

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール組成物及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、変性ポリビニルアルコール（Ａ）と化合物（Ｂ）とを含む組成物（Ｃ）に関する。また本発明は、組成物（Ｃ）を含有するビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤に関する。さらにまた本発明は、変性ポリビニルアルコール（Ａ）及び化合物（Ｂ）を含む水溶液からなるコーティング剤に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（以下、「ＰＶＡ」と略記することがある）は従来より、接着剤、紙塗工剤、偏光フィルム、水溶性フィルム、医薬、化粧品用途組成物、ビニル化合物（例えば、塩化ビニル）の懸濁重合用分散安定剤等、様々な製品に使用されている。多くの製品においてＰＶＡの着色が少なく、白色であることによって製品の付加価値が高められる。また、ＰＶＡに二重結合等の反応性基が存在することで各種性能が向上すること、あるいは特殊な効果を得られることが知られている。

[0003] ビニル化合物の懸濁重合に用いられる分散安定剤として、ＰＶＡが広く使用されている（特許文献１～５）。

[0004] 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、熱処理したＰＶＡを重合反応に用いることが提案されている（特許文献１～３）。しかしながら、これらのＰＶＡを分散安定剤として用いて塩化ビニルの懸濁重合を行った場合、重合安定性の点で必ずしも満足すべき効果が得られていなかった。また、これら従来のＰＶＡは色相が非常に悪く、それに伴い、得られるビニル系重合体の色相も良くなかった。

[0005] 特許文献４には、オレフィン系不飽和二重結合を有するモノアルデヒドによりポリビニルアルコールをアセタール化して得られる、側鎖に二重結合を有するポリビニルアルコールを含有することを特徴とする懸濁重合用分散安

定剤が記載されている。特許文献４に記載の懸濁重合用分散安定剤を用いて重合反応を行った場合、色相改善には一定の効果が見られるが、重合安定性や得られるビニル系重合体の可塑剤吸収性は十分とはいい難かった。

[0006] また、特許文献４に記載のポリビニルアルコールを製造する際には酸を使用するため、酸に耐性のある高額な設備が必要という問題もあった。さらに、当該ポリビニルアルコールの製造に用いられる、二重結合を有するモノアルデヒドは、高価である、空气中で不安定である、毒物指定のものがある、刺激臭があり取り扱い性が悪い、原料供給性に乏しい等の問題点を有していた。

[0007] 特許文献５には、不飽和二重結合を有するカルボン酸またはその塩によりポリビニルアルコールをエステル化して得られる、側鎖に二重結合を有するポリビニルアルコールからなる分散安定剤が記載されている。この分散安定剤に用いられているポリビニルアルコールは、安価なカルボン酸を用いて簡便な方法により得ることができるとされている。

[0008] しかしながら、従来の方法で得られる側鎖に二重結合が導入されたポリビニルアルコールは色相の改善が不十分で、このポリビニルアルコールからなる分散安定剤を用いてビニル化合物の重合を行った場合、得られるビニル系重合体の色相も改善が不十分である。さらに、特許文献５に記載の分散安定剤は水への不溶物を含んでいるので、この分散安定剤を用いてビニル化合物の懸濁重合を行うと、得られるビニル系重合体にフィッシュアイが発生するという問題点もあった。

[0009] また、ＰＶＡは、親水性かつ結晶性を有する特異な合成高分子であり、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。また、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することができる。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が基紙中に浸透するの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改良したりすることができるコーティング剤が求められている。

[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。このようなPVAを塗工した場合、目止め性に優れた剥離紙原紙を得ることができる。しかしながら、シリコーンの硬化を促進させる効果、基材とシリコーン層の密着性を向上させる効果は不十分であった。

[0011] 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を塗工したセルロース基材が記載されている。通常、アセタール化反応は塩酸や硝酸といった揮発性の高い酸を使用するため、そのような酸がアセタール化PVA中に残存すると塗工工程において、機器の腐食の原因となるため改善が望まれていた。また、剥離層のシリコーンの硬化を促進させる効果も不十分であった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開昭51-45189号公報
特許文献2：特開平10-67806号公報
特許文献3：特開2004-250695号公報
特許文献4：国際公開2015/182567号
特許文献5：国際公開2007/119735号
特許文献6：特開2005-194672号公報
特許文献7：特表2013-531136号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、色相が良く、なおかつ水溶性に優れた、ポリビニルアルコールを含有する組成物、その製造方法、及び組成物からなる粉末を提供することを目的とするものである。
- [0014] また本発明は、ビニル化合物を懸濁重合するに際して、高い重合安定性を示すと共に、得られる重合体の着色及びフィッシュアイを抑制することができる懸濁重合用分散安定剤を提供することを目的とするものである。
- [0015] さらにまた本発明は、剥離紙原紙におけるシリコーンの目止め性及び耐水性に優れるとともに、剥離層のシリコーンの硬化を促進させ、かつ基材と剥離層との密着性を向上させることのできるコーティング剤及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に特定量有する変性ポリビニルアルコール（A）と、特定の化合物（B）とを含む組成物（C）を提供することにより、上記課題が解決されることを見出し本発明を完成させるに至った。
- [0017] すなわち、上記課題は、変性ポリビニルアルコール（A）と化合物（B）とを含む組成物（C）であって；
変性ポリビニルアルコール（A）が、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に0.01モル%以上2モル%未満有し、
化合物（B）が、共役二重結合を有し、該共役二重結合に結合した水酸基を2つ以上有する化合物、又はその塩若しくはその酸化物であり、
組成物（C）における化合物（B）の含有量が、変性ポリビニルアルコール（A）100質量部に対して0.001質量部以上5質量部未満であることを特徴とする組成物（C）を提供することを目的とするものである。
- [0018] このとき、化合物（B）が、芳香環を構成する炭素に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物であることが好ましい。化合

物（Ｂ）が、 α 、 β －不飽和カルボニル化合物の α 位と β 位に水酸基が２つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物であることも好ましい。

[0019] また、変性ポリビニルアルコール（Ａ）の粘度平均重合度が４００以上５０００未満であり、けん化度が６５モル％以上であることが好ましい。変性ポリビニルアルコール（Ａ）がさらにエチレン単位を主鎖に有し、該エチレン単位の含有量が１モル％以上１０モル％以下であることも好ましい。変性ポリビニルアルコール（Ａ）の１，２－グリコール結合量が１．９モル％未満であることも好ましい。

[0020] 上記課題は、化合物（Ｂ）の存在下で、ポリビニルアルコール（Ｄ）と、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させる組成物（Ｃ）の製造方法を提供することによっても解決される。

[0021] イエローインデックスが５０未満である組成物（Ｃ）からなる粉末が本発明の好適な実施態様である。

[0022] また、組成物（Ｃ）を含有するビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤も本発明の好適な実施態様である。

[0023] 上記課題は、組成物（Ｃ）及びポリビニルアルコール（Ｅ）の存在下で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル系重合体の製造方法であって；

変性ポリビニルアルコール（Ａ）及びポリビニルアルコール（Ｅ）のいずれか一方が、けん化度７７モル％以上９７モル％未満、粘度平均重合度１５００以上５０００未満のポリビニルアルコールであり、もう一方がけん化度６５モル％以上７７モル％未満、粘度平均重合度４００以上１５００未満のポリビニルアルコールである製造方法を提供することによっても解決される。

[0024] 上記課題は、組成物（Ｃ）を含み、かつ

変性ポリビニルアルコール（Ａ）１００質量部に対して水を２００質量部以上１００，０００質量部以下含む水溶液からなるコーティング剤を提供することによっても解決される。

[0025] また、上記課題は、前記コーティング剤の製造方法であって；

化合物（Ｂ）の存在下で、ポリビニルアルコール（Ｄ）と、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させて変性ポリビニルアルコール（Ａ）及び化合物（Ｂ）とを含む組成物（Ｃ）を得る第１工程と、

第１工程で得られた組成物（Ｃ）を水に溶解させてコーティング剤を得る第２工程とを備えるコーティング剤の製造方法を提供することによっても解決される。

[0026] 紙用コーティング剤が本発明の好適な実施態様である。また、本発明のコーティング剤を紙に塗工してなる剥離紙原紙も本発明の好適な実施態様である。さらにまた、当該剥離紙原紙と、該剥離紙原紙の表面に形成される剥離層とを有する剥離紙も本発明の好適な実施態様である。このとき、前記剥離層が、付加型シリコーン（Ｆ）と白金（Ｇ）とを含み、付加型シリコーン（Ｆ）１００質量部に対して白金（Ｇ）を０．００１質量部以上０．０５質量部以下含むことが好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明の組成物（Ｃ）は色相が良く、水への不溶解物が少なく水溶性にも優れる。また、ビニル化合物の懸濁重合に際して、本発明の組成物（Ｃ）を含有する懸濁重合用分散安定剤を用いると、重合反応が安定し、粗大粒子の形成が少なくなる。また、得られる重合体の着色及びフィッシュアイを抑制することもできる。本発明の組成物（Ｃ）を含むコーティング剤は、剥離紙原紙におけるシリコーンの目止め性及び耐水性に優れるとともに、剥離層のシリコーンの硬化を促進させ、かつ基材と剥離層との密着性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0028] （組成物（Ｃ））

本発明の組成物（Ｃ）は、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に有する変性ポリビニルアルコール（Ａ）（以下、「変性ＰＶＡ（Ａ）」と略記することがある）と化合物（Ｂ）とを特定量含むことを特徴とするものである。本発明の組成物（Ｃ）の製造方法は特に限定されない

が、好適な製造方法は、化合物（B）の存在下で、ポリビニルアルコール（D）と、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させる方法である。ここで、ポリビニルアルコール（D）は、二重結合を側鎖に有さないPVAのことである（以下、「PVA（D）」又は「原料PVA」と記載することがある）。

[0029] （変性PVA（A））

上記原料PVA（PVA（D））は、ビニルエステル系単量体を塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等の従来公知の方法を採用して重合させることにより、製造することができる。工業的観点から好ましい重合方法は、溶液重合法、乳化重合法および分散重合法である。重合操作にあたっては、回分法、半回分法および連続法のいずれの重合方式を採用することも可能である。

[0030] 重合に用いることができるビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリル酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどを挙げることができ、これらの中でも酢酸ビニルが工業的観点から好ましい。

[0031] ビニルエステル系単量体の重合に際して、本発明の趣旨を損なわない範囲であればビニルエステル系単量体を他の単量体と共重合させても差し支えない。使用しうる他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレンなどの α -オレフィン；アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類

；アクリルアミド、N－メチルアクリルアミド、N－エチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N－メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N－メチルメタクリルアミド、N－エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N－メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体など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、i－プロピルビニルエーテル、n－ブチルビニルエーテル、i－ブチルビニルエーテル、t－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。このような他の単量体の共重合量は、通常、10モル%以下である。

[0032] また、ビニルエステル系単量体の重合に際して、得られるポリビニルエステルの重合度を調節することなどを目的として、連鎖移動剤を共存させても差し支えない。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；2－ヒドロキシエタンチオール、ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類が挙げられ、中でもアルデヒド類およびケトン類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするポリ

ビニルエステルの重合度に応じて決定されるが、一般にポリビニルエステルに対して0.1～10質量%が望ましい。

[0033] ポリビニルエステルのけん化反応には、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、またはp-トルエンスルホン酸などの酸性触媒を用いた、加アルコール分解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、または2種以上を組合せて用いることができる。中でも、メタノールまた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。

[0034] 本発明において用いられる不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、プロピン酸、2-ペンテン酸、4-ペンテン酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、ケイ皮酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ドコサヘキサエン酸、ソルビン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ムコン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；アコニット酸等の不飽和トリカルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル等の不飽和カルボン酸アルキルエステル；マレイン酸モノメチルエステル（マレイン酸モノメチル）などのマレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等の不飽和ジカルボン酸モノエステル；マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、

イタコン酸ジアルキルエステル等の不飽和ジカルボン酸ジエステルが挙げられる。これらのカルボン酸は塩として用いることもできる。カルボン酸またはそれらの塩は単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

[0035] これらの中でも、本発明において用いられる不飽和カルボン酸又はその誘導体が、原料PVAの水酸基との反応性の観点から、不飽和ジカルボン酸、不飽和カルボン酸無水物又は不飽和ジカルボン酸モノエステルであることが好ましい。沸点がある程度高く扱いやすい観点から、不飽和カルボン酸又はその誘導体が、無水マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸、アコニット酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ムコン酸又はマレイン酸モノアルキルエステルであることがより好ましく、反応性の観点から、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はマレイン酸モノアルキルエステルであることがさらに好ましく、シトラコン酸、フマル酸又はイタコン酸が特に好ましく、イタコン酸であることが最も好ましい。

[0036] 変性PVA(A)が、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に0.01モル%以上2モル%未満有することが重要である。ここで、変性PVA(A)が不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に0.01モル%以上2モル%未満有するとは、変性PVA(A)が、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に有し、当該二重結合量が全モノマー単位に対して0.01モル%以上2モル%未満であることをいう。

[0037] 上記二重結合の量が0.01モル%未満の変性PVA(A)を含む懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル化合物を懸濁重合した場合、重合安定性が低下し粗大粒子が多く形成する、フィッシュアイの多い重合体得られる、という問題が発生する。上記二重結合の量は、0.03モル%以上であることが好ましい。また、コーティング剤が、上記二重結合の量が0.01モル%未満の変性PVA(A)を含む場合、剥離層のシリコーンの硬化の促進が不十分となったり、基材と剥離層との密着性が不十分となったりする。上記二重結合の量は、0.03モル%以上であることが好ましい。

- [0038] 一方、上記二重結合の量が2モル%以上の変性PVA(A)は、製造が困難であり、製造できたとしても生産性が低い。このような変性PVA(A)を含む組成物(C)は色相が悪く、なおかつ水に溶解させたときに不溶解物が生成する。また、上記二重結合の量が2モル%以上の変性PVA(A)を含む懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル化合物を懸濁重合した場合、得られる重合体の色相は悪く、かつフィッシュアイも多い。かかる観点から、上記二重結合の量は、1.7モル%未満であることが好ましい。また、上記二重結合の量が2モル%以上の変性PVA(A)を含むコーティング剤は、長期保存していると二重結合が反応してしまいゲル化する懸念がある。かかる観点から、上記二重結合の量は、1.5モル%未満であることが好ましく、1.0モル%未満であることがより好ましい。なお、上記二重結合は、炭素-炭素二重結合を意味する。
- [0039] 変性PVA(A)の不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合の量は公知の方法で測定可能である。具体的には¹H-NMRによる測定が簡便である。変性PVA(A)の不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合の量を測定する場合は、未反応の不飽和カルボン酸又はその誘導体をあらかじめ除去し、精製した後に行うことが好ましい。精製方法に特に制限はないが、変性PVA(A)が溶解せず、未反応の不飽和カルボン酸又はその誘導体が溶解可能な溶液で洗浄する方法が挙げられるが、変性PVA(A)を一度、濃度1~20質量%程度の水溶液とした後、変性PVA(A)が溶解せず、未反応の不飽和カルボン酸又はその誘導体が溶解可能な溶液中に水溶液を滴下し、変性PVA(A)を析出させることで精製する再沈殿法が簡便で好ましい。
- [0040] 変性PVA(A)の粘度平均重合度は、400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましい。組成物(C)をコーティング剤用途に用いる場合、シリコンの目止め性の観点から、変性PVA(A)の粘度平均重合度は、1000以上であることが好ましい。一方、変性PVA(A)の粘度平均重合度は、5000未満であることが好ましく、3000未

満であることがより好ましい。組成物（C）を懸濁重合用分散安定剤用途に用いる場合、重合反応を安定化し、得られる重合体の粗大粒子の形成を少なくする観点から、1500未満であることがさらに好ましく、1000未満であることが特に好ましい。粘度平均重合度はJIS-K6726（1994年）に準じて測定して得られる値である。具体的には、けん化度が99.5モル%未満の場合には、けん化度99.5モル%以上になるまでけん化したPVAについて、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ （リットル/g）を用いて下記式により粘度平均重合度（P）を求めた。

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0041] 変性PVA（A）のけん化度は、水への溶解性の観点から、65モル%以上であることが好ましい。けん化度が65モル%未満の場合、特にコーティング剤用途において、変性PVA（A）の水への溶解性が低下し、コーティング剤が曇点を有するようになり、コーティング剤をコートした膜面の均一性がなくなり、シリコーンの目止め性が低下することがある。変性PVA（A）のけん化度は、70モル%以上であることがより好ましく、75モル%以上であることがさらに好ましく、80モル%以上であることが特に好ましい。一方、変性PVA（A）のけん化度は、好ましくは99.99モル%以下である。99.99モル%より高い変性PVA（A）は、製造が困難である。変性PVA（A）のけん化度は、97モル%未満であることが好ましく、90モル%未満であることがより好ましく、85モル%未満であることがさらに好ましく、77モル%未満であることが特に好ましい。けん化度はJIS-K6726（1994年）に準じて測定して得られる値である。

[0042] 変性PVA（A）の1,2-グリコール結合量は1.9モル%未満が好ましく、1.8モル%以下がより好ましく、1.7モル%以下がさらに好ましい。1,2-グリコール結合量が1.9モル%以上の場合、高温での製造が必要となるため反応の制御が難しく、生産性が低下する傾向がある。また、ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤として用いた際に重合安定性が低下したり、得られる重合体におけるフィッシュアイが増加する傾向がある。変性

PVA (A) の 1, 2-グリコール結合量は、通常、1.0 モル%以上である。

- [0043] 1, 2-グリコール結合量は¹H-NMRのピークから求められる。具体的には、変性PVA (A) をけん化度99.9モル%以上にけん化後、十分にメタノール洗浄を行い、次いで90℃で2日間減圧乾燥したPVAをDMSO-d₆に溶解し、トリフルオロ酢酸を数滴加えた試料を500MHzの¹H-NMRを用いて80℃で測定した。ビニルアルコール単位のメチン由来のピークは3.2~4.0ppm (積分値α) に、1, 2-グリコール結合の1つのメチン由来のピークは3.15~3.35ppm付近 (積分値β) に帰属され、次式で1, 2-グリコール結合量を算出した。

$$1, 2\text{-グリコール結合量 (モル\%)} = \beta / \alpha \times 100$$

- [0044] (化合物 (B))

本発明における化合物 (B) は、共役二重結合を有し、該共役二重結合に結合した水酸基を2つ以上有する化合物、又はその塩若しくはその酸化物である。ここで、共役二重結合に結合した水酸基とは、共役している炭素-炭素二重結合を構成する炭素に結合した水酸基のことをいう。

- [0045] 共役二重結合を有する化合物としては、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合とが交互につながった構造を有する共役ポリエンが挙げられる。共役ポリエンとしては、2個の炭素-炭素二重結合と1個の炭素-炭素単結合とが交互につながった構造を有する共役ジエン、3個の炭素-炭素二重結合と2個の炭素-炭素単結合とが交互につながった構造を有する共役トリエンなどが挙げられる。

- [0046] 上記共役ポリエンには、複数の炭素-炭素二重結合からなる共役二重結合が互いに共役せずに1分子中に複数組有する共役ポリエンも含まれる。また、共役ポリエンは、直鎖状であってもよいし環状であってもよい。

- [0047] また、共役二重結合を有する化合物には、上述した共役ポリエンだけでなく、ベンゼンのような芳香族炭化水素や、分子内のカルボニル基と共役した炭素-炭素二重結合を有するα, β-不飽和カルボニル化合物も含まれる。

- [0048] 化合物（B）において、水酸基は共役している炭素－炭素二重結合を構成する炭素に結合していればよく、結合位置は特に限定されず、水酸基の総数も2つ以上であればよい。共役二重結合を有する化合物が共役ポリエンの場合、不飽和炭素に水酸基が結合した化合物が挙げられる。共役二重結合を有する化合物が芳香族炭化水素である場合、芳香環を構成する炭素に水酸基が結合した化合物が挙げられる。共役二重結合を有する化合物が α, β -不飽和カルボニル化合物である場合、 α 位と β 位に水酸基が結合した化合物が挙げられる。
- [0049] これらの中でも、化合物（B）としては、得られる組成物（C）の色相が良く、水溶性に優れ、組成物（C）の水への不溶解分をより一層低減できる観点から、芳香環を構成する炭素に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物であることが好ましく、 α, β -不飽和カルボニル化合物の α 位と β 位に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物であることも好ましい。中でも、少量の使用でも、得られる組成物（C）の色相をより一層改善し、さらに組成物（C）の水への不溶解分をより一層低減できる観点から、芳香環を構成する炭素に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物であることがより好ましい。
- [0050] また、組成物（C）を用いて得られるビニル系重合体の着色及びフィッシュアイをより一層抑制できる観点から、芳香環を構成する炭素に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物であることが好ましく、 α, β -不飽和カルボニル化合物の α 位と β 位に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物であることも好ましい。
- [0051] 芳香環を構成する炭素に水酸基が2つ以上結合した化合物としてはポリフェノールが挙げられる。当該ポリフェノールとしては、ピロガロール、フロログルシノール、ヒドロキシキノール、ヘキサヒドロキシベンゼンなどのヒドロキシベンゼン；没食子酸などのフェノールカルボン酸；没食子酸アルキルエステルなどのフェノールカルボン酸エステル；エピカテキン、エピガロ

カテキン、エピガロカテキン-3-ガラートなどのカテキンが挙げられる。
没食子酸アルキルエステルとしては、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシルなどが挙げられる。

[0052] これらの中でも、化合物（B）は、フェノールカルボン酸又はフェノールカルボン酸エステルであることが好ましく、没食子酸又は没食子酸アルキルエステルであることがより好ましく、没食子酸アルキルエステルであることがさらに好ましい。

[0053] また、 α , β -不飽和カルボニル化合物の α 位と β 位に水酸基が結合した化合物としては、アスコルビン酸などが挙げられる。化合物（B）は、アスコルビン酸であることも好ましい。

[0054] 本発明で用いられる化合物（B）は、上述した化合物の塩であってもかまわない。この場合の塩とは、共役二重結合に結合した水酸基の水素が金属で置換された金属アルコキシドや、分子内のカルボキシル基の水素が金属で置換されたカルボン酸塩のことをいう。金属としては、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。共役二重結合に結合した水酸基を2つ以上有する化合物の塩としては、例えば、没食子酸ナトリウムなどの没食子酸塩；アスコルビン酸ナトリウムなどのアスコルビン酸塩が挙げられる。

[0055] 本発明で用いられる化合物（B）は、上述した化合物の酸化物であってもかまわない。この場合の酸化物とは、共役二重結合に結合した水酸基が酸化されたもののことをいう。このような化合物としては、ベンゾキノン、デヒドロアスコルビン酸などが挙げられる。

[0056] 本発明において、組成物（C）の懸濁重合用分散安定剤としての性能の観点、及びコーティング剤の色相をより一層改善できる観点から、化合物（B）は、共役二重結合を有し、当該共役二重結合に結合した水酸基を2つ以上有する化合物又はその塩であることが好ましく、共役二重結合に結合した水酸基を2つ以上有する化合物であることがより好ましい。

[0057] （組成物（C）の製造方法）

本発明における組成物（C）は、変性PVA（A）と化合物（B）とを含

む。組成物（C）の製造方法は特に限定されないが、好適な製造方法は、化合物（B）の存在下で、PVA（D）（原料PVA）と、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させる方法である。このとき、反応を促進させるために、反応を行う際に加熱することが好ましい。加熱温度は、80～180℃であることが好ましい。加熱時間は加熱温度との関係で適宜設定されるが、通常、10分～24時間である。

[0058] 化合物（B）の存在下で、原料PVAと、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させる方法としては、不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び化合物（B）を液に溶解させた溶液を得てから当該溶液に原料PVAの粉末を加えて膨潤させた後、当該液を除去することにより混合粉末を得て、得られた混合粉末を加熱する方法が好ましい。このように、化合物（B）の存在下に固体中で反応させることによって、望ましくない架橋反応が進行することを抑制することができ、水溶性の良好な組成物（C）を得ることができる。この反応方法により、組成物（C）からなる粉末を得ることができる。化合物（B）を溶解させる液としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールや水などが用いられる。液の除去は加熱又は減圧することにより行うことができ、好適には減圧により行う。

[0059] 上記反応方法において、加熱する前の混合粉末における、不飽和カルボン酸又はその誘導体の含有量は、原料PVA100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.5質量部以上であることがさらに好ましい。一方、加熱する前の混合粉末における、不飽和カルボン酸又はその誘導体の含有量は、原料PVA100質量部に対して、15質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましく、7質量部以下であることがさらに好ましく、5質量部以下であることが特に好ましく、3.5質量部以下であることが最も好ましい。組成物（C）において、加熱する前の混合粉末に含まれていた原料PVAは変性PVA（A）になり、化合物（B）はそのまま残る。

[0060] 本発明においては、組成物（C）における化合物（B）の含有量が、変性

PVA (A) 100質量部に対して0.001質量部以上5質量部未満であることが重要である。組成物(C)における化合物(B)の含有量が、変性PVA (A) 100質量部に対して0.001質量部未満の場合、得られる組成物(C)の色相が悪化する。また、組成物(C)を水に溶解させると不溶解物が生成する。このような組成物(C)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、得られる重合体の色相が悪く、かつフィッシュアイも多い。また、このような組成物(C)を水に溶解させたコーティング剤を紙などの基材に塗布した場合、基材の色調が悪化する。これらの観点から、組成物(C)における化合物(B)の含有量は、変性PVA (A) 100質量部に対して0.005質量部以上であることが好ましく、0.01質量部以上であることがより好ましく、0.05質量部以上であることがさらに好ましい。

[0061] 一方、組成物(C)における化合物(B)の含有量が、変性PVA (A) 100質量部に対して5質量部以上であると、組成物(C)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、得られるビニル系重合体粒子の平均粒径が大きくなったり、粗大粒子が多く形成したりする。また、得られるビニル系重合体のフィッシュアイが増加したりする。また、このような組成物(C)を含むコーティング剤を用いて剥離紙を製造した場合、その剥離紙を長期保存すると、化合物(B)がPVA層とシリコン層の界面にブリードアウトし、密着性が低下するおそれがある。これらの観点から、組成物(C)における化合物(B)の含有量は、3質量部以下であることが好ましく、2質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることがさらに好ましい。

[0062] 組成物(C)の形態は特に限定されないが、水への溶解速度の観点から、粉末であることが好ましい。このときの粉末の粒子径は、通常、50～2000 μm である。粉末の粒子径はJIS-K6726(1994年)の方法にて求められた平均粒子径である。

[0063] 組成物(C)からなる粉末のイエローインデックス(以下、「YI」と略

記することがある)が50未満であることが好ましい。Y1が50以上である場合、組成物(C)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、得られるビニル系重合体の色相が悪化するおそれがある。また、Y1が50以上の組成物(C)を含むコーティング剤を紙などの基材に塗布した場合、基材の色調が悪化するおそれがある。Y1は、40以下であることがより好ましく、30以下であることがさらに好ましく、20以下であることが特に好ましく、15以下であることが最も好ましい。本明細書におけるY1とは、JIS-Z8722(2009年)及びJIS-K7373(2006年)に準じて測定、計算された値のことである。

[0064] [用途]

本発明の含む組成物(C)は種々の用途に使用される。以下にその例を挙げるがこれに限定されるものではない。

(1) 分散剤用途：塗料、接着剤等の有機・無機顔料の分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤および分散助剤

(2) 接着剤用途：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

(3) 被覆剤用途：紙のコーティング剤、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、医薬被覆剤

(4) 乳化剤用途：乳化重合用乳化剤、ピチュメン等の後乳化剤

(5) 凝集剤用途：水中懸濁物および溶存物の凝集剤、金属凝集剤

(6) 成形物用途：繊維、シート、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

(7) 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

(8) ゲル用途：医薬用ゲル、工業用ゲル

(9) 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

[0065] (ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤)

中でも本発明の組成物 (C) の好適な用途は、当該組成物 (C) を含有するビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤である。本発明の組成物 (C) は、色相が良く、なおかつ水に溶解させた場合に不溶解物の生成が低減され水溶性に優れる。したがって、このような組成物 (C) を、ビニル化合物の懸濁重合における分散安定剤として用いると、重合反応が安定し粗大粒子の形成が少なくなる。また、得られるビニル系重合体の着色及びフィッシュアイを抑制することができる。

[0066] 上記懸濁重合用分散安定剤は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、変性 PVA (A) 及び化合物 (B) 以外の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、メルカプタン類などの重合調節剤；フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキサド化合物などの重合禁止剤；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。懸濁重合用分散安定剤における各種添加剤の含有量は、変性 PVA (A) 及び化合物 (B) の合計量に対して 10 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以下であることがより好ましい。

[0067] (ビニル系重合体の製造方法)

本発明の好適な実施態様は、本発明の組成物 (C)、及び変性 PVA (A) とけん化度且つ粘度平均重合度の異なるポリビニルアルコール (E) (以下、「PVA (E)」と略記することがある) の存在下で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル系重合体の製造方法である。ここで、組成物 (C) に含まれる変性 PVA (A) と PVA (E) とは、けん化度及び粘度平均重合度の両方が異なるものである。また、PVA (E) は未変性のものでもよいし、変性されたものであってもよい。

[0068] このとき、変性 PVA (A)、及び当該変性 PVA (A) とけん化度且つ粘度平均重合度の異なる PVA (E) のいずれか一方の PVA が、けん化度 77 モル%以上 97 モル%未満、粘度平均重合度 1500 以上 5000 未満

のPVAであり、もう一方がけん化度65モル%以上77モル%未満、粘度平均重合度400以上1500未満のPVAであることが好ましい。PVAのけん化度は、JIS-K6726（1994年）に準じて測定し得られる値である。PVAの粘度平均重合度は、上述の変性PVA（A）と同様に、JIS-K6726（1994年）に準じて測定し得られる。

[0069] 変性PVA（A）のけん化度が65モル%以上77モル%未満、粘度平均重合度が400以上1500未満であり、PVA（E）のけん化度が77モル%以上97モル%未満、粘度平均重合度が1500以上5000未満であることが好ましい。このようにすることで、ビニル化合物の重合がより安定するとともに、得られビニル系重合体の着色及びフィッシュアイをより効果的に抑制することができる。

[0070] 組成物（C）とPVA（E）との質量比（C/E）は50/50～90/10であることが好ましい。組成物（C）とPVA（E）との質量比（C/E）を上記の範囲とすることで、ビニル化合物の重合がより安定し、得られるビニル系重合体粒子の粒径がより均一になる。

[0071] 組成物（C）を含有する本発明の懸濁重合用分散安定剤とPVA（E）の重合槽への仕込み方法としては、（i）PVA（E）及び本発明の懸濁重合用分散安定剤を粉末状態で混合した後に水溶液にして重合槽に仕込む方法、（ii）本発明の懸濁重合用分散安定剤とPVA（E）を別々の水溶液として調製した後、これらを混合して得られた水溶液を重合槽に仕込む方法、（iii）本発明の懸濁重合用分散安定剤とPVA（E）を別々の水溶液として調製した後、これらを水溶液に混合せずに、別々に重合槽に仕込む方法、（iv）本発明の懸濁重合用分散安定剤とPVA（E）を粉末状態のまま仕込む方法等が挙げられるが特に限定されるものではない。重合槽内での均一性の点から、上記方法（i）、（ii）及び（iii）のいずれかの方法が好ましい。

[0072] 本発明のビニル系重合体の製造方法で用いられる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；アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステルおよび塩；マ

レイン酸、フマル酸、これらのエステルおよび無水物；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。これらの中でも、本発明の懸濁重合用分散安定剤は、特に好適には塩化ビニルを単独で、または塩化ビニルおよび塩化ビニルと共重合することが可能な単量体と共に懸濁重合する際に用いられる。塩化ビニルと共重合することができる単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸など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。

[0073] ビニル化合物の懸濁重合には、従来から塩化ビニルの重合に使用されている、油溶性または水溶性の重合開始剤を用いることができる。油溶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ネート、*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、 α -クミルパーオキシネオデカネ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サイド、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サイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物；アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス（4-2, 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サイド等が挙げられる。これらの油溶性あるいは水溶性の重合開始剤は単独で、または2種類以上を組合せて用いることができる。

[0074] ビニル化合物の懸濁重合に際し、重合温度には特に制限はなく、20℃程度の低い温度はもとより、90℃を超える高い温度に調整することもできる。また、重合反応系の除熱効率を高めるために、リフラックスコンデンサー

付の重合器を用いることもできる。

[0075] ビニル化合物の懸濁重合に際して、組成物（C）及びPVA（E）の他に、ビニル化合物を水性媒体中で懸濁重合する際に通常使用されるメチルセルロース、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；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してもよい。その添加量については特に制限は無いが、ビニル化合物100質量部あたり0.01質量部以上1.0質量部以下が好ましい。

[0076] 本発明の製造方法によって得られたビニル系重合体は適宜可塑剤などを配合して、各種の成形品用途に用いることができる。

[0077] （コーティング剤）

また、本発明の組成物（C）の好適な用途は、当該組成物（C）を含有する水溶液からなるコーティング剤である。本発明の組成物（C）を用いたコーティング剤は、剥離紙原紙におけるシリコーンの目止め性及び耐水性に優れるとともに、剥離層のシリコーンの硬化を促進させ、かつ基材と剥離層との密着性を向上させることができる。本発明のコーティング剤の製造方法は特に限定されないが、好適な製造方法は、化合物（B）の存在下で、PVA（D）と、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させて、変性PVA（A）及び化合物（B）とを含む組成物（C）を得てから、当該組成物（C）を水に溶解させる方法である。

[0078] 本発明のコーティング剤は、変性PVA（A）及び化合物（B）を含む水溶液からなる。本発明のコーティング剤は、変性PVA（A）100質量部に対して、溶媒としての水を200質量部以上100,000質量部以下含むことが好ましい。水の量が200質量部未満の場合、高速塗工性が低下す

るおそれがある。水の量は、400質量部以上であることがより好ましく、600質量部以上であることがさらに好ましい。一方、水の量が100,000質量部を超えると、塗布効率が低下するおそれがある。水の量は、50,000質量部以下であることがより好ましく、10,000質量部以下であることがさらに好ましい。

[0079] 本発明のコーティング剤には、本発明の効果が阻害されない範囲で、変性PVA(A)、化合物(B)及び水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、例えば、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。

[0080] また、他の成分として、顔料も挙げられる。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。

[0081] さらに、他の成分として、例えば、粘度調整剤、密着性向上剤、消泡剤、可塑剤、耐水化剤、防腐剤、酸化防止剤、浸透剤、界面活性剤、填料、澱粉及びその誘導体、ラテックスなどが挙げられる。

[0082] 上記コーティング剤におけるこれらの他の成分の含有量は、通常、変性PVA(A)100質量部に対して、50質量部以下である。

[0083] (コーティング剤の製造方法)

本発明のコーティング剤は、変性PVA(A)、化合物(B)及び水を含む。コーティング剤の製造方法は特に限定されないが、化合物(B)の存在下で、PVA(D)(原料PVA)と、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させて変性PVA(A)及び化合物(B)とを含む組成物(C)を得る第1工程と、第1工程で得られた組成物(C)を水に溶解させてコーティング剤を得る第2工程とを備える方法が好適である。組成物(C)を得る第1工程は、上述した組成物(C)の製造方法と同様であるのでその説明は省略する。

[0084] 第2工程において、第1工程で得られた組成物(C)を水に溶解させてコーティング剤を得る。水の量は上述した通りである。また、組成物(C)を溶解させる水(溶媒)には、メタノールなどのアルコール、アセトンなどの有機溶媒が含まれていてもかまわないし、水に不溶な、クレイなどの無機粒子が含まれていてもかまわない。溶媒における、水以外の他の成分の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

[0085] 本発明のコーティング剤を塗工する基材は特に限定されず、紙、フィルムなどが挙げられる。中でも本発明のコーティング剤を塗工する基材は、紙であることが好ましい。

[0086] 本発明の好適な実施態様は、上記コーティング剤を紙用コーティング剤として用いることである。紙としては、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(リファイナークラ

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、上記紙としては、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いてもよい。また、紙は各種表面処理が施されていてもよい。

[0087] また、本発明の好適な実施態様は、上記コーティング剤を紙に塗工してなる剥離紙原紙である。この剥離紙原紙の上に剥離層を形成する際に、上記コーティング剤が目止め剤の役割を担うことになる。つまり、上記コーティング剤を紙に塗工してなる剥離紙原紙は、基材の上に目止め層が形成されてなるものである。剥離紙原紙の製造方法は特に限定されないが、コーティング剤を基材に塗工する工程と、塗工した後に基材を乾燥する工程を備える方法が好ましい。紙は上述したものをを用いることができる。

[0088] コーティング液の塗工は、一般の塗工紙用途設備で行うことができるが、例えば、ブレードコーター、エアナイフコーター、トランスファーロールコーター、ロッドメタリングサイズプレスコーター、カーテンコーター、ワイヤーバーコーター等の塗工装置を設けたオンマシンコーター又はオフマシンコーターによって、基材上に一層又は多層に分けて塗工液を塗工できる。また、塗工後の乾燥方法としては、例えば、熱風加熱、ガスヒーター加熱、赤外線ヒーター加熱等の各種加熱乾燥方法を適宜採用することができる。塗工量は乾燥質量で $0.3 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。塗工量が 0.3 g/m^2 未満であると、シリコンの目止め効果が低下するおそれがある。塗工量は 0.5 g/m^2 以上であることがより好ましい。一方、塗工量が 5.0 g/m^2 を超える場合、目止め層が基材上で平面を作り過ぎるため表面積が低下し、その後シリコン層を形成させても、シリコン層との密着性が十分に得られないことがある。塗工量は 3.0 g/m^2 以下であることがより好ましい。

- [0089] 本発明において、目止め層の目止め効果を判断する手法として、J I S - P 8 1 1 7 (2 0 0 9 年) に準じて王研式滑度透気度試験機を用いて測定した透気度を用いることができる。透気度は、2 0 0 0 s e c 以上のものが好ましく、5 0 0 0 s e c 以上のものがより好ましく、1 0 0 0 0 s e c 以上のものがさらに好ましく、3 0 0 0 0 s e c 以上のものが特に好ましい。透気度が2 0 0 0 s e c 未満になると目止め効果が低下するおそれがある。なお、透気度の値 (秒数 ; s e c) が小さいほど、透気速度が大きいことを意味する。
- [0090] 本発明において、目止め層の耐水性を判断する指標として、J I S - P 8 1 4 0 (1 9 9 8 年) に準じたコップ (C o b b) 法による吸水度を用いることができる。吸水度 (6 0 秒間) は、7 0 g / m² 以下であることが好ましく、5 0 g / m² 以下であることがより好ましく、4 5 g / m² 以下であることがさらに好ましい。
- [0091] 目止め効果を高めるために、コーティング液を塗工後、乾燥させ、その効果を損なわない限りにおいて、平滑化処理を行うことができる。平滑化処理としては、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、マルチニップカレンダー、ソフトカレンダー、ベルトニップカレンダーなどが好適に採用される。
- [0092] また、上記剥離紙原紙と、当該剥離紙原紙の表面に形成される剥離層とを有する剥離紙も本発明の好適な実施態様である。このとき、前記剥離層が、付加型シリコーン (F) と白金 (G) とを含み、付加型シリコーン (F) 1 0 0 質量部に対して白金 (G) を0. 0 0 1 質量部以上0. 0 5 質量部以下含むことが好ましい。白金 (G) の配合量がこのような範囲にあることで、硬化性に優れた剥離紙を得ることができる。白金 (G) の配合量が0. 0 0 1 質量部未満の場合、付加型シリコーン (F) の硬化が十分に進行せず、高温での処理を要することになる。白金 (G) の配合量は、0. 0 0 2 質量部以上であることが好ましく、0. 0 0 4 質量部以上であることがより好ましい。一方、白金 (G) の配合量が0. 0 5 質量部を超える場合、高コストとなるため経済性に問題が生じる。白金 (G) の配合量は、0. 0 3 質量部以

下であることが好ましく、0.02質量部以下であることがより好ましい。

[0093] 本発明に用いる付加型シリコーン(F)は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン(f1)と1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するオルガノ水素ポリシロキサン(f2)とが白金触媒の存在下でヒドロシリル化反応することにより得られるものである。

[0094] SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン(f1)は、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基などの炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサンである。該オルガノポリシロキサンは、例えば主鎖がジオルガノシロキサンの繰返し単位であり、末端がトリオルガノシロキサン構造であるものが例示され、分岐や環状構造を有するものであってもよい。末端や繰返し単位中のケイ素に結合するオルガノ基としては、メチル基、エチル基、フェニル基などが例示される。具体例としては、両末端にビニル基を有するメチルフェニルポリシロキサンが挙げられる。

[0095] 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するオルガノ水素ポリシロキサン(f2)は、末端および／または繰返し構造中において、2個以上のSiH基を含有するオルガノポリシロキサンである。該オルガノポリシロキサンは、例えば主鎖がジオルガノシロキサンの繰返し単位であり、末端がトリオルガノシロキサン構造であるものが例示され、分岐や環状構造を有するものであってもよい。末端や繰返し単位中のケイ素に結合するオルガノ基としては、メチル基、エチル基、オクチル基、フェニル基などが例示され、これらの2個以上が水素に置換されたものである。

[0096] 本発明に用いる付加型シリコーン(F)は、溶剤型、無溶剤型、エマルジョン型の中から適宜選択されるが、環境負荷低減や塗工性の観点から、無溶剤型の付加型シリコーンが好適に採用される。無溶剤型の付加型シリコーン(F)としては、SP7015、SP7259、SP7025、SP724

8S、SP7268S、SP7030、SP7265S、LTC1006L、LTC1056Lなどの東レダウコーニング社製のシリコーン；KNS-3051、KNS-320A、KNS-316、KNS-3002、KNS-3300、X-62-1387などの信越シリコーン社製のシリコーン；DEHESIVE920、DEHESIVE921、DEHESIVE924、DEHESIVE927、DEHESIVE929などの旭化成ワッカーシリコーン社製のシリコーン；KF-SL101、KF-SL201、KF-SL202、KF-SL301、KF-SL302などの荒川化学工業社製のシリコーン；TPR6600、SL6625などのモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のシリコーンなどが挙げられる。これらのシリコーンは必ずしも単独で使用する必要はなく、必要に応じて2種以上混合して用いることもできる。

[0097] シリコーンの硬化には通常白金触媒が用いられるが、本発明に用いる白金触媒の種類は特に限定されない。ヒドロシリル化反応によって付加型シリコーン（F）を硬化するものが好適に用いられる。例えば、SP7077R、SRX212などの東レダウコーニング社製の白金触媒、CATA93Bなどの荒川化学工業社製の白金触媒などが挙げられる。これらの白金触媒は必ずしも単独で使用する必要はなく、必要に応じて2種以上混合して用いることもできる。白金触媒中の白金をICP発光分光分析装置等で定量することで白金（G）の配合量が求められる。

[0098] 本発明の剥離紙における剥離層にも、本発明の効果を阻害しない範囲で、付加型シリコーン（F）及び白金（G）以外の他の成分が含まれていても構わない。他の成分の配合量としては、剥離層全量100質量部に対して、通常30質量部以下である。他の成分としては、例えば、粘度調整剤、密着性向上剤、消泡剤、可塑剤、耐水化剤、防腐剤、酸化防止剤、浸透剤、界面活性剤、無機顔料、有機顔料、填料、澱粉及びその誘導体、セルロースおよびその誘導体、糖類、ラテックスなどが挙げられる。

[0099] 本発明の剥離紙の製造方法は特に限定されないが、基材上に本発明のコー

ティング剤を塗布し、目止め層を形成した後に、付加型シリコン（F）100質量部に対する白金（G）の配合量が剥離層において0.001～0.05質量部となるように調製した白金触媒を含む塗工液を、前記目止め層上に塗工して剥離層を形成する方法が採用される。剥離層を形成する白金触媒を含む塗工液の塗工量は、特に限定されないが、固形分量で0.1～5 g/m²が好ましい。塗工量が0.1 g/m²未満になると剥離性に劣ることがある。塗工量は、固形分量で0.3 g/m²以上であることがより好ましい。塗工量が5 g/m²を超える場合、付加型シリコン（F）及び白金（G）を含む剥離層と目止め層との密着性が低下するおそれがある。塗工量は、固形分量で3 g/m²以下であることがより好ましい。塗工方法は種々の方法が用いられるが、ブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーターなどが好適である。

実施例

[0100] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の実施例および比較例において、特に断りがない場合、「部」および「%」はそれぞれ質量部および質量%を示す。

[0101] [PVAの粘度平均重合度]

PVAの粘度平均重合度はJIS-K6726（1994年）に準じて測定した。具体的には、けん化度が99.5モル%未満の場合には、けん化度99.5モル%以上になるまでけん化したPVAについて、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ （リットル/g）を用いて下記式により粘度平均重合度（P）を求めた。

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0102] [PVAのけん化度]

PVAのけん化度は、JIS-K6726（1994年）に記載の方法により求めた。なお、変性PVA（A）のけん化度は、得られた組成物（C）からなる粉末を再沈精製して単離された変性PVA（A）について測定した値である。

[0103] [変性PVA (A) に導入された二重結合の量]

組成物 (C) の 10% 水溶液を調製した。この水溶液を、500 g の酢酸メチル/水 = 95/5 の溶液中に 5 g 滴下し変性PVA (A) を析出させ、回収し乾燥させた。単離された変性PVA (A) について、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて変性PVA (A) 中に導入された二重結合の量を測定した。なお、当該二重結合の量は変性PVA (A) の全モノマー単位に対する二重結合の量である。

[0104] [PVA の 1, 2-グリコール結合量]

PVA の 1, 2-グリコール結合量は前述した $^1\text{H-NMR}$ による分析により、下記式から求めた。

$$1, 2\text{-グリコール結合量 (モル\%)} = \beta / \alpha \times 100$$

(式中、 α はビニルアルコール単位のメチン由来のピーク (3.2~4.0 ppm) の積分値を表し、 β は 1, 2-グリコール結合の 1 つのメチン由来のピーク (3.15~3.35 ppm) の積分値を表す。)

[0105] [組成物 (C) の水溶液における水不溶解物]

上記変性PVA (A) に導入された二重結合の量の測定において調製した組成物 (C) の 10% 水溶液について、不溶解物の有無を目視で観察した。

[0106] [組成物 (C) からなる粉末のイエローインデックス (YI)]

組成物 (C) からなる粉末のイエローインデックス (YI) は、得られた組成物 (C) からなる粉末について、篩 (メッシュサイズ: 100 μm 、1000 μm) を用いて 100 μm 未満および 1000 μm を越える粒子を除去したのち、カラーメーター (スガ試験機製 SM-T-H1) を用いて測定した。なお、イエローインデックスは JIS-Z8722 (2009 年) および JIS-K7373 (2006 年) に準じて測定、計算された値である。

[0107] 製造例 1 (組成物 1 の製造)

不飽和カルボン酸として無水マレイン酸 0.88 部、化合物 (B) として没食子酸プロ

ピル 0.1 部をメタノール 150 部に溶解した溶液を調製し、そこに原料 PVA として PVA-1（粘度平均重合度 800、けん化度 72 モル%、1, 2-グリコール結合量は 1.6 モル%）100 部を加え、膨潤させたのち、メタノールを減圧下除去した。その後、得られた混合粉末を 105℃の温度下、4 時間熱処理を行うことで、組成物（C）として、無水マレイン酸由来の二重結合を側鎖に有する変性 PVA（A）と、化合物（B）を含有する粉末状の組成物 1 を得た。上記変性 PVA（A）は、6.0～6.5 ppm 付近に導入された二重結合のピークが確認され、その二重結合の量は 0.12 モル%であった。また、上記変性 PVA（A）の粘度平均重合度は 800、けん化度は 72 モル%、1, 2-グリコール結合量は 1.6 モル%であった。組成物 1 の粉末のイエローインデックス（YI）は 20.2 であった。また、JIS-K 6726（1994 年）で求めた組成物 1 の粒径は 530 μm であった。さらに、組成物 1 の 10%水溶液を調製したとき、その水溶液に不溶解物は確認されなかった。

[0108] 製造例 2～19（組成物 2～19 の製造）

使用する原料 PVA、不飽和カルボン酸又はその誘導体の種類及び量、化合物（B）の種類及び量、熱処理温度、熱処理時間を変えたこと以外は組成物 1 の製造と同様にして組成物 2～19 を製造した。製造条件、製造結果を表 1 に示す。

[0109]

[表1]

組成物(C) (種類)	変性PVA(A)			化合物(B)		熱処理条件		組成物(C)の評価結果						
	原料PVA		不飽和カルボン酸 又はその誘導体					変性PVA(A)				粉末 YI	水溶液中の 不溶解物	
	種類 ^{*1)}	量 (部)	種類	量 (部)	種類	使用量 (部)	温度 (℃)	時間 (h)	粘度平均 重合度	けん化度 (モル%)	導入二重結含量 (モル%)			1,2-グリコール 結含量 (モル%)
組成物 1	PVA-1	100	無水マレイン酸	0.88	没食子酸プロピル	0.1	105	4	800	72	0.12	1.6	20.2	なし
組成物 2	PVA-1	100	シトラコン酸	1.17	没食子酸プロピル	0.1	120	4	800	72	0.15	1.6	23.5	なし
組成物 3	PVA-1	100	イタコン酸	2.34	没食子酸プロピル	0.1	120	4	800	72	0.17	1.6	29.3	なし
組成物 4	PVA-1	100	マレイン酸 モノメチル	1.17	没食子酸プロピル	0.1	105	4	800	72	0.12	1.6	20.4	なし
組成物 5	PVA-2	100	シトラコン酸	1.33	アスコルビン酸	3	120	4	2400	88	0.18	1.6	17.4	なし
組成物 6	PVA-1	100	イタコン酸	4.68	没食子酸プロピル	0.1	140	4	800	71	0.55	1.6	39.8	なし
組成物 7	PVA-1	100	イタコン酸	10	没食子酸プロピル	0.3	140	4	800	70	1.40	1.6	46.1	なし
組成物 8	PVA-3	100	イタコン酸	2	没食子酸プロピル	0.1	105	4	3500	88	0.03	1.6	15.1	なし
組成物 9	PVA-4	100	イタコン酸	2.95	没食子酸プロピル	0.1	120	4	1700	98	0.11	1.6	19.8	なし
組成物 10	PVA-1	100	—	—	没食子酸プロピル	0.1	120	4	800	72	—	1.6	28.5	なし
組成物 11	PVA-1	100	イタコン酸	2.34	—	—	130	4	800	72	0.13	1.6	70.5	あり
組成物 12	PVA-1	100	シトラコン酸	0.3	—	—	120	4	800	72	0.03	1.6	60.1	なし
組成物 13	PVA-1	100	イタコン酸	2.34	ソルビン酸	0.3	120	4	800	72	0.08	1.6	62.9	あり
組成物 14	PVA-1	100	イタコン酸	0.2	没食子酸プロピル	0.1	120	4	800	72	0.005	1.6	27.2	なし
組成物 15	PVA-1	100	イタコン酸	18	没食子酸プロピル	0.3	140	4	800	69	2.04	1.6	65.3	あり
組成物 16	PVA-1	100	マレイン酸	2	—	—	130	1	800	72	0.35	1.6	59.2	あり
組成物 17	PVA-1	100	シトラコン酸	1.17	没食子酸プロピル	7	120	4	800	72	0.15	1.6	23.4	なし
組成物 18	PVA-5	100	イタコン酸	2.95	没食子酸プロピル	0.1	105	4	500	98	0.11	1.6	19.7	なし
組成物 19	PVA-1	100	イタコン酸	2.34	2,6-ジ-tert-ブチル-α-クレゾール	0.2	120	4	800	72	0.10	1.6	63.5	あり

*1) PVA-1: 株式会社クラレ製「L-508W」 重合度800 けん化度72モル% 1,2-グリコール結含量1.6モル%
PVA-2: 株式会社クラレ製「pova44-88」 重合度2400 けん化度88モル% 1,2-グリコール結含量1.6モル%
PVA-3: 株式会社クラレ製「pova95-88」 重合度3500 けん化度98モル% 1,2-グリコール結含量1.8モル%
PVA-4: 株式会社クラレ製「pova28-98S」 重合度1700 けん化度98モル% 1,2-グリコール結含量1.6モル%
PVA-5: 株式会社クラレ製「HP-H105」 重合度500 けん化度98モル% 1,2-グリコール結含量1.9モル%

[0110] 実施例 1

組成物 1 を懸濁重合用分散安定剤として脱イオン水に溶解させてオートクレーブに 100 部仕込んだ。水溶液における組成物 1 の濃度は、塩化ビニルの仕込み量に対して 600 ppm である。次いで、PVA (E) として、粘度平均重合度 2400、けん化度 88 モル%の PVA を脱イオン水に溶解させてオートクレーブに 100 部仕込んだ。水溶液における PVA (E) の濃度は、塩化ビニルの仕込み量に対して 360 ppm である。次いで、脱イオン水の合計が 1200 部となるように脱イオン水を追加して仕込んだ。

[0111] 次いで、クミルパーオキシネオデカノエートの 70%トルエン溶液 0.65 部および t-ブチルパーオキシネオドデカネートの 70%トルエン溶液 1.05 部をオートクレーブに仕込み、オートクレーブ内に圧力 0.2 MPa となるように窒素を導入した。その後窒素のパージを行う操作を計 5 回行い、オートクレーブ内を十分に窒素置換して酸素を除いた後、塩化ビニル 940 部を仕込んだ。オートクレーブ内の内容物を 57℃に昇温して攪拌下で塩化ビニルの重合を開始した。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は 0.80 MPa であった。重合を開始してから約 3.5 時間経過後、オートクレーブ内の圧力が 0.70 MPa 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後、重合反応物を取り出し、65℃にて 16 時間乾燥を行い、塩化ビニル重合体粒子を得た。そして、以下に示す方法で得られた粒子を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0112] (塩化ビニル重合体粒子の評価)

得られた塩化ビニル重合体粒子について、(1) 平均粒子径、(2) 粒度分布、(3) フィッシュアイ及び(4) 色相(イエローインデックス: YI) を以下の方法にしたがって評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0113] (1) 平均粒子径

タイラーメッシュ基準の金網を使用して、JIS-Z8815(1994 年)に記載の乾式篩法により粒度分布を測定した。その結果から Rosin-Rammler プロットを用いて平均粒子径を算出した。

[0114] (2) 粒度分布

JIS標準篩い42メッシュオンの含有量を質量％で表示した。評価結果を表2に示す。

A : 0.5%未満

B : 0.5%以上1%未満

C : 1%以上

[0115] JIS標準篩い60メッシュオンの含有量を質量％で表示した。評価結果を表2に示す。

A : 5%未満

B : 5%以上10%未満

C : 10%以上

[0116] なお、42メッシュオンの含有量および60メッシュオンの含有量はともに、値が小さいほど粗大粒子が少なく、粒度分布がシャープであり、重合安定性に優れていることを示している。

[0117] (3) フィッシュアイ

得られた塩化ビニル重合体粒子100部、DOP（ジオクチルフタレート）50部、三塩基性硫酸鉛5部及びステアリン酸亜鉛1部を150℃で7分間ロール練りして0.1mm厚のシートを作製し1000cm²当たりのフィッシュアイの数を測定した。

[0118] (4) 色相（YI）

得られた塩化ビニル重合体粒子100部、錫系安定剤であるTVS#N-2000E（日東化成製）3部、ウルトラマリンブルー0.01部を170℃で10分間0.4mmの厚さでロール練りしたのち、得られたシートを185℃、120kg/cm²の圧力で5分間加熱しながらプレスし、その後、20℃、150kg/cm²の圧力で5分間冷却しながらプレスし、42×25×5mmの厚膜を作製した。

[0119] 作製した厚膜の色相（YI）を、カラーメーター（スガ試験機製SM-T-H1）を用いてJIS-K7105（1981年）に準じて測定した。値

が大きいほど、塩化ビニル重合体が熱により分解し、黄色く着色していることを示している。

[0120] 実施例 2 ～ 1 2

懸濁重合用分散安定剤として用いた組成物 (C) の種類及び量、並びに PVA (E) の種類及び量を変えたこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。条件と結果を表 2 に示す。

[0121] 比較例 1

組成物 (C) として組成物 1 0 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表 2 に示す。組成物 1 0 に不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸誘導体由来の二重結合が導入されていないため、重合が不安定であり、得られる塩化ビニル重合体粒子の平均粒径が大きく、粗大粒子の割合も多く、フィッシュアイも多い結果となった。

[0122] 比較例 2

組成物 (C) として組成物 1 1 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表 2 に示す。組成物 1 1 は化合物 (B) を含まないため、組成物 1 1 自体の色相が悪く、懸濁重合に用いた場合でも得られる塩化ビニル重合体の色相が悪く、フィッシュアイが多い結果となった。また、組成物 1 1 の 1 0 % 水溶液を調製したとき、その水溶液には不溶解物が見られた。

[0123] 比較例 3

組成物 (C) として組成物 1 2 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表 2 に示す。組成物 1 2 は化合物 (B) を含まないため、組成物 1 2 自体の色相が悪く、懸濁重合に用いた場合でも得られる塩化ビニル重合体の色相が悪く、フィッシュアイが多い結果となった。

[0124] 比較例 4

組成物 (C) として組成物 1 3 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表 2 に示す。組成物 1 3 は、化合

物（B）としてソルビン酸（共役二重結合に結合した水酸基を2つ以上有さない化合物）を用いているため、組成物13自体の色相が悪く、懸濁重合に用いた場合でも得られる塩化ビニル重合体の色相が悪く、フィッシュアイが多い結果となった。また、組成物13の10%水溶液を調製したとき、その水溶液には不溶解物が見られた。

[0125] 比較例5

組成物（C）として組成物14を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表2に示す。組成物14に含まれる変性PVA（A）において、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合の結合量が少ないため、重合が不安定であり、得られる塩化ビニル重合体粒子の平均粒径が大きく、粗大粒子の割合も多く、フィッシュアイも多い結果となった。

[0126] 比較例6

組成物（C）として組成物15を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表2に示す。組成物15に含まれる変性PVA（A）において、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合の結合量が多いため、組成物自体の色相が悪く、懸濁重合に用いた場合でも得られる塩化ビニル重合体の色相が悪く、フィッシュアイが多い結果となった。また、組成物15の10%水溶液を調製したとき、その水溶液には不溶解物が見られた。

[0127] 比較例7

組成物（C）として組成物16を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニル単量体の懸濁重合を行った。結果を表2に示す。組成物16は化合物（B）を含まないため、組成物16自体の色相が悪く、懸濁重合に用いた場合でも得られる塩化ビニル重合体の色相が悪く、フィッシュアイが多い結果となった。また、組成物16の10%水溶液を調製したとき、その水溶液には不溶解物が見られた。

[0128] 比較例8

組成物（C）として組成物 17 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表 2 に示す。組成物 17 は化合物（B）を多く含むため、重合が不安定であり、得られる塩化ビニル重合体粒子の平均粒径が大きく、粗大粒子の割合も多く、フィッシュアイも多い結果となった。

[0129] 比較例 9

組成物（C）として組成物 19 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。結果を表 2 に示す。組成物 19 は化合物（B）として 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（共役二重結合に結合した水酸基を 2 つ以上有さない化合物）を用いているため、組成物 19 自体の色相が悪く、懸濁重合に用いた場合でも得られる塩化ビニル重合体の色相が悪く、フィッシュアイが多い結果となった。

[0130] 実施例において示されているように、本発明では不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に有する変性 PVA（A）及び化合物（B）を含む組成物（C）は色相が良く、なおかつ水溶性に優れている。また、本発明の組成物（C）は反応性の二重結合を有することから、その有用性は高く、かつ、色相に優れるため付加価値が高い。さらに本発明の組成物（C）をビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤として用いることで重合安定性に優れ、平均粒径が小さく、粗大粒子の生成も少なく、着色及びフィッシュアイが抑制されたビニル系重合体の提供が可能である。したがって、本発明の工業的な有用性はきわめて高い。

[0131]

[表2]

	懸濁重合用分散安定剤 種類	仕込み量 (ppm/ 塩化ビニル)	PVA(E)				塩化ビニル重合体粒子の評価結果			
			重合度	けん化度 (モル%)	仕込み量 (ppm/ 塩化ビニル)	平均 粒子径 (μm)	粒度分布		フィッシュ アイ (個)	YI
							42メッシュ オン	60メッシュ オン		
実施例 1	組成物 1	600	2400	88	360	140.4	A	A	0	26.0
実施例 2	組成物 2	600	2400	88	360	142.3	A	A	0	26.2
実施例 3	組成物 3	600	2400	88	360	136.3	A	A	0	26.5
実施例 4	組成物 4	600	2400	88	360	139.9	A	A	0	25.9
実施例 5	組成物 5	360	800	72	600	150.3	B	A	3	25.8
実施例 6	組成物 6	600	2400	88	360	129.7	A	A	0	27.9
実施例 7	組成物 7	600	2400	88	360	118.2	A	A	1	29.3
実施例 8	組成物 8	360	800	72	600	166.3	B	A	7	28.7
実施例 9	組成物 9	360	800	72	600	171.2	B	B	14	27.3
実施例 10	組成物 1	360	2400	88	600	169.5	B	B	9	26.5
実施例 11	組成物 1	600	—	—	—	169.1	B	B	10	26.4
実施例 12	組成物 18	360	800	72	700	179.2	B	B	42	26.1
比較例 1	組成物 10	600	2400	88	360	221.2	C	C	87	26.3
比較例 2	組成物 11	600	2400	88	360	157.3	B	A	150	37.9
比較例 3	組成物 12	600	2400	88	360	168.8	B	B	24	36.5
比較例 4	組成物 13	600	2400	88	360	156.4	B	A	104	37.0
比較例 5	組成物 14	600	2400	88	360	214.3	C	C	77	26.4
比較例 6	組成物 15	600	2400	88	360	116.6	B	A	646	37.1
比較例 7	組成物 16	600	2400	88	360	160.2	B	B	287	35.4
比較例 8	組成物 17	600	2400	88	360	188.4	C	B	255	26.1
比較例 9	組成物 19	600	2400	88	360	151.4	B	A	99	35.9

[0132] 実施例 1 3

不飽和カルボン酸としてイタコン酸2質量部、化合物（B）として没食子

酸プロピル0.1質量部をメタノール150質量部に溶解した溶液を調製し、そこに原料PVA（粘度平均重合度3500、けん化度88モル%）100質量部を加え、膨潤させたのち、メタノールを減圧下除去した。その後、得られた混合粉末を105℃の温度下、4時間熱処理を行うことで、イタコン酸由来の二重結合を側鎖に有する変性PVA（A）と化合物（B）とを含有する粉末状の組成物（C）を得た。変性PVA（A）は、6.0～6.5ppm付近に導入された二重結合のピークが確認され、その二重結合の量は0.03モル%であった。また、変性PVA（A）の粘度平均重合度は3500、けん化度は88モル%であった。組成物（C）の粉末のイエローインデックス（YI）は15であった。

[0133] そして、粉末状の組成物（C）を水に溶解させて濃度6質量%（変性PVA（A）100質量部に対して水を1560質量部）のコーティング剤を調製した。また、その水溶液に不溶物は確認されなかった。結果を表4に示す。

[0134] （剥離紙原紙の製造）

コーティング剤1を、ワイヤーバーを用いて、透気度100secのグラシン紙に、塗工量が乾燥質量で約1g/m²となるように塗工した。塗工後、100℃で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。

[0135] （透気度の測定）

JIS-P8117（2009年）に準じて王研式滑度透気度試験器を用いて剥離紙原紙の透気度を測定した。結果を表4に示す。

[0136] （CoBB吸水度試験）

剥離紙原紙の耐水性の指標として、JIS-P8140（1998年）に準じてコップ（Cobb）法で、吸水度試験器（商品名：ガーレコブサイズテスター、熊谷理機工業社製）を用いて60秒間の吸水度を測定した。

[0137] （シリコーン硬化性の評価）

付加型シリコーン（F）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（F）と白金（G）との比が100/0.007になるように混合した塗工液を、得られた剥離紙原紙上に、塗工固形分量1.5 g/m²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。

[0138] （剥離層の密着性評価）

剥離紙原紙上に、付加型シリコーン（F）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（F）と白金（G）との比が100/0.009になるように混合した塗工液を、得られた剥離紙原紙上に、塗工固形分量1.5 g/m²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、シリコーン層を指で強く擦った。その結果、シリコーン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、シリコーン層を指で強く擦った。その結果、シリコーン層は剥がれなかった。

B：40℃、90%RHの条件下で、1週間放置した後、シリコーン層を指で強く擦った。その結果、シリコーン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週間放置した後にシリコーン層を指で強く擦ったらシリコーン層は剥がれた。

C：40℃、90%RHの条件下で、1週間放置した後、シリコーン層を指で強く擦った。その結果、シリコーン層は剥がれた。

[0139] 実施例14～21、比較例10～13

使用する原料PVAの種類、不飽和カルボン酸又はその誘導体の種類及び量、化合物（B）の種類及び量、熱処理温度、熱処理時間を変えた以外は実施例13と同様にしてコーティング剤を製造した。製造条件を表3に示し、得られたコーティング剤の評価結果を表4に示す。また、コーティング剤の種類を変更した以外は実施例1と同様にして、剥離紙原紙及び剥離紙の性能を評価した。結果を表4に示す。このとき、比較例12及び13では、コーティング剤に不溶物が確認されたので、剥離紙原紙及び剥離紙の性能評価は行わなかった。

[0140]

[表3]

	原料PVA				不飽和カルボン酸又はその誘導体		化合物(B)		熱処理条件	
	粘度 平均 重合度	けん化度 (mol%)	変性種	変性量 (mol%)	種類	量 ^{*1)} (質量部)	種類	量 ^{*1)} (質量部)	温度 (°C)	時間 (h)
実施例 13	3500	88	-	-	イタコン酸	2	没食子酸 プロピル	0.1	105	4
実施例 14	800	72	-	-	イタコン酸	0.6	没食子酸 プロピル	0.2	120	4
実施例 15	1000	99.5	エチレン	6	フマル酸	2.63	没食子酸 プロピル	0.2	120	4
実施例 16	1700	97	エチレン	2	フマル酸	2.63	没食子酸 プロピル	0.2	120	4
実施例 17	1000	99.5	エチレン	6	イタコン酸	2.95	没食子酸 プロピル	0.2	120	4
実施例 18	1000	99.5	エチレン	6	イタコン酸	11.8	没食子酸 プロピル	0.2	120	4
実施例 19	1000	99.5	エチレン	6	イタコン酸	0.3	没食子酸 プロピル	0.2	120	4
実施例 20	1700	96	エチレン	2	イタコン酸	2.95	没食子酸 プロピル	0.2	120	4
実施例 21	2400	88	-	-	シトラコン酸	1.33	アスコルビン酸	3	120	4
比較例 10	1000	99.5	エチレン	6	-	-	-	-	-	-
比較例 11	1700	88.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 12	1000	99.5	エチレン	6	イタコン酸	2.95	-	-	120	4
比較例 13	800	72	-	-	イタコン酸	2.34	ソルビン酸	0.3	120	4

*1) 原料PVA100質量部に対する量である。

[0141]

[表4]

	コーティング剤の評価結果										剥離紙原紙の性能評価		剥離紙の性能評価	
	変性PVA(A)							水の量 ^(*)2) (質量部)	水溶液中 の不溶物	性能評価		シリコーン 硬化性 (sec)	密着性	
	粘度 平均 重合度	けん化度 (mol%)	変性種	変性量 (mol%)	二重結合量 (mol%)	粉末 YI	透気度 (sec)			Cobb 吸水量 (g/m ²)				
実施例 13	3500	88.0	-	-	0.03	15	1560	なし	100,000 <	48	70	A		
実施例 14	800	72.0	-	-	0.05	16	1560	なし	2,700	50 <	120	A		
実施例 15	1000	99.3	エチレン	6	0.19	11	1560	なし	100,000 <	23	60	A		
実施例 16	1700	97.0	エチレン	2	0.13	12	1560	なし	100,000 <	26	60	A		
実施例 17	1000	99.4	エチレン	6	0.14	10	1560	なし	100,000 <	22	60	A		
実施例 18	1000	99.0	エチレン	6	0.53	13	1560	なし	100,000 <	30	60	B		
実施例 19	1000	99.5	エチレン	6	0.01	7	1560	なし	100,000 <	22	80	B		
実施例 20	1700	96.0	エチレン	2	0.08	10	1560	なし	100,000 <	28	60	A		
実施例 21	2400	88	-	-	0.18	17	1560	なし	100,000 <	49	60	A		
比較例 10	1000	99.5	エチレン	6	-	4	1560	なし	100,000 <	22	120 <	C		
比較例 11	1700	88.0	-	-	-	7	1560	なし	100,000 <	40	120 <	C		
比較例 12	1000	99.5	エチレン	6	0.14	42	1560	あり	*3)	*3)	*3)	*3)		
比較例 13	800	72	-	-	0.08	63	1560	あり	*3)	*3)	*3)	*3)		

*2) 変性PVA(A)100質量部に対する量である。

*3) 未測定を意味する。

請求の範囲

- [請求項1] 変性ポリビニルアルコール（A）と化合物（B）とを含む組成物（C）であって；
- 変性ポリビニルアルコール（A）が、不飽和カルボン酸又はその誘導体に由来する二重結合を側鎖に0.01モル%以上2モル%未満有し、
- 化合物（B）が、共役二重結合を有し、該共役二重結合に結合した水酸基を2つ以上有する化合物、又はその塩若しくはその酸化物であり、
- 組成物（C）における化合物（B）の含有量が、変性ポリビニルアルコール（A）100質量部に対して0.001質量部以上5質量部未満であることを特徴とする組成物（C）。
- [請求項2] 化合物（B）が、芳香環を構成する炭素に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物である請求項1に記載の組成物（C）。
- [請求項3] 化合物（B）が、 α, β -不飽和カルボニル化合物の α 位と β 位に水酸基が2つ以上結合した化合物、又はその塩若しくはその酸化物である請求項1に記載の組成物（C）。
- [請求項4] 変性ポリビニルアルコール（A）の粘度平均重合度が400以上5000未満であり、けん化度が65モル%以上である請求項1～3のいずれかに記載の組成物（C）。
- [請求項5] 変性ポリビニルアルコール（A）がさらにエチレン単位を主鎖に有し、該エチレン単位の含有量が1モル%以上10モル%以下である請求項1～4のいずれかに記載の組成物（C）。
- [請求項6] 変性ポリビニルアルコール（A）の1,2-グリコール結合量が1.9モル%未満である請求項1～5のいずれかに記載の組成物（C）。
- [請求項7] 化合物（B）の存在下で、ポリビニルアルコール（D）と、不飽和

カルボン酸又はその誘導体とを反応させる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物 (C) の製造方法。

[請求項 8] イエローインデックスが 50 未満である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物 (C) からなる粉末。

[請求項 9] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物 (C) を含有するビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤。

[請求項 10] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物 (C) 及びポリビニルアルコール (E) の存在下で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル系重合体の製造方法であって；

変性ポリビニルアルコール (A) 及びポリビニルアルコール (E) のいずれか一方が、けん化度 77 モル%以上 97 モル%未満、粘度平均重合度 1500 以上 5000 未満のポリビニルアルコールであり、もう一方がけん化度 65 モル%以上 77 モル%未満、粘度平均重合度 400 以上 1500 未満のポリビニルアルコールである製造方法。

[請求項 11] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物 (C) を含み、かつ変性ポリビニルアルコール (A) 100 質量部に対して水を 200 質量部以上 100, 000 質量部以下含む水溶液からなるコーティング剤。

[請求項 12] 請求項 11 に記載のコーティング剤の製造方法であって；
化合物 (B) の存在下で、ポリビニルアルコール (D) と、不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させて変性ポリビニルアルコール (A) 及び化合物 (B) とを含む組成物 (C) を得る第 1 工程と、
第 1 工程で得られた組成物 (C) を水に溶解させてコーティング剤を得る第 2 工程とを備えるコーティング剤の製造方法。

[請求項 13] 紙用コーティング剤である請求項 11 に記載のコーティング剤。

[請求項 14] 請求項 13 に記載のコーティング剤を紙に塗工してなる剥離紙原紙。

[請求項 15] 請求項 14 に記載の剥離紙原紙と、該剥離紙原紙の表面に形成され

る剥離層とを有する剥離紙。

- [請求項16] 前記剥離層が、付加型シリコーン（F）と白金（G）とを含み、付加型シリコーン（F）100質量部に対して白金（G）を0.001質量部以上0.05質量部以下含む請求項15に記載の剥離紙。