルオキシシラン、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロピルトリアセトキシシラン、N-(2-(メタ) アクリルアミド-エチル)-アミノプロピルトリアセトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミド-プロピルイソブチルジメトキシシラン、2-(メタ) アクリルアミド-エチルジメチルメトキシシラン、3-(メタ) アクリルアミド-プロピルメチルジアセトキシシラン、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロピルハイドロジェンジメトキシシラン、3-(N-メチル-(メタ) アクリルアミド)-プロピルトリメトキシシラン、2-(N-エチル-(メタ) アクリルアミド)-エチルトリアセトキシシラン、p-スチリルトリメ

トキシシラン（ビニルフェニル基を有するシランカップリング剤）、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。この中でもビニルトリメトキシシランは、工業的な製造が容易で安価に入手できることから好ましく用いることができる。

[0075] 例えば、上記式（2）で表されるシランカップリング剤のOR基とPVAのOH基とが縮合反応を起こすことによって式（1）で表される構造単位が形成され、変性PVAを得ることができる。

[0076] シランカップリング剤の添加量の下限は、PVA100質量部に対して0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましい。一方、シランカップリング剤の添加量の上限は、PVA100質量部に対して20質量部が好ましく、15質量部がより好ましく、10質量部がさらに好ましい。シランカップリング剤の添加量が上記範囲であることで、得られる変性PVAの水溶性及び取扱性をより高めることができる。

[0077] PVAとシランカップリング剤とを反応させる方法に特に制限はないが、例えば粉末あるいは粒子状のPVAと、シランカップリング剤を含む溶液とを、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、ロータリーキルン、遊星運動型混合機、ハイスピードミキサー、ヘンシェルミキサー、タ

ービュライザー、レーディゲミキサーなどを用いて混合することにより目的の反応を進行させることができる。

[0078] また本開示の一実施態様は、変性PVAの製造方法であって、固体状態のPVAに、シランカップリング剤を含浸させる工程を含む、製造方法である。

[0079] また本開示の一実施態様は、含浸させる工程において、PVAにシランカップリング剤を含む溶液を噴霧して含浸（浸透）させる製造方法である。

[0080] 上記含浸させる工程において、シランカップリング剤がPVA中に均一に分散するように溶媒を使用することが好ましい。すなわち、PVA粒子にシランカップリング剤を含有する溶剤（溶液）を添加し、PVAとシランカップリング剤からなる混合物を反応させる方法が好ましい。このとき溶剤の添加量に制限はないが、PVA100質量部に対して10～50質量部が好ましい。溶剤の添加量が上記範囲であることで、シランカップリング剤がPVA粒子中により均一に浸透し、ひいてはシランカップリング剤とPVAとの反応がより均一に進行し、得られる変性PVAの水溶性及び取扱性がより高まる傾向にある。

[0081] 上記含浸させる工程において用いられるPVA粒子の平均粒子径（ d_p 50）としては、例えば100 μ m以上5mm以下が好ましく、200 μ m以上3mm以下がより好ましく、300 μ m以上1mm以下がよりさらに好ましい。このような大きさのPVA粒子を用いることで、シランカップリング剤がPVA粒子中により均一に浸透し、得られる変性PVAの水溶性及び取扱性がより高まる傾向にある。

[0082] また上記含浸させる工程において、酸性触媒を用いることが好ましい。用いることが可能な酸性触媒としては、硫酸、塩酸、磷酸等の無機酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を用いることができるが、酸性度の高いものを用いるとPVAのけん化反応が進行する場合があるため酸解離定数 pK_a 4～6の酸性触媒を用いることが好ましい。この中でも酢酸を用いることが好ましい。

- [0083] 上記含浸させる工程に用いることができる溶媒としては、PVAと親和性の高い極性溶媒が好ましい。例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド等の各種溶媒を用いることができる。これらの中でも、メタノール及び酢酸メチルが好ましい。
- [0084] また、本開示の変性PVAの製造方法の一実施態様は、含浸させる工程において得られた、シランカップリング剤を含浸したPVAを、熱処理する工程をさらに有する。この熱処理により、シランカップリング剤とPVAとの反応が十分に生じる。シランカップリング剤を含浸したPVAに対して熱処理を行う場合、乾燥を伴うため、シランカップリング剤のOR基とPVAのOH基との脱水縮合反応が促進され、上記式（1）で表される構造単位の形成が十分に生じる。なお、シランカップリング剤とPVAとを含む溶液に対して熱処理を行った場合は、脱水縮合反応が十分に進行せず、上記式（1）で表される構造単位の形成はほとんど生じないと考えられる。
- [0085] 上記熱処理の手段は特に限定されないが、例えば乾燥機を用いて熱処理を行ってもよく、熱風乾燥機で熱処理を行うことが好ましい。また含浸工程と熱処理工程を同時に行なっても良く、例えば粉末あるいは粒子状のPVAと、シランカップリング剤を含む溶液とを、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、ロータリーキルン、遊星運動型混合機、ハイスピードミキサー、ヘンシェルミキサー、タービュライザー、レーディゲミキサーなどを用いて混合しながら、熱処理を行ってもよい。
- [0086] 上記PVAとシランカップリング剤とを熱処理する工程において、熱処理温度（反応温度）の下限は20℃が好ましく、40℃がより好ましく、60℃がさらに好ましく、75℃がよりさらに好ましく、80℃が特に好ましい。一方、熱処理温度の上限は120℃が好ましく、110℃がより好ましく、100℃がさらに好ましい。熱処理温度が上記範囲であることで、反応がより良好に進行し、また、得られる変性PVAの水溶性及び取扱性をより高

めることができる。

[0087] 上記熱処理する工程において、熱処理時間は熱処理温度に応じて適宜設定できるが、1時間以上18時間以下が好ましく、3時間以上12時間未満がより好ましい。また、熱処理温度70℃以上90℃以下において、3時間以上12時間未満反応させることが好ましい。

[0088] 上述の製造方法によって、固体状態のPVAにシランカップリング剤が浸透してPVAが膨潤し、このような状態でPVAとシランカップリング剤の反応を進行させることで、変性PVA中のシランカップリング剤由来の官能基の偏りを抑え、結果、分散度Aのより高い変性PVA粒子を得ることができる。またこのような変性PVAは水不溶解分がより低く、水溶性及び取扱性により優れるため、多用途への応用がより容易である。例えば、塗工液、分散剤等に用いた場合、塗工液、分散剤等として優れた性能が発揮され得る。

[0089] <塗工液>

本開示の塗工液は、上記式(1)で表される構造単位を有する変性PVAを含有する。本開示の塗工液は、好ましくは紙基材又はフィルム基材用の塗工液であり、剥離紙又は離型フィルムを製造する際に使用する塗工液であってもよい。当該塗工液は、シリコーン硬化性及び基材との密着性に優れる塗工層を形成することができる。また、当該塗工液から形成される塗工層は、十分な目止め性も有する。当該塗工液に用いられる変性PVAの具体的形態及び好適形態は、水不溶解分が1000ppm以下であることが必須ではないこと以外は、上記した本開示の変性PVAと同様である。但し、当該塗工液に用いられる変性PVAの水不溶解分は、上記した範囲内であることが好ましい。

[0090] 本開示の塗工液に用いられる変性PVAの粘度平均重合度は、特に限定されないが、その下限は500が好ましく、600がより好ましく、650がさらに好ましいこともある。変性PVAの粘度平均重合度の下限が上記範囲であることで、該変性PVAを含む塗工液からなる塗工層の透気抵抗度が高

まり、目止め性が向上する傾向にある。また粘度平均重合度の上限は5000が好ましく、4000がより好ましく、3000がさらに好ましく、2000がよりさらに好ましいこともある。変性PVAの粘度平均重合度の上限が上記範囲であることで、変性PVAの生産性をより高めることができる。また、変性PVAの粘度平均重合度は500以上5000以下であることが好ましい。

[0091] 本開示の塗工液に用いられる変性PVAのけん化度の下限は70モル%が好ましく、80モル%がより好ましく、90モル%がさらに好ましいこともある。一方、当該変性PVAのけん化度の上限は99.9モル%が好ましい。変性PVAのけん化度を上記範囲とすることで、水溶性と塗工乾燥後の皮膜耐水性に優れた変性PVAを得ることができ、塗工液としての性能により優れる。

[0092] 塗工液における変性PVAの不溶解分の上限は1000ppmが好ましく、500ppmがより好ましく、200ppmがさらに好ましく、100ppmがよりさらに好ましく、70ppmが特に好ましく、50ppmがより特に好ましく、10ppmがさらに特に好ましい場合もある。また、塗工液における変性PVAの不溶解分の下限は0ppmが好ましく、1ppmであってもよい。なお本開示における塗工液における変性PVAの不溶解分とは、塗工液中に溶け残る変性PVA由来成分の質量比率であり、具体的には以下の方法により測定される。

[0093] 塗工液を目開き63 μ mの金属製フィルターに通し、さらにフィルターを90℃の温水で洗浄して、塗工液中に不溶解で残留する変性PVAの固体を得る。ろ過前の塗工液中に含まれる変性PVAの質量に対する、不溶解の変性PVAの固体の質量の割合を算出し、これを塗工液における変性PVAの不溶解分とする。

[0094] 塗工液中の変性PVAの濃度の下限は2質量%が好ましく、5質量%がより好ましいこともある。また塗工液中の変性PVAの濃度の上限は30質量%が好ましく、25質量%がより好ましいこともある。塗工液中の変性PVA

Aの濃度が上記範囲であることで、塗布効率がより向上し、高速塗工性により優れる。

[0095] 本開示の塗工液は、シランカップリング剤を含有しない、又はシランカップリング剤をさらに含有し、変性PVA及びシランカップリング剤に含まれる珪素原子の総含有量に対する、上記変性PVAに含まれる珪素原子の含有量の割合が、50モル%以上であることが好ましい場合がある。上記珪素原子の含有割合の下限は、70モル%、90モル%又は95モル%であることがより好ましい。当該塗工液においてこのようにシランカップリング剤の含有量が少ない場合、塗工液の保存安定性、反応均一性等が高まる傾向にある。

[0096] 本開示の塗工液は変性PVAを含有する水溶液であることが好ましい。この場合、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。水溶液中の変性PVAの濃度は1質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

[0097] 本開示の塗工液の製造方法は特に限定されない。例えば、変性PVAの粒子を水に溶解させることによって、塗工液を得ることができる。

[0098] 上記塗工液には、本開示の効果が損なわれない範囲で、本開示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。

上記塗工液におけるこれら成分の含有量は、通常、10質量%以下である。

[0099] 上記塗工液には、本開示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。上記塗工液におけるこれら顔料成分の含有量は、50質量%以下であることが好ましい。

[0100] <塗工物>

本開示の好適な実施態様は、上記塗工液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、例えば塗工液を基材に塗工する工程と、塗工した後には基材を乾燥する工程とを備える製造方法であってもよい。

[0101] 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（リファイナーグランドパルプ）、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、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。

[0102] 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。

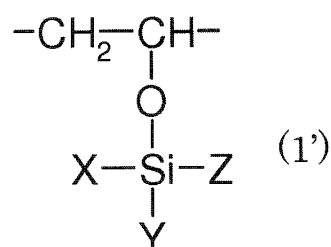
- [0103] 塗工設備としては、２ロールサイズプレス、ゲートロールサイズプレス、メタリングサイズプレス、エアナイフコーター、バーコーター、ロールコーター、ブレードコーター等が挙げられる。塗工速度は１００～２，０００ｍ／分であることが好ましい。また塗工速度は３００ｍ／分以上であることがより好ましく、１，８００ｍ／分以下であることがより好ましいこともある。塗工速度がこの範囲であることで、生産効率をより高めることができ、また均一に塗工することがより容易になる。塗工量は紙の性状に応じて任意に選択することができるが、紙の片面当たり０．０５～１０ｇ／ｍ^２程度が好適である。
- [0104] 塗工後の乾燥は、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２０～３５０ｋｇ／ｃｍが好ましい。
- [0105] 塗工物の透気抵抗度の下限は４００秒が好ましく、２，０００秒がより好ましく、５，０００秒がさらに好ましく、７，０００秒がよりさらに好ましく、１０，０００秒が特に好ましいこともある。塗工物の透気抵抗度の上限は特に限定されないが、２０，０００秒であってもよい。
- [0106] 塗工物としては、剥離紙原紙、バリア紙、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等が挙げられる。中でも、塗工液が紙基材の表面に塗工されてなる剥離紙原紙が本開示の好適な実施態様である。剥離紙原紙の表面には離型層（剥離層）が形成されてもよい。離型層の形成に際しては、溶剤系のシリコン及び非溶剤系（エマルジョン系、オリゴマー系）のシリコンなどが好適に用いられる。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、本開示の剥離紙原紙は溶剤に対するバリア性を有することが好ましい。また、非溶剤系のシリコーンを用いる場合には耐水性が要求されることがあるため、本開示の剥離紙原紙は耐水性を有することが好ましい。本開示においては、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。

[0107] <成形体>

本開示の一実施態様は、下記式（1'）で表される構造単位を有する変性PVAを含む層を備える成形体である。

[0108] [化9]



[0109] 式（1'）中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ （ R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基又は結合手を表し、 n は0～6の整数を表す。）で表される基である。

[0110] 式（1'）で表される構造単位の具体的形態及び好適形態は、 R^1 が結合手である場合を含む、すなわち架橋構造を形成していてもよい点以外は、上記した式（1）で表される構造単位の具体的形態及び好適形態と同様である。

また、成形体に含まれる変性PVAの具体的形態及び好適形態は、上記した架橋構造を形成していてもよい点以外は、本開示の塗工液等に用いられる変性PVAの具体的形態及び好適形態と同様である。

[0111] 成形体としては、特に限定はなく、例えば立体的形状を有する造形物であってもよく、シート状物であってもよい。成形体を構成する材質としては特に限定されず、例えば金属、セラミックス、ガラス、樹脂、コンクリート等が挙げられる。金属としては、例えば、鉄、鋼、アルミニウム、ステンレス、金、銀、銅等であってもよい。また成形体は、上述の基材であってもよく、基材としては紙基材、フィルム基材が好ましい。

[0112] 成形体における変性PVAを含む層は、上述の塗工液を対象となる成形体に塗布して形成される塗膜であってもよい。

[0113] 変性PVAを含む層における変性PVAの含有量としては、例えば50質量%以上100質量%以下であってもよく、70質量%以上99.9質量%以下であってもよい。変性PVAを含む層は、変性PVA以外の他の成分をさらに含んでもよい。他の成分としては、上述した塗工液に含まれていてもよい各種成分が挙げられる。

[0114] <剥離紙>

本開示の一実施態様は剥離紙である。該剥離紙は、基材、シリコーン目止め層、及び剥離層を備え、シリコーン目止め層は、上記式(1')で表される構造単位を有する変性PVAを含む。剥離紙は、基材、シリコーン目止め層、及び剥離層がこの順番で積層されていることが好ましい。本開示の剥離紙は、本開示の成形体の一形態である。すなわち、本開示の剥離祖が備えるシリコーン目止め層は、上記した成形体における変性PVAを含む層に対応する。

[0115] 剥離層は付加型シリコーン及び白金を含むことが好ましく、付加型シリコーン100質量部に対する白金の含有量が0.001~0.05質量部であることが好ましい。これにより、剥離層における付加型シリコーンの硬化性をより向上させることができる。また、付加型シリコーンの硬化速度を促進

させることができるため、シリコーンの硬化工程に要する時間を短縮できる、もしくは、白金の使用量を低減できる等製造コストの低減が期待できる。

[0116] 剥離紙における基材としては、例えば上述の基材が挙げられ、紙基材及びフィルム基材が好適に採用される。なお、本開示においては、基材、シリコーン目止め層及び剥離層を備える剥離紙において、例えば基材がフィルム基材のみからなる場合であっても「剥離紙」と称する場合がある。

[0117] <分散剤>

本開示の分散剤は、上記式(1)で表される構造単位を有する変性PVAを含む。当該分散剤を用いて製造されたビニル系重合体は、平均粒子径が小さく、粗大粒子量が少なく、またフィッシュアイが少ない。当該分散剤に用いられる変性PVAの具体的形態及び好適形態は、水不溶解分が1000ppm以下であることが必須ではないこと以外は、上記した本開示の変性PVAと同様である。但し、当該分散剤に用いられる変性PVAの水不溶解分は、上記した範囲内であることが好ましい。

[0118] 本開示の分散剤における変性PVAの含有量は50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることがよりさらに好ましいこともある。また分散剤における変性PVAの含有量が100質量%、すなわち実質的に分散剤が変性PVAのみからなるものであってもよい。

[0119] 本開示の分散剤は、好ましくは懸濁重合用の分散剤であり、ビニル化合物を懸濁重合する際に使用する分散剤であってもよい。

[0120] 当該分散剤は、粒子状であってよい。また、水に溶けた状態であってもよい。すなわち本開示の一実施形態は、分散剤と水を含む、水溶液である。

[0121] 本開示の分散剤に用いられる変性PVAの重合度は、特に限定されず、その下限は、例えば300であってもよいが、500が好ましく、600がより好ましく、650がさらに好ましいこともある。また重合度の上限は、例えば3000であってもよいが、1500が好ましく、1000がより好ましく、800がさらに好ましいこともある。また、変性PVAの粘度平均重

合度は500以上1500以下であることが好ましい。変性PVAの重合度が上記範囲であることにより、該変性PVAを含む分散剤を、ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤として用いた場合に、得られるビニル系重合体は粗大粒子の割合が少なく、また得られるビニル系重合体をシート状にした際にフィッシュアイが低減する。

[0122] 本開示の分散剤に用いられる変性PVAのけん化度の下限は30モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、80モル%がさらに好ましいこともある。一方、当該変性PVAのけん化度の上限は99.9モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、98モル%がさらに好ましく、93モル%がよりさらに好ましく、90モル%が特に好ましく、85モル%がより特に好ましいこともある。変性PVAのけん化度を上記範囲とすることで、水溶性が高まり、懸濁重合用分散剤としての性能により優れたものとなる。例えば変性PVAのけん化度は60モル%以上90モル%以下であることが好ましい。変性PVAのけん化度が上記範囲であることで、界面活性性能がより好適化されることなどにより、該変性PVAを分散剤として用いた場合に、より粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができる。また、けん化度が上記上限以下であることで、変性PVAを分散剤として用いて得られるビニル系重合体粒子の可塑剤吸収性がより高まる。

[0123] 本開示の分散剤は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、各種添加剤を含有してもよい。上記添加剤としては、例えば、アルデヒド類、ハロゲン化炭化水素類、メルカプタン類等の重合調節剤；フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキサイド化合物等の重合禁止剤；pH調整剤；架橋剤；防腐剤；防黴剤；ブロッキング防止剤；消泡剤；相溶化剤等が挙げられる。分散剤における各種添加剤の含有量は、分散剤全体に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましいこともある。

[0124] <ビニル系重合体の製造方法>

本開示の一実施形態は、上記分散剤の存在下で、ビニル化合物を懸濁重合する工程を備える、ビニル系重合体の製造方法である。かかる製造方法では

、得られるビニル系重合体が粒子状であってもよい。

[0125] 分散剤を重合槽へ仕込む方法としては、例えば（i）水溶液にして重合槽に仕込む方法、（i i）粉末状態のまま仕込む方法等が挙げられる。重合槽内での均一性の観点から、上記（i）の方法が好ましい。

[0126] ビニル化合物の懸濁重合において、分散剤の使用量（濃度）は、ビニル化合物に対して、1500ppm以下であってもよく、1000ppm以下であってもよく、800ppm以下であってもよい。分散剤の使用量（濃度）は、ビニル化合物に対して、100ppm以上であってもよく、300ppm以上であってもよく、500ppm以上であってもよい。ここで上記ppmは、質量ppmを意味する。

[0127] ビニル化合物としては、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸、これらのエステル及び塩；マレイン酸、フマル酸、これらのエステル及び無水物；スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。中でも、塩化ビニルを単独で、又は塩化ビニル及び塩化ビニルと共重合できる単量体を併用することが好ましい。塩化ビニルと共重合できる単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類；アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。

[0128] ビニル化合物の懸濁重合には、従来からビニル化合物（例えば塩化ビニル）の重合に使用される、油性又は水溶性の重合開始剤を使用できる。油性の重合開始剤としては、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等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ノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、クミルパーオキシネオデカノエート等のパーエステル化

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、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物；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(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。水溶性の重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられる。これらの重合開始剤は1種を単独で、又は2種以上を併用できる。

[0129] ビニル化合物の懸濁重合に際し、重合温度は特に制限はなく、20℃程度の低い温度でも、90℃を超える高い温度でもよく、中でも40～70℃程度が好ましい。また、重合反応系の除熱効率を高めるために、還流冷却器が付属した重合器を用いてもよい。

[0130] 分散剤はビニル化合物の懸濁重合において単独で使用してもよいが、本発明の趣旨を損なわない範囲で、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース(HEMC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)などの水溶性セルロースエーテル；上記変性PVA以外の変性(例えば、カルボン酸、スルホン酸等のイオン性基による変性)又は非変性ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤等を併用できる。

[0131] 上記変性PVA以外のポリビニルアルコールとしては、例えばけん化度が65モル%未満であり、かつ粘度平均重合度が50～750のポリビニルアルコール(S)、けん化度が65モル%以上99.5モル%以下であり、かつ粘度平均重合度が800～3500のポリビニルアルコール(T)等が挙

げられる。これらのけん化度及び粘度平均重合度は、上記変性PVAと同様に測定できる。ポリビニルアルコール（S）としては、けん化度が30～60モル%であり、かつ粘度平均重合度180～650のポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコール（T）としては、けん化度が80モル%以上99.5モル%以下であり、かつ粘度平均重合度が1000～3200のポリビニルアルコールが好ましい。また、ポリビニルアルコール（S）及びポリビニルアルコール（T）は、非変性であってもよく、カルボン酸やスルホン酸のようなイオン性基が導入されて変性されることにより、自己乳化性が付与されたものであってもよい。変性PVAと併用するポリビニルアルコール（S）の質量比（変性PVA／ポリビニルアルコール（S））は特に限定されないが、95／5～20／80が好ましく、90／10～30／70がより好ましいこともある。変性PVAと併用するポリビニルアルコール（T）の質量比（変性PVA／ポリビニルアルコール（T））は特に限定されないが、95／5～20／80が好ましく、90／10～30／70がより好ましいこともある。変性PVAと、ポリビニルアルコール（S）及び／又はポリビニルアルコール（T）とは、懸濁重合の初期に一括して仕込んでもよいし、又は懸濁重合の途中で分割して仕込んでもよい。

[0132] 得られたビニル系重合体は、適宜可塑剤等を配合して各種の成形品用途に使用できる。

[0133] <混合物>

本開示の一実施形態は、ビニル化合物及び分散剤を含む混合物である。当該混合物は、さらに水を含んでもよい。当該混合物は、例えば、上記ビニル系重合体の製造方法において、懸濁重合を行う前のビニル化合物、分散剤及び水を含む反応液であってもよく、懸濁重合を行った後の反応液であってもよい。また本開示の一実施形態は、ビニル系重合体及び分散剤を含む混合物である。当該混合物は、さらに水を含んでもよい。当該混合物は、例えば、上記ビニル系重合体の製造方法において、懸濁重合を行った後の反応液であってもよい。

[0134] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本開示の技術的思想の範囲内に於いて、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0135] 以下、実施例を用いて本開示を更に具体的に説明する。以下において「部」及び「%」は、特に断りのない限り質量基準を意味する。

[0136] [PVAのけん化度]

PVA（原料PVA又は変性PVA）のけん化度（モル%）は、JIS-K6726-1994に記載の方法により求めた。

[0137] [原料PVAの4質量%水溶液粘度]

室温の水浴中に、攪拌機及び還流冷却管を装着した300mLのフラスコを準備し、蒸留水を192g投入して、300rpmで攪拌を開始した。PVA8gを秤量し、該フラスコ中に該PVAを徐々に投入した。PVAを全量（8g）投入した後、直ちに30分程度かけて水浴の温度を95℃まで上昇させた。フラスコ内温が90℃に到達後、さらに2時間300rpmで攪拌しながら溶解を継続した後、水浴の温度を室温にし、フラスコをゆっくりと攪拌しながら冷却した。得られた水溶液を100mLのサンプル管に移し、B型粘度計BL11（東機産業株式会社製）を用いて回転数60rpmの粘度を20℃で測定した。

[0138] [粘度平均重合度]

原料PVA又は変性PVAの粘度平均重合度はJIS-K6726-1994に準じて測定した。

[0139] [変性PVAにおけるシランカップリング剤由来官能基の変性量（上記式（1）で表される構造単位の含有量）]

変性PVAにおけるシランカップリング剤由来官能基の変性量（上記式（1）で表される構造単位の含有量：モル%）は、上述の¹H-NMRを用いた方法に準じて求めた。

[0140] [変性PVA粒子中の珪素原子の分散度A]

変性PVA粒子における珪素原子の分散度Aは、球形に近い粒子径100

μm 以上の粒子を10粒選別し、それらの粒子を断面積が最大になるように2分割し、その断面の内接円の中心を粒子中心とし、内接円と粒子表面部分の接点を粒子表面として、下記の通りエネルギー分散型X線分析装置（EDS）を用いた珪素原子含有量測定を行い、下記の式に基づいて分散度Aを求めた。

分散度A＝粒子中心部の珪素原子含有量（モル％）／粒子表面の珪素原子含有量（モル％）

変性PVA粒子1粒を熱硬化性エポキシ樹脂で包埋した後、クライオウルトラミクロトームUC7／FC7（ライカマイクロシステムズ株式会社製）を用いて凍結状態で切削、粒子断面を表出させ観察試料とした。観察試料に対し帯電補正のため、株式会社日立ハイテク製MC1000にて、2nm程度の厚みで白金蒸着を施した。次いで、走査電子顕微鏡（SEM）SU-70（株式会社日立ハイテク製）を用いて、ポバール樹脂の断面画像を撮影し、粒子端部および中央部にてエネルギー分散型X線分析装置（EDS、オックスフォード・インストルメンツ株式会社製X-Max50）を用いて元素分析を実施した。像観察・元素分析は超高真空下にて実施した。観察倍率2500倍で、加速電圧15kV、ワーキングディスタンス15mmにて得られた二次電子像においてEDS分析を実施し、得られたスペクトルから元素組成を得た。10粒の測定試料の平均値を珪素原子含有量とした。

[0141] [変性PVAの水不溶解分]

20℃に設定した水浴中に、攪拌機及び還流冷却管を装着した500mLのフラスコを準備し、上記フラスコに蒸留水を285g投入して、300rpmで攪拌を開始した。変性PVA粒子15gを秤量し、フラスコ中に該変性PVA粒子を徐々に投入した。変性PVA粒子を全量（15g）投入したのち、30分かけて水浴の温度を90℃まで上昇させることにより変性PVA粒子を溶解させて、変性PVA溶液を得た。水浴の温度が90℃に到達後、さらに60分間300rpmで攪拌しながら溶解を継続した。その後、上記変性PVA溶液を用いて、不溶解で残留する変性PVAの粒子（不溶解粒

子)を目開き $63\mu\text{m}$ の金属製フィルターでろ過した。次いで、フィルターを 90°C の温水でよく洗浄し、フィルターに付着した変性PVA溶液を取り除き、フィルター上に不溶解粒子のみを残した後、フィルターを 120°C の加熱乾燥機で1時間乾燥した。乾燥後のフィルターの質量とろ過に使用する前のフィルターの質量とを比較し、不溶解粒子の質量を算出した。最初に水へ投入した変性PVAの質量(15g)に対する、不溶解粒子の質量の割合を水不溶解分(ppm)とした。

[0142] [実施例1]

100mLのビーカーへシランカップリング剤としてビニルトリメトキシシラン3.0部、触媒として酢酸0.13部及び溶媒として7.0部のメタノールを投入し、ビニルトリメトキシシランのメタノール溶液を作製した。次に4質量%水溶液粘度 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、けん化度88モル%のPVA粒子100部を1Lの広口ナスフラスコに投入し、そこで上記ビニルトリメトキシシランのメタノール溶液を噴霧含浸させ、ビニルトリメトキシシランとPVAの混合物を得た。ナスフラスコを 80°C の熱風乾燥機中で4時間保管(熱処理)し、ビニルトリメトキシシランが反応した粒子状の変性PVA(1)を得た。得られた変性PVA(1)のけん化度は88モル%、変性量は0.4モル%、分散度Aは0.98、水不溶解分は10ppm未満であり、水溶性に優れるものであった。得られた変性PVA(1)は、粒子状であり且つ水溶性に優れるため、取扱性に優れると判断できる。

[0143] [実施例2～9、比較例1～2]

用いる原料PVAの種類、溶媒の種類とその使用量、シランカップリング剤の種類及びその使用量、触媒の種類とその使用量、並びに製造条件(熱処理条件)を表1に記載のとおり変更した以外は、実施例1と同様にして、変性PVA(2)～(11)を製造した。得られた各変性PVAの分散度A、けん化度、変性量、水不溶解分を評価した結果を表2に示す。

[0144]

[表1]

	原料PVA		シランカップリング剤(変性種)		溶媒		触媒		製造条件	
	4質量% 水溶液粘度 (mPa・s)	けん化度 (モル%)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	熱処理 温度 (℃)	熱処理 時間 (時間)
実施例 1 変性PVA(1)	5	88	ビニルトリオキシラン	3.0	MeOH	7.0	酢酸	0.13	80	4
実施例 2 変性PVA(2)	5	88	ビニルトリオキシラン	4.0	MeOH	9.3	酢酸	0.13	100	4
実施例 3 変性PVA(3)	5	88	p-スチルトリオキシラン	4.6	MeOH	10.7	酢酸	0.13	80	4
実施例 4 変性PVA(4)	5	88	3-メタロキシプロピルトリオキシラン	5.1	MeOH	11.9	酢酸	0.13	80	4
実施例 5 変性PVA(5)	5	88	3-アミノプロピルトリオキシラン	3.7	MeOH	8.6	酢酸	0.13	80	4
実施例 6 変性PVA(6)	5	74	ビニルトリオキシラン	2.7	酢酸メチル	6.3	酢酸	0.11	80	4
実施例 7 変性PVA(7)	5	98	ビニルトリオキシラン	3.3	MeOH	7.7	酢酸	0.14	80	4
実施例 8 変性PVA(8)	22	88	ビニルトリオキシラン	3.0	MeOH	7.0	酢酸	0.13	80	4
実施例 9 変性PVA(9)	5	88	ビニルトリオキシラン	3.0	MeOH	7.0	p-トルエンスルホン酸	0.35	80	4
比較例 1 変性PVA(10)	5	88	ビニルトリオキシラン	3.0	MeOH	7.0	水酸化ナトリウム	0.08	80	4
比較例 2 変性PVA(11)	5	88	ビニルトリオキシラン	3.0	ヘキサン	7.0	水酸化ナトリウム	0.08	60	5

[0145] [表2]

	変性PVA				
	種類	分散度A	けん化度 (モル%)	変性量 (モル%)	水不溶解分 (ppm)
実施例 1	変性PVA(1)	0.98	88	0.4	<10
実施例 2	変性PVA(2)	0.96	88	0.2	<10
実施例 3	変性PVA(3)	0.92	88	0.3	50
実施例 4	変性PVA(4)	0.95	88	0.4	20
実施例 5	変性PVA(5)	0.93	88	0.5	40
実施例 6	変性PVA(6)	0.96	74	0.6	<10
実施例 7	変性PVA(7)	0.82	98	0.2	<10
実施例 8	変性PVA(8)	0.92	88	0.4	<10
実施例 9	変性PVA(9)	0.92	92	0.3	250
比較例 1	変性PVA(10)	0.89	—	—	>10000
比較例 2	変性PVA(11)	0.13	94	0.1	1500

[0146] 表2に示されるように、実施例の変性PVA(1)～(9)は、水不溶解分が1000ppm以下で水溶性に優れるものであった。このような変性PVAはシランカップリング剤由来の官能基を有しながら優れた水溶性を備えるため、取扱性に優れ、多くの用途に応用が可能である。一方、比較例1のようにPVAとシランカップリング剤とをアルカリ条件下で反応させた変性PVA(10)は、シランカップリング剤の架橋が進行し過ぎたためか、水不溶解分が1000ppmを超え水溶性に劣った。このような変性PVAは取扱性に劣り、多用途への応用が困難である。また、比較例2のように含浸工程において溶媒としてヘキサンを用いた場合は、PVAが膨潤せずPVAにシランカップリング剤が良好に浸透しなかったためか、得られる変性PVA(11)の粒子の分散度Aが低く、また水不溶解分が多かった。変性PVA(11)も、水溶性及び取扱性に劣るものであった。

[0147] [実施例10]

100mlのビーカーにおいてビニルトリメトキシシラン(シランカップリング剤)4.8部及び酢酸0.13部を11.2部の酢酸メチルに投入し、ビニルトリメトキシシランの酢酸メチル溶液を作製した。次に粘度平均重合度1000、4質量%水溶液粘度10mPa・s、けん化度94モル%のPVA(原料PVA)100部を1Lの広口ナスフラスコに投入し、そこで上記溶液を噴霧含浸させ、ビニルトリメトキシシランとPVAの混合物を得

た。ナスフラスコを80℃の熱風乾燥機中で4時間保管（熱処理）し、原料PVAとビニルトリメトキシシランとが反応した変性PVA（12）を得た。得られた変性PVA（12）の粘度平均重合度は1000、けん化度は94モル%、ビニルトリメトキシシランの変性量は0.55モル%、分散度Aは0.87、水不溶解分は60ppmであった。

[0148] [実施例11～17、比較例3]

用いる原料PVAの種類、溶媒の種類とその資料量、シランカップリング剤の種類及びその使用量、触媒の種類とその使用量、並びに製造条件（熱処理条件）を表3に記載のとおり変更した以外は、実施例10と同様にして、変性PVA（13）～（19）及びPVA（X）を製造し、その物性を評価した。結果を表4に示す。

[0149] [剥離紙原紙の作製]

実施例10～17及び比較例3で得られた変性PVA（12）～（19）及びPVA（X）を用いて以下の方法にて剥離紙原紙を作製し、評価した。

変性PVAの6質量%水溶液を調製しそれを塗工液とした。この塗工液を、ワイヤーバーを用いて、透気抵抗度100秒のグラシン紙に塗工量が乾燥質量で約2.0g/m²となるように塗工した。塗工後、100℃5分間乾燥させることで塗工紙を得た。得られた塗工紙をスーパーカレンダーにて、70℃、400kg/cm²で2回処理することで剥離紙原紙を得た。この剥離紙原紙には上記塗工液に由来する塗工層、すなわちシリコーン目止め層が形成された。

[0150] [剥離紙原紙の透気抵抗度評価]

剥離紙原紙の透気抵抗度を、JIS-P8117-2009に準じて王研式透気度試験機を用いて測定し、この透気抵抗度を剥離紙原紙におけるシリコーンの目止め性の指標とした。透気抵抗度が高いほどシリコーンの目止め性に優れる傾向にある。結果を表4に示す。

[0151] [シリコーン硬化性の評価]

付加型シリコーンとして東レダウコーニング社製のLTC1056Lを、

白金触媒としてSRX212を用い、付加型シリコーンと白金との質量比が100/0.007になるように混合して溶液を調製した。得られた溶液を、得られた剥離紙原紙のシリコーン目止め層上に塗工固形分量 2.0 g/m^2 となるようにブレードコーターで塗工した。こうすることによって剥離紙原紙上にシリコーン層を形成させた。そして、110℃で熱処理してシリコーンが硬化するまでの時間を計測した。ここで、シリコーンが硬化するまでの時間とは、所定時間間隔でシリコーン層を指で強く10回擦り、シリコーン層が全く剥がれなくなるまでに要した時間（秒）のことをいう。結果を表4に示す。

[0152] [剥離層の密着性評価]

付加型シリコーンとして東レダウコーニング社製のLTC1056Lを、白金触媒としてSRX212を用い、付加型シリコーンと白金との比が100/0.009になるように混合して溶液を調製した。得られた溶液を、得られた剥離紙原紙上のシリコーン目止め層上に塗工固形分量 2.0 g/m^2 となるようにブレードコーターで塗工し、110℃で90秒熱処理し、剥離紙原紙上に剥離層（シリコーン層）が形成された剥離紙を得た。得られた剥離紙を下記の指標で評価した。結果を表4に示す。

A⁺ : 40℃、90%RHの条件下で、1週間放置した後、剥離層を指で強く擦った。その結果、剥離層は剥がれなかった。同じ条件下で、さらに1週間放置した後、剥離層を指で強く擦った。その結果、剥離層は剥がれなかった。

A : 40℃、90%RHの条件下で、1週間放置した後、剥離層を指で強く擦った。その結果、剥離層は剥がれなかった。しかしながら、同じ条件下で、さらに1週間放置した後に剥離層を指で強く擦ったら剥離層は剥がれた。

B : 40℃、90%RHの条件下で、1週間放置した後、剥離層を指で強く擦った。その結果、剥離層は剥がれた。

C : 40℃、90%RHの条件下で、1週間放置した後、剥離層を指で軽

く擦った。その結果、剥離層は剥がれた。

[0153] [表3]

	原料PVA			シランカップリング剤(変性種)		溶媒		触媒		製造条件	
	粘度平均 重合度	4質量% 水溶液粘度 (mPa・s)	けん化度 (モル%)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	熱処理 温度 (℃)	熱処理 時間 (時間)
実施例10 変性PVA(12)	1000	10	94	ビニルトリメトキシシラン	4.8	酢酸メチル	11.2	酢酸	0.13	80	4
実施例11 変性PVA(13)	1000	10	94	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	8.0	酢酸メチル	18.7	酢酸	0.13	80	4
実施例12 変性PVA(14)	1000	12	98	ビニルトリメトキシシラン	5.0	MeOH	11.7	酢酸	0.14	80	4
実施例13 変性PVA(15)	1000	9	75	ビニルトリメトキシシラン	4.1	酢酸メチル	9.6	酢酸	0.12	80	4
実施例14 変性PVA(16)	2400	44	88	ビニルトリメトキシシラン	4.5	酢酸メチル	10.5	酢酸	0.13	80	4
実施例15 変性PVA(17)	500	5	94	ビニルトリメトキシシラン	4.8	酢酸メチル	11.2	酢酸	0.13	80	4
実施例16 変性PVA(18)	200	2	94	ビニルトリメトキシシラン	4.8	酢酸メチル	11.2	酢酸	0.13	80	4
実施例17 変性PVA(19)	100	1	94	ビニルトリメトキシシラン	4.8	酢酸メチル	11.2	酢酸	0.13	80	4
比較例3 PVA(X)	1000	10	94	—	—	酢酸メチル	—	—	—	—	—

[0154] [表4]

	変性PVA						剥離紙評価		
	種類	粘度平均 重合度	分散度A	けん化度 (モル%)	変性量 (モル%)	水不溶解分 (ppm)	透気抵抗度 (秒)	シリコン硬化性 (秒)	密着性
実施例10	変性PVA(12)	1000	0.87	94	0.55	60	8000	60	A ⁺
実施例11	変性PVA(13)	1000	0.86	94	0.45	50	8000	60	A ⁺
実施例12	変性PVA(14)	1000	0.82	98	0.32	80	5000	60	A ⁺
実施例13	変性PVA(15)	1000	0.98	75	0.65	<10	12000	60	A
実施例14	変性PVA(16)	2400	0.92	88	0.51	30	10000	60	A ⁺
実施例15	変性PVA(17)	500	0.86	94	0.54	55	4000	60	A
実施例16	変性PVA(18)	200	0.88	94	0.56	50	3000	60	B
実施例17	変性PVA(19)	100	0.89	94	0.53	40	500	60	B
比較例3	PVA(X)	1000	-	94	-	<10	8000	>120	C

[0155] 表4に示されるように、実施例10～17は、シリコン硬化性及び密着性に優れる一方、比較例3はシリコンの硬化性及び密着性に劣るものであった。また実施例13及び14は透気抵抗度（目止め性）も高いものであった。

[0156] [実施例18]

100 mLのビーカーにおいてビニルトリメトキシシラン（シランカップリング剤）4.0部及び酢酸0.11部を9.3部の酢酸メチルに投入し、ビニルトリメトキシシランの酢酸メチル溶液を作製した。次に粘度平均重合度750、4質量%水溶液粘度8 mPa・s、けん化度72モル%のPVA（原料PVA）100部を1 Lの広口ナスフラスコに投入し、そこで上記溶液を噴霧含浸させ、ビニルトリメトキシシランとPVAの混合物を得た。ナスフラスコを80℃の熱風乾燥機中で4時間保管（熱処理）し、原料PVAとビニルトリメトキシシランとが反応した変性PVA（20）を得た。得られた変性PVA（20）の粘度平均重合度は750、けん化度は72モル%、ビニルトリメトキシシランの変性量は0.5モル%、分散度Aは0.98、水不溶解分は10 ppm未満であった。

[0157] [実施例19～24、比較例4]

用いる原料PVAの種類、溶媒の種類とその使用量、シランカップリング剤の種類及びその使用量、触媒の種類とその使用量、並びに製造条件（熱処理条件）を表5に記載のとおり変更した以外は、実施例18と同様にして、変性PVA（21）～（26）及びPVA（Y）を製造し、その物性を評価した。結果を表6に示す。

[0158] [ビニル系重合体評価]

実施例18～24で得られた変性PVA（20）～（26）及び比較例4で得られたPVA（Y）を懸濁重合用分散剤として用い、以下の方法にてビニル系重合体であるポリ塩化ビニルの粒子を得た。

[0159] 各懸濁重合用分散剤0.94 g（塩化ビニルモノマーに対して1000 ppm）を溶解した水溶液1390 gを、容量5 Lのオートクレーブに仕込んだ。次いでオートクレーブにジイソプロピルパーオキシジカーボネートの70%トルエン溶液1.5 gを仕込んだ。オートクレーブ内の圧力が0.0067 MPaになるまで脱気して酸素を除いた。その後、塩化ビニル940 gを仕込み、オートクレーブ内の内容物を57℃に昇温して、攪拌下に懸濁重合を開始した。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は0.83 MPa

aであった。懸濁重合を開始してから4時間が経過し、オートクレーブ内の圧力が0.65MPaとなった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニルを除去した。その後、重合スラリーを取り出し、65℃にて一晩乾燥を行い、塩化ビニル重合体粒子を得た。

[0160] 得られた塩化ビニル重合体粒子（ビニル系重合体の粒子）について、下記方法にて平均粒子径（MGS）、粗大粒子量及びフィッシュアイを評価した。結果を表6に示す。

[評価方法]

（1）平均粒子径（ μm ）

JIS標準篩を使用して、JIS-Z8815-1994に記載の乾式篩法により粒度分布を測定した。その結果をロジン・ラムラー（Rosin-Rammler）分布式にプロットして平均粒子径（dp50）を算出した。

（2）粗大粒子量（%）

目開き355 μm の篩（JIS標準篩のメッシュ換算では、42メッシュ）を通過しなかった塩化ビニル重合体粒子の含有量（質量%）を下記評価基準で評価した。上記含有量は、篩上累積（%）を意味する。また、篩の目開きは、JIS-Z8801-1-2006の公称目開きWに準拠した。

A⁺：0.5質量%未満

A：0.5質量%以上1.0質量%未満

B：1.0質量%以上2.5質量%未満

C：2.5質量%以上

（3）フィッシュアイ（個）

塩化ビニル重合体粒子100部、ジオクチルフタレート50部、三塩基性硫酸鉛5部およびステアリン酸鉛1部を150℃で7分間ロール混練して、厚み0.1mm、1400mm×1400mmのシートを5枚作製し、フィッシュアイの数を目視で測定した。1000cm²当たりのフィッシュアイ個数に換算し、以下の基準で評価した。フィッシュアイの数が少ないほどシー

ト上の欠陥が少ないことを示す。

A⁺ : 0 ~ 5 個

A : 6 ~ 10 個

B : 11 ~ 49 個

C : 50 個以上

[0161]

[表5]

	原料PVA			シランカップリング剤(変性種)		溶媒		船媒		製造条件	
	粘度平均 重合度	4質量% 水溶液粘度 (mPa・s)	けん化度 (モル%)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	熱処理 温度 (°C)	熱処理 時間 (時間)
実施例18	変性PVA(20)	750	72	ビニルトリメキシラン	4.0	酢酸メチル	9.3	酢酸	0.11	80	4
実施例19	変性PVA(21)	750	72	3-メタクロキシプロピルトリメキシラン	3.0	酢酸メチル	7.0	酢酸	0.11	80	4
実施例20	変性PVA(22)	750	72	3-メタクロキシプロピルトリメキシラン	5.5	酢酸メチル	12.8	酢酸	0.11	70	4
実施例21	変性PVA(23)	300	80	ビニルトリメキシラン	4.3	酢酸メチル	10.0	酢酸	0.12	80	4
実施例22	変性PVA(24)	2400	80	ビニルトリメキシラン	4.3	酢酸メチル	10.0	酢酸	0.12	80	4
実施例23	変性PVA(25)	700	92	ビニルトリメキシラン	2.5	酢酸メチル	5.8	酢酸	0.13	80	4
実施例24	変性PVA(26)	500	50	ビニルトリメキシラン	2.5	MeOH	5.8	酢酸	0.10	80	4
比較例4	PVA(Y)	750	72	—	—	MeOH	0.0	酢酸	0	80	4

[0162] [表6]

	分散剤(変性PVA)						ビニル系重合体評価			
	種類	粘度平均 重合度	分散度A	けん化度 (モル%)	変性量 (モル%)	水不溶解分 (ppm)	平均粒子径 (μ m)	粗大粒子量 (%)	粗大粒子量 (%)	フィッシュアイ (個)
実施例18	変性PVA(20)	750	0.98	72	0.5	<10	140	A ⁺	A ⁺	A ⁺
実施例19	変性PVA(21)	750	0.97	72	0.2	<10	145	A ⁺	A ⁺	A ⁺
実施例20	変性PVA(22)	750	0.96	72	0.8	30	150	A ⁺	A ⁺	A ⁺
実施例21	変性PVA(23)	300	0.95	80	0.5	<10	165	B	B	A ⁺
実施例22	変性PVA(24)	2400	0.96	80	0.5	<10	140	A ⁺	A ⁺	B
実施例23	変性PVA(25)	700	0.88	92	0.3	50	150	A ⁺	A ⁺	A
実施例24	変性PVA(26)	500	0.85	50	0.5	40	170	A	A	A ⁺
比較例4	PVA(Y)	750	-	72	0.0	<10	220	C	C	C

[0163] 表6に示されるように、実施例18～24の変性PVA(20)～(26)を分散剤として用いた場合、得られるビニル系重合体の粒子は平均粒子径が小さく、粗大粒子及びフィッシュアイの数が少ない高品質の塩化ビニル重合体樹脂が得られた。

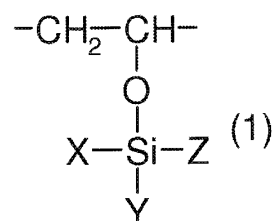
産業上の利用可能性

[0164] 本開示の変性PVAは、シランカップリング剤由来の官能基を有しながら、水溶性に優れ、高い取扱性を有する。従って本開示の変性PVAは、分散剤、被覆剤、接着剤、バインダー用途など各種用途で使用する事が可能であり、産業上の利用価値は非常に高い。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される構造単位を有し、水不溶解分が１０００ ppm以下である、変性ビニルアルコール系重合体。

[化1]



〔式（１）中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数１～２０のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のメルカプトアルキル基、炭素数２～２０のウレイドアルキル基、炭素数２～８のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数３～２０の基、アクリルアミド基を含む炭素数３～２０の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数４～２０の基、アセトキシ基又は $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---O---R}^1$ （ R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は０～６の整数を表す。）で表される基である。〕

[請求項2] 上記式（１）で表される構造単位の含有量が０．０１モル％以上５モル％未満である、請求項１に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

[請求項3] 珪素原子を含む全ての構造単位に対する、上記式（１）で表される構造単位の含有量が９０モル％以上である、請求項１又は２に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

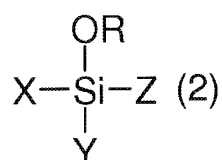
[請求項4] 固体状態のビニルアルコール系重合体に、シランカップリング剤を

含浸させる工程を備える、変性ビニルアルコール系重合体の製造方法。

[請求項5] 上記含浸させる工程において、ビニルアルコール系重合体粒子に上記シランカップリング剤を含む溶液を噴霧して含浸させる、請求項4に記載の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法。

[請求項6] 上記シランカップリング剤が下記式(2)で表される構造を有する、請求項4又は5に記載の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法。

[化2]



[式(2)中、Rは、炭素数1～8のアルキル基、アセチル基又は $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{R}^2$ (R^2 は、炭素数1～20のアルキル基を表し、 m は1～6の整数を表す。)である。X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。]

[請求項7] 上記含浸させる工程において得られた、上記シランカップリング剤を含浸したビニルアルコール系重合体を熱処理する工程をさらに備え

る、請求項4、5又は6に記載の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法。

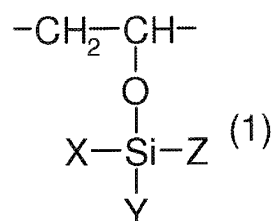
[請求項8] 請求項1、2又は3に記載の変性ビニルアルコール系重合体を含有する、粒子。

[請求項9] 珪素原子の分散度Aが0.2以上1未満である、請求項8に記載の粒子。

[請求項10] 請求項1、2又は3に記載の変性ビニルアルコール系重合体を含有する、水溶液。

[請求項11] 下記式(1)で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含有する、塗工液。

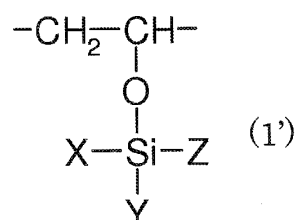
[化3]



[式(1)中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---O---R}^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。]

- [請求項12] 上記変性ビニルアルコール系重合体における上記式（１）で表される構造単位の含有量が０．０１モル％以上５モル％未満である、請求項１１に記載の塗工液。
- [請求項13] 上記変性ビニルアルコール系重合体における珪素原子を含む全ての構造単位に対する、上記式（１）で表される構造単位の含有量が９０モル％以上である、請求項１１又は１２に記載の塗工液。
- [請求項14] 上記変性ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が５００以上５０００以下であり、けん化度が７０モル％以上９９．９モル％以下である、請求項１１、１２又は１３に記載の塗工液。
- [請求項15] 上記塗工液における上記変性ビニルアルコール系重合体の不溶解分が１０００ｐｐｍ以下である、請求項１１～１４のいずれか１項に記載の塗工液。
- [請求項16] 請求項１１～１５のいずれか１項に記載の塗工液を基材に塗工してなる、塗工物。
- [請求項17] 下記式（１'）で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含む層を備える、成形体。

[化4]



[式（１'）中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数１～２０のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のメルカプトアルキル基、炭素数２～２０のウレイドアルキル基、炭素数２～８のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含

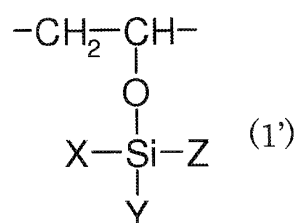
む炭素数 3 ～ 20 の基、アクリルアミド基を含む炭素数 3 ～ 20 の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数 4 ～ 20 の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基又は結合手を表し、 n は 0 ～ 6 の整数を表す。) で表される基である。]

[請求項 18]

基材、シリコン目止め層及び剥離層を備え、

上記シリコン目止め層が下記式 (1') で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含む、剥離紙。

[化 5]



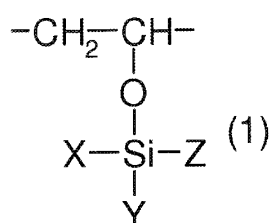
[式 (1') 中、X、Y 及び Z は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数 1 ～ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のメルカプトアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のウレイドアルキル基、炭素数 2 ～ 8 のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数 3 ～ 20 の基、アクリルアミド基を含む炭素数 3 ～ 20 の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数 4 ～ 20 の基、アセトキシ基又は $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基又は結合手を表し、 n は 0 ～ 6 の整数を表す。) で表される基であ

る。]

[請求項19] 上記剥離層が付加型シリコン及び白金を含み、上記付加型シリコン100質量部に対する上記白金の含有量が0.001～0.05質量部である請求項18に記載の剥離紙。

[請求項20] 下記式(1)で表される構造単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を含む、分散剤。

[化6]



[式(1)中、X、Y及びZは、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、ビニルフェニル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のメルカプトアルキル基、炭素数2～20のウレイドアルキル基、炭素数2～8のイソシアネートアルキル基、エポキシ基を含む炭素数3～20の基、アクリルアミド基を含む炭素数3～20の基、メタアクリルアミド基を含む炭素数4～20の基、アセトキシ基又は $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—R}^1$ (R^1 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基又はグリシジル基を表し、 n は0～6の整数を表す。)で表される基である。]

[請求項21] 上記変性ビニルアルコール系重合体における上記式(1)で表される構造単位の含有量が0.01モル%以上5モル%未満である、請求項20に記載の分散剤。

[請求項22] 上記変性ビニルアルコール系重合体における珪素原子を含む全ての

構造単位に対する、上記式（１）で表される構造単位の含有量が９０モル％以上である、請求項２０又は２１に記載の分散剤。

[請求項23] 上記変性ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が５００以上１５００以下であり、けん化度が６０モル％以上９０モル％以下である、請求項２０、２１又は２２に記載の分散剤。

[請求項24] 上記変性ビニルアルコール系重合体の水不溶解分が１０００ppm以下である、請求項２０～２３のいずれか１項に記載の分散剤。

[請求項25] 懸濁重合用である、請求項２０～２４のいずれか１項に記載の分散剤。

[請求項26] 請求項２０～２５のいずれか１項に記載の分散剤の存在下でビニル化合物を懸濁重合する工程を備える、ビニル系重合体の製造方法。

[請求項27] ビニル化合物及び請求項２０～２５のいずれか１項に記載の分散剤を含む、混合物。