

明 細 書

発明の名称：

ビニルアルコール系重合体、これを含む水溶液、コーティング剤、インク
ジェット記録材、感熱記録材及び剥離紙原紙

技術分野

[0001] 本発明は、シリル基を有するビニルアルコール系重合体、これを含む水溶液、コーティング剤、インクジェット記録材、感熱記録材及び剥離紙原紙に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコールに代表されるビニルアルコール系重合体（以下、「PVA」と略記することがある。）は、水溶性の合成高分子として知られており、合成繊維であるビニロンの原料、紙加工剤、繊維加工剤、接着剤、乳化重合及び懸濁重合用の安定剤、無機物のバインダー、フィルムなどの用途に広く用いられている。特に、PVAは他の水溶性合成高分子と比べて強度特性及び造膜性に優れており、この特性を生かして、紙等の基材の表面特性を改善するためのコーティング剤（クリアーコーティング剤、顔料コーティングにおけるバインダー、剥離紙における紙表面のコーティング剤（目止め剤）等）、インクジェット記録材におけるインク受理層を形成する材料、感熱記録材における感熱発色層やオーバーコート層といった塗工層を形成する材料として重用されている。

[0003] このようなPVAの特性をさらに高めるために、各種変性がなされたPVAが開発されている。変性PVAの一つとして、シリル基含有PVAが挙げられる。このシリル基含有PVAは、耐水性及び無機物に対するバインダー力が高い。しかし、シリル基含有PVAは、（a）水溶液を調製する際に水酸化ナトリウム等のアルカリや酸を添加しなければ、十分に溶解しにくいこと、（b）調製された水溶液の粘度安定性が低下すること、（c）無機物を含有する皮膜を形成させた場合、得られる皮膜の耐水性と無機物に対するバ

インダー力とを同時に満足させることが困難であること等の不都合がある。

[0004] また、このようなシリル基含有PVAをインク受理層に用いてインクジェット記録材を製造した場合、皮膜強度や耐水性が十分ではなく、印刷の際に斑（印刷斑）が生じやすいという不都合がある。

[0005] さらに、上記PVAを塗工層に用いて製造された感熱記録材は、近年の感熱記録材への高い要求に十分対応できるほどの耐水性や耐可塑剤性を備えるものではない。

[0006] 加えて、上記シリル基含有PVAの水溶液から得られる塗膜は目止め性（透気しにくいことや、溶媒バリアー性が高いこと）及び耐水性も十分とは言えない。

[0007] そこで、粘度平均重合度（P）とシリル基を有する単量体単位の含有量（S：モル％）との積（ $P \times S$ ）を一定範囲内とすることなどにより、水溶性等が高められたシリル基含有PVA（特開2004-43644号公報参照）や、このようなシリル基含有PVAを含有するコーティング剤、このコーティング剤を用いて得られるインクジェット記録材、及び感熱記録材（特開2005-194437号公報参照）や、重量平均重合度（ P_w ）とシリル基を有する単量体単位の含有率（S：モル％）との積（ $P_w \times S$ ）を一定範囲内とすることなどにより、バリアー性や耐水性などが高められたシリル基含有PVAを含有する塗工層を有する剥離紙原紙（特開2005-194672号公報参照）が提案されている。しかし、これらのシリル基含有PVAにおいては、上記積（ $P \times S$ ）の上限が370とされており、シリル基を有する単量体単位の含有量を増やしてシリル基含有PVAとしての特性を高めることと、水溶性等を高めることとのトレードオフの関係が解消されていない。すなわち、上記特開2004-43644号公報の段落0009に記載のように、積（ $P \times S$ ）が370以上の場合には、シリル基含有PVAの水溶液を調製する際にアルカリや酸を添加しなければ溶解できない場合があるという取扱上の不都合を有している。つまり、上記シリル基含有PVAも、上述の不都合を十分に解決したものとはいえない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-43644号公報

特許文献2：特開2005-194437号公報

特許文献3：特開2005-194672号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

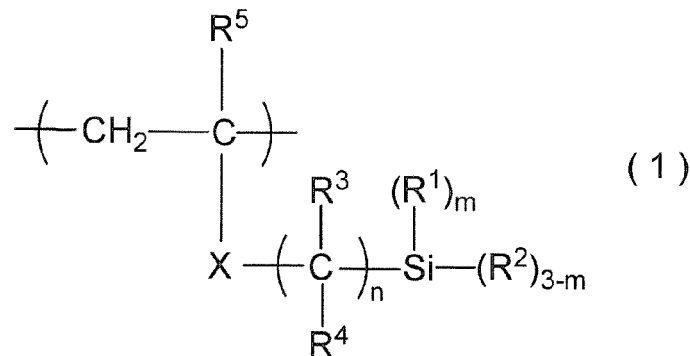
[0009] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能に優れ、中性領域においても十分な水溶性及び粘度安定性を有するビニルアルコール系重合体、並びにこのようなビニルアルコール系重合体を含む水溶液を提供することを目的とする。また、耐水性、無機物に対するバインダー力、表面強度及び目止め性の高い皮膜を得ることができ、取扱性及び粘度安定性も十分なコーティング剤、このコーティング剤を塗工してなる塗工物、並びにその製造方法を提供すること、皮膜強度及び耐水性が高く、印刷斑の発生が低減されるインクジェット記録材、その製造方法、並びにそれを用いた印刷物の製造方法を提供すること、耐水性及び耐可塑剤性に優れる感熱記録材、その製造方法、並びにそれを用いた印刷物の製造方法を提供すること、及び目止め性や耐水性に優れる剥離紙原紙、その製造方法、並びにそれを用いた剥離紙や剥離性を有する積層体を提供することも本発明の目的である。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するためになされた発明は、

下記式（1）で表される単量体単位を含有し、下記式（1）を満たすビニルアルコール系重合体である。

[化1]



(式(1)中、Xは、直接結合、2価の炭化水素基又は酸素原子若しくは窒素原子を含む2価の有機基である。R¹は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。R²は、アルコキシル基、アシロキシル基又はOMで表される基である。Mは、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基である。R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。R¹～R⁴で表されるアルキル基、アルコキシル基及びアシロキシル基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。R⁵は、水素原子又はメチル基である。mは、0～2の整数である。nは、3以上の整数である。R¹～R⁵がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各R¹～R⁵は、独立して上記定義を満たす。)

$$370 \leq P \times S \leq 6,000 \quad \dots (1)$$

P：粘度平均重合度

S：上記単量体単位の含有率（モル％）

[0011] 当該PVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含有し、シリル基が炭素数3以上のアルキレン基を介して主鎖と連結した構造を有している。このため、当該PVAによれば、シリル基の変性量を高めても、水溶性及び粘度安定性の低下が抑えられる。また、当該PVAによれば、粘度平均重合度(P)と上記単量体単位の含有率(S)との積(P×S)が上記範囲であるため、シリル基変性量を高めることができ、耐水性やバインダー性能に優れる皮膜を得ることができる。

[0012] 当該PVAが、下記式(11)及び(111)をさらに満たし、上記式(1)中のnが6以上20以下の整数であることが好ましい。

$$200 \leq P \leq 4,000 \quad \dots (11)$$

$$0.1 \leq S \leq 10 \quad \dots (111)$$

P：粘度平均重合度

S：上記単量体単位の含有率（モル％）

[0013] このように粘度平均重合度（P）及び上記単量体単位の含有率（S）を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性、並びに得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能を高めることができる。nを上記範囲とすることで、当該ビニルアルコール系重合体と併用して用いられる架橋剤の含有量を減らすことができ、架橋剤を用いない場合にも、得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能を十分に発揮することができる。

[0014] 上記式(1)中のXは $-\text{CO}-\text{NR}^6-\ast$ （ R^6 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。 $\ast$ は、上記式(1)で表されるSi原子側の結合箇所を示す。）で表され、nが12以下の整数であることが好ましい。このように上記単量体単位がシリル基と離れた位置にアミド構造を有することで、シリル基に由来する性能を維持しつつ、水溶性及び粘度安定性をより高めることができる。上記単量体単位をこのような構造とすることで、水溶性や粘度安定性等の当該PVAの性能をさらに高めることができ、また、上記PVAの製造を容易に行うことができる。

[0015] 本発明の水溶液は、当該ビニルアルコール系重合体を4質量％以上20質量％以下含有し、pHが4以上8以下である。当該水溶液は、変性PVAの濃度が高く、耐水性やバインダー性能の優れた皮膜を得ることができる。また、当該水溶液は、粘度安定性も高く、かつpHが上記範囲であるため、取扱性にも優れる。

[0016] また、上記PVAを含有するコーティング剤も本発明に含まれる。当該コーティング剤に含有される上記PVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含み、シリル基が炭素原子数3以上のアルキレン基を介して

主鎖と連結した構造を有している。このため、当該コーティング剤は、上述のようにシリル基変性量を高めることができ、耐水性、バインダー力、表面強度及び目止め性等の高い皮膜を得ることができる。

[0017] また、本発明の塗工物は、上記コーティング剤を基材表面に塗工してなるものである。当該塗工物は、優れた耐水性、無機物に対するバインダー力、表面強度及び目止め性を示す皮膜を有する。

[0018] また、本発明の塗工物の製造方法は、当該コーティング剤を基材表面に塗工する工程を有する。当該製造方法によって上記塗工物を容易に得ることができる。

[0019] また、上記ビニルアルコール系重合体を含有するインクジェット記録材も本発明に含まれる。当該インクジェット記録材に含有されるPVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含み、シリル基が炭素原子数3以上のアルキレン基を介して主鎖と連結した構造を有している。このため、例えば、当該インクジェット記録材のインク受理層を、上記PVAを含むインクジェット記録材用コーティング剤を用いて製造する際、このインクジェット記録材用コーティング剤に含まれるPVAのシリル基の変性量を高めても、このPVAの中性領域における水溶性が高いためインクジェット記録材用コーティング剤の取扱性がよく、粘度安定性の低下も抑えられる。従って、当該インクジェット記録材によれば、含まれるPVAのシリル基変性量を高めることができ、皮膜強度及び耐水性を高め、印刷斑の発生を低減することができる。

[0020] 当該インクジェット記録材が、基材とこの基材の表面に形成されるインク受理層とを備え、上記インク受理層が上記PVAを含むインクジェット記録材用コーティング剤の塗工により形成されているとよい。このようにすることで、当該インクジェット記録材のインク受理層を上記PVA等から形成することができ、より効果的に皮膜強度及び耐水性を高め、印刷斑の低減を可能にすることができる。

[0021] 上記インクジェット記録材を製造するための本発明の製造方法は、上記P

V Aを含むインクジェット記録材用コーティング剤を基材に塗工する工程を有する。当該製造方法によれば、上記インクジェット記録材を容易に得ることができる。

[0022] また本発明は、上記インクジェット記録材にインクジェット印刷する工程を有する印刷物の製造方法を包含する。当該製造方法によれば、上記インクジェット記録材を用いるため、皮膜強度が高く高速での印刷が可能であり、また、印刷斑の発生が低減され、耐水性にも優れた印刷物が得られる。

[0023] また、上記ビニルアルコール系重合体を含有する感熱記録材も本発明に含まれる。当該感熱記録材に含有されるP V Aは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含み、シリル基が炭素原子数3以上のアルキレン基を介して主鎖と連結した構造を有している。このため、例えば、当該感熱記録材の塗工層(感熱発色層やオーバーコート層等)を上記P V Aを含む感熱記録材用コーティング剤を用いて製造する際、この感熱記録材用コーティング剤に含まれるP V Aのシリル基の変性量を高めても、このP V Aの中性領域における水溶性が高いため感熱記録材用コーティング剤の取扱性がよく、粘度安定性の低下も抑えられる。従って、当該感熱記録材によれば、含まれるP V Aのシリル基変性量を高めることができ、耐水性や耐可塑剤性等を高めることができる。

[0024] 当該感熱記録材が、基材、この基材の表面に形成される感熱発色層、及びこの感熱発色層の表面に形成されるオーバーコート層を備え、上記感熱発色層及びオーバーコート層の少なくともいずれかが、上記P V Aを含む感熱記録材用コーティング剤の塗工により形成されているとよい。このようにすることで、当該感熱記録材の上記層を上記P V A等から形成することができ、より効果的に耐水性や耐可塑剤性を高めることができる。

[0025] 上記感熱記録材を製造するための本発明の製造方法は、上記P V Aを含む感熱記録材用コーティング剤を基材に塗工する工程を有する。当該製造方法によれば、上記感熱記録材を容易に得ることができる。

[0026] さらに本発明は、上記感熱記録材に印字する工程を有する印刷物の製造方

法を包含する。当該製造方法によれば、上記感熱記録材を用いるため、耐水性、耐可塑剤性に優れた印刷物が得られる。

[0027] また、上記ビニルアルコール系重合体を含有する剥離紙原紙も本発明に含まれる。当該剥離紙原紙に含有されるPVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含み、シリル基が炭素原子数3以上のアルキレン基を介して主鎖と連結した構造を有している。このため、例えば、当該剥離紙原紙の塗工層を、上記PVAを含む剥離紙原紙用コーティング剤を用いて製造する際、このコーティング剤に含まれるPVAのシリル基の変性量を高めても、このPVAの中性領域における水溶性が高いため剥離紙原紙用コーティング剤の取扱性がよく、粘度安定性の低下も抑えられる。従って、当該感熱記録材によれば、含まれるPVAのシリル基変性量を高めることができ、その結果、目止め性や耐水性を高めることができる。

[0028] 当該剥離紙原紙が、紙基材と、この紙基材の表面に形成される塗工層とを備え、上記塗工層が、上記PVAを含む剥離紙原紙用コーティング剤の塗工により形成されているとよい。このようにすることで、当該剥離紙原紙の上記塗工層を上記PVA等から形成することができ、より効果的に目止め性や耐水性を高めることができる。

[0029] 上記剥離紙原紙を製造するための本発明の製造方法は、上記PVAを含む剥離紙原紙用コーティング剤を紙基材に塗工する工程を有する。当該製造方法によれば、上記剥離紙原紙を容易に得ることができる。

[0030] また本発明は、上記剥離紙原紙と、この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を包含する。当該剥離紙においては、上記剥離紙原紙の表面に剥離層が形成されているため、剥離層の形成に使用されるワニスの紙中への浸透が効果的に防止され剥離性能が向上する。

[0031] さらに本発明は、上記剥離紙原紙、この剥離紙原紙の表面に形成される剥離層、及びこの剥離層の表面に形成される粘着層を有する積層体を包含する。当該積層体は、剥離層と粘着層との間での剥離性に優れる。

発明の効果

[0032] 以上説明したように、本発明のビニルアルコール系重合体は、得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能に優れ、中性領域においても十分な水溶性及び粘度安定性を有する。また、本発明の水溶液は、粘度安定性が高く、耐水性及びバインダー性能に優れた皮膜を得ることができる。また、本発明のコーティング剤は、十分な取扱性及び粘度安定性を有し、耐水性、無機物に対するバインダー力、表面強度及び目止め性の高い皮膜を得ることができ、本発明のインクジェット記録材は、皮膜強度及び耐水性が高く、印刷斑の発生を低減することができ、本発明の感熱記録材は、上記特定のPVAを含むことで、高い耐水性や耐可塑剤性を発揮することができ、本発明の剥離紙原紙は、特定のPVAを含有することで、高い目止め性及び耐水性を有する。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明のビニルアルコール系重合体、これを含む水溶液、コーティング剤、インクジェット記録材、感熱記録材及び剥離紙原紙の実施の形態を詳説する。

[0034] <PVA>

本発明のPVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含有する。すなわち、当該PVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位とビニルアルコール単位($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$)とを含む共重合体であり、さらに他の単量体単位を有していてもよい。

[0035] 上記式(1)中、 R^1 は、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基である。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。

[0036] R^2 は、アルコキシ基、アシロキシ基又はOMで表される基である。Mは、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基($+\text{NH}_4$)である。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等を挙げることができる。上記アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等を挙げることができる。上記アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等を挙げることができる。 R^2 で表されるこれらの基の中でも、アルコキシ基又は

OMで表される基が好ましく、炭素原子数1～5のアルコキシ基及びMが水素若しくはアルカリ金属であるOMで表される基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基及びMがナトリウム若しくはカリウムであるOMで表される基がさらに好ましい。

[0037] R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。このアルキル基としては、上述した炭素原子数1～5のアルキル基を挙げることができる。 R^3 及び R^4 としては、水素原子又はメチル基が好ましい。 R^5 は、水素原子又はメチル基である。

[0038] R^1 ～ R^4 で表されるアルキル基、アルコキシ基及びアシロキシ基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。酸素原子を含有する置換基としては、アルコキシ基やアシロキシ基等を挙げることができる。また、窒素原子を含有する置換基としては、アミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

[0039] なお、 R^1 ～ R^5 がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各 R^1 ～ R^5 は、独立して上記定義を満たす。

[0040] m は、0～2の整数であるが、0が好ましい。 m が0である、すなわち、上記単量体単位が、3つの R^2 基を有することで、変性による効果をより高めることができる。

[0041] n は、3以上の整数である。 n の上限としては、特に制限されないが、例えば20であり、12が好ましい。当該PVAは、上記式(1)中の n が3以上、すなわちシリル基が炭素原子数3以上のアルキレン基を介して主鎖と連結した構造を有していることで、シリル基の変性量を高めても、水溶性及び粘度安定性の低下が抑えられる。このような効果が発現する理由は十分解明されてはいないが、例えば、疎水性を示す炭素原子数3以上のアルキレン基が、水溶液中において、 $Si-R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させるためであると推測される。

[0042] さらに n は、6以上の整数であることがより好ましい。 n をこのような範囲にすることで、通常、当該ビニルアルコール系重合体と併用して用いられ

る架橋剤の含有量を減らすことができ、架橋剤を用いない場合にも、得られる皮膜の耐水性およびバインダー性能を十分に発揮することができる。

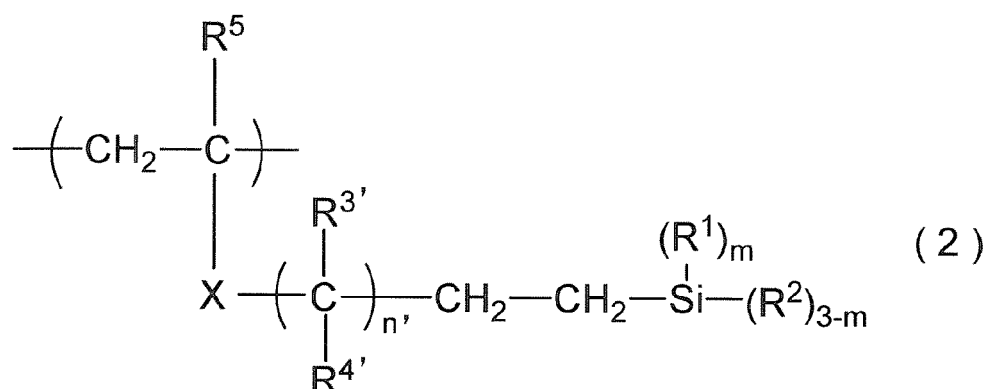
[0043] Xは、直接結合、2価の炭化水素基又は酸素原子若しくは窒素原子を含む2価の有機基である。上記単量体単位が上記式(1)で表される構造を有することで水溶性及び粘度安定性、得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能等の諸性能をより高めることができる。

[0044] 上記2価の炭化水素基としては、炭素原子数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、炭素原子数6～10の2価の芳香族炭化水素基等を挙げることができる。上記炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等を挙げることができる。上記炭素原子数6～10の2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基等を挙げることができる。上記酸素原子を含む2価の有機基としては、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アミド基、及びこれらの基と2価の炭化水素基とが連結した基等を挙げることができる。上記窒素原子を含む2価の有機基としては、イミノ基、アミド基、及びこれらの基と2価の炭化水素基とが連結した基等を挙げることができる。

[0045] 上記Xで表される基の中でも、酸素原子又は窒素原子を含む2価の有機基が好ましく、アミド基を含む基がより好ましく、 $-CO-NR^6-*$ (R^6 は、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基である。 $*$ は、上記式(1)で表されるSi原子側の結合箇所を示す。)で表される基であることがさらに好ましい。このように上記単量体単位がシリル基と離れた位置に極性構造、好ましくはアミド構造を有することで、シリル基に由来する性能を維持しつつ、水溶性や粘度安定性等をより高めることができる。なお、上記 R^6 としては、上記機能をより高め、また、当該PVAの製造を容易に行うことができる点から水素原子が好ましく、上記 R^6 が水素原子であり、 n が3から12の整数であることがより好ましい。

[0046] 上記単量体単位としては、下記式(2)で表されるものがさらに好ましい。

[0047] [化2]



[0048] 上記式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 X 及び m の定義は、上記式(1)と同様である。また、これらの好ましい基又は数値範囲も上記式(1)と同様である。

[0049] 上記式(2)中、 $\text{R}^{3'}$ 及び $\text{R}^{4'}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。このアルキル基としては、上述した炭素原子数1～5のアルキル基を挙げることができる。 $\text{R}^{3'}$ 及び $\text{R}^{4'}$ としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。 $\text{R}^{3'}$ 及び $\text{R}^{4'}$ で表されるアルキル基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。酸素原子を含有する置換基としては、アルコキシル基やアシロキシル基等を挙げることができる。また、窒素原子を含有する置換基としては、アミノ基やシアノ基等を挙げることができる。なお、 $\text{R}^{3'}$ 及び $\text{R}^{4'}$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各 $\text{R}^{3'}$ 及び $\text{R}^{4'}$ は、独立して上記定義を満たす。

[0050] 上記式(2)中、 n' は、1以上の整数である。 n' の上限としては、特に制限されないが、例えば18であり、10が好ましい。さらに n' は、4以上の整数であることがより好ましい。 n' をこのような範囲にすることで、通常、当該ビニルアルコール系重合体と併用して用いられる架橋剤の含有量を減らすことができ、架橋剤を用いない場合にも、得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能を十分に発揮することができる。

[0051] 上記単量体単位が、上記式(2)で表される場合、当該PVAの諸機能をより効果的に発現させることができる。この理由も定かではないが、水溶液中において $S \propto R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させるという上述した機能がより効果的に発揮されるためと推測される。

[0052] 当該PVAは、下記式(1)を満たす。

$$370 \leq P \times S \leq 6,000 \quad \dots (1)$$

P：粘度平均重合度

S：上記単量体単位の含有率（モル％）

[0053] 上記粘度平均重合度（P）は、JIS-K6726に準じて測定される。すなわち、当該PVAをけん化度が99.5モル％未満の場合は、けん化度99.5モル％以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （単位：デシリットル／g）から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0054] 上記単量体単位の含有率（S：モル％）は、けん化する前のビニルエステル系重合体のプロトンNMRから求められる。ここで、けん化する前のビニルエステル系重合体のプロトンNMRを測定するに際しては、このビニルエステル系重合体をヘキサノーアセトンにより再沈精製して重合体中から未反応のシリル基を有する単量体を十分に取り除き、次いで90℃減圧乾燥を2日間行った後、CDCl₃溶媒に溶解して分析に供する。

[0055] 粘度平均重合度（P）と上記単量体単位の含有率（S）との積（ $P \times S$ ）は、分子100個あたりの上記単量体単位の数（平均値）に相当する。この積（ $P \times S$ ）が上記下限未満の場合は、当該PVAにより得られる皮膜の耐水性やバインダー性能等のシリル基に由来する諸特性を十分に発揮することができない。逆に、この積（ $P \times S$ ）が上記上限を超えると、水溶性や粘度安定性が低下する。積（ $P \times S$ ）は、下記式(1')を満たすことが好ましく、下記式(1'')を満たすことがより好ましい。

$$400 \leq P \times S \leq 3,000 \quad \dots (1')$$

$$500 \leq P \times S \leq 2,000 \quad \dots (I'')$$

[0056] 当該PVAは、下記式(I I)及び(I I I)をさらに満たすことが好ましい。

$$200 \leq P \leq 4,000 \quad \dots (I I)$$

$$0.1 \leq S \leq 10 \quad \dots (I I I)$$

P：粘度平均重合度

S：上記単量体単位の含有率（モル％）

[0057] このように粘度平均重合度（P）及び上記単量体単位の含有率（S）を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性、並びに得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能を高めることができる。

[0058] さらに、上記粘度平均重合度（P）において、下記式(I I')を満たすことがより好ましく、下記式(I I'')を満たすことがさらに好ましい。

$$500 \leq P \leq 3,000 \quad \dots (I I')$$

$$1,000 \leq P \leq 2,400 \quad \dots (I I'')$$

[0059] 粘度平均重合度（P）が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性やバインダー性能等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（P）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。

[0060] また、上記単量体単位の含有率（S）においては、下記式(I I I')を満たすことがより好ましく、下記式(I I I'')を満たすことがさらに好ましい。

$$0.25 \leq S \leq 6 \quad \dots (I I I')$$

$$0.5 \leq S \leq 5 \quad \dots (I I I'')$$

[0061] 上記単量体単位の含有率（S）が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性やバインダー性能等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（P）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。

[0062] 当該PVAのけん化度としては、特に制限はないが、80モル％以上が好

ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、97モル%以上が特に好ましい。当該PVAのけん化度が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性等が低下する場合がある。なお、当該PVAのけん化度の上限としては、特に制限はないが、生産性等を考慮すると、例えば99.9モル%である。ここで、PVAのけん化度は、JIS-K6726に記載の方法に準じて測定した値をいう。

[0063] <PVAの製造方法>

当該PVAの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ビニルエステル系単量体と、上記式(1)で表される単位を与える単量体とを共重合させ、得られる共重合体(ビニルエステル系重合体)をけん化することにより得ることができる。

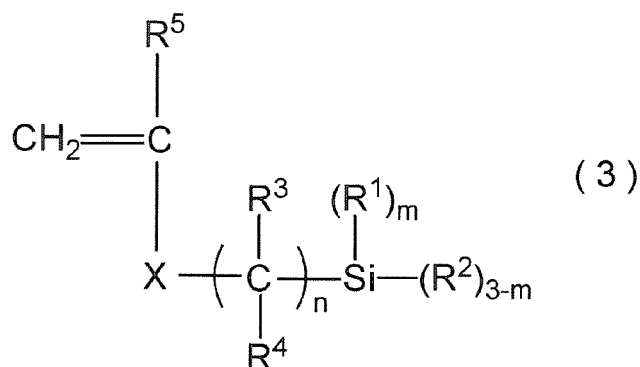
[0064] 上記ビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等を挙げることができ、これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。

[0065] また、上記式(1)で表される単位を与える単量体とビニルエステル系単量体との共重合に際して、得られるPVAの粘度平均重合度(P)を調節すること等を目的として、本発明の主旨を損なわない範囲で連鎖移動剤の存在下で重合を行っても差し支えない。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等のアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエタンチオール、n-ドデカンチオール、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸等のメルカプタン類；テトラクロロメタン、ブロモトリクロロメタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン類等が挙げられる。

[0066] 上記式(1)で表される単位を有する単量体としては、例えば下記式(3)で表される化合物を挙げることができる。下記式(3)で表される化合物

を使用することにより、最終的に、上記式（２）で表される基を有する単量体単位を含むＰＶＡが容易に得られる。

[0067] [化3]



[0068] 上記式（３）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 X 、 m 及び n の定義は、上記式（１）と同様である。また、これらの好ましい基又は数値範囲も上記式（１）と同様である。

[0069] 上記式（３）で表される化合物としては、３－（メタ）アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、４－（メタ）アクリルアミドブチルトリメトキシシラン、８－（メタ）アクリルアミドオクチルトリメトキシシラン、６－（メタ）アクリルアミドヘキシルトリメトキシシラン、１２－（メタ）アクリルアミドドデシルトリメトキシシラン、１８－（メタ）アクリルアミドオクタデシ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ブトキシシラン、３－（メタ）アクリルアミドプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルメトキシシラン、３－（メタ）アクリルアミド－３－メチルブチルトリメトキシシラン、４－（メタ）アクリルアミド－４－メチルブチルトリメトキシシラン、４－（メタ）アクリルアミド－３－メチルブチルトリメトキシシラン、５－（メタ）アクリルアミド－５－メチルヘキシルトリメトキシシラン、４－ペンテニルトリメトキシシラン、５－ヘキセニルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0070] 上記ビニルエステル系単量体と上記式（１）で表される単位を与える単量体とを共重合させる方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。特に、重合温度が３０℃より低い場合には、乳化重合法が好ましく、重合温度が３０℃以上の場合には、無溶媒で行う塊状重合法又はアルコール等の溶媒を用いて行う溶液重合法が通常採用される。

[0071] 乳化重合法の場合、溶媒としては水が挙げられ、メタノール、エタノール等の低級アルコールを併用してもよい。また、乳化剤としては公知の乳化剤を使用することができる。共重合の際の開始剤としては、鉄イオン－酸化剤－還元剤を併用したレドックス系開始剤が重合をコントロールする上で好適に用いられる。塊状重合法や溶液重合法の場合、共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においても実施可能である。溶液重合法を採用して共重合反応を行う際に、溶媒として使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールが挙げられる。この場合の共重合反応に使用される開始剤としては、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）、１，１′－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２′－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）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過酸化物系開始剤等の公知の開始剤が挙げられる。共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℃～５０℃の範囲が適当である。

[0072] この共重合反応の際には、本発明の主旨が損なわれない範囲であれば、必要に応じて、共重合可能な単量体を共重合させることができる。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 －オレフィン類；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸又はその誘導体；（メタ）アクリル酸又はその塩若しくはエステル類；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等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類；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類；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類；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 -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等のカチオン基を有する単量体等が挙げられる。これらの単量体の使用量は、その使用される目的や用途等によっても異なるが、通常、共重合に用いられる全ての単量体を基準にした割合で20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

[0073] 上記共重合により得られたビニルエステル系重合体は、次いで、公知の方法に従って溶媒中でけん化され、PVAへと導かれる。

[0074] けん化反応の触媒としては、通常、アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物、及

びナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。上記アルカリ性物質の使用量は、ビニルエステル系重合体中のビニルエステル系単量体単位を基準にしたモル比で、0.004～0.5の範囲内であることが好ましく、0.005～0.05の範囲内であることがより好ましい。また、この触媒は、けん化反応の初期に一括して添加してもよいし、けん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加してもよい。

[0075] けん化反応に用いることができる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましい。また、メタノールの使用にあたり、メタノール中の含水率が好ましくは0.001～1質量%、より好ましくは0.003～0.9質量%、特に好ましくは0.005～0.8質量%に調整されているのがよい。

[0076] けん化反応は、好ましくは5～80℃、より好ましくは20～70℃の温度で行われる。けん化反応に必要とされる時間としては、好ましくは5分間～10時間、より好ましくは10分間～5時間である。けん化反応は、バッチ法及び連続法のいずれの方式においても実施可能である。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存するけん化触媒を中和してもよく、使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、及び酢酸メチル等のエステル化合物などを挙げるができる。

[0077] けん化反応により得られたPVAは、必要に応じて、洗浄することができる。この洗浄の際に用いられる洗浄液としては、メタノール等の低級アルコール、酢酸メチル等の低級脂肪酸エステル、及びそれらの混合物等を挙げることができる。これらの洗浄液には、少量の水やアルカリ又は酸等が添加されていてもよい。

[0078] (用途等)

当該PVAは、粉末の状態で保存及び輸送することが可能である。また、当該PVAの使用に際しては、粉末の状態のままで、あるいは水等の液体に

溶解又は分散させた状態で使用することができる。当該PVAを水溶液として用いる場合には、当該PVAを水に分散させた後、攪拌しながら加温することにより均一な水溶液とすることができる。なお、当該PVAによれば、水に対して水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を特に添加しなくとも均一な水溶液を得ることができる。

[0079] 当該PVAは、（１）この水溶液を調製する際に、水酸化ナトリウム等のアルカリや酸を添加しなくても水への溶解が可能である、（２）水溶液の状態において優れた粘度安定性を有する、（３）無機物と混合して皮膜を形成させた場合に、無機物とのバインダー力に優れる、（４）形成された皮膜が耐水性に優れているなどの特徴を備えている。従って、当該PVAは、例えば、紙用コーティング剤として用いることができる。この他にも、当該PVAは、水酸基、ビニルエステル基、シリル基等の官能基の機能を活かした種々の用途において用いることができる。その用途としては、例えば、紙の内添サイズ剤、繊維加工剤、染料、グラスファイバーのコーティング剤、金属やガラスの表面コート剤、防曇剤等の被覆剤、木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、不織布バインダー、繊維状バインダー、石膏ボード及び繊維板等の建材用バインダー、各種エマルジョン系接着剤の増粘剤、尿素樹脂系接着剤の添加剤、セメント及びモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤等の各種接着剤、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等の各種エチレン系不飽和単量体の乳化重合用分散剤、塗料、接着剤等の顔料分散用安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、（メタ）アクリル酸エステル、酢酸ビニル等の各種エチレン性不飽和単量体の懸濁重合用分散安定剤、繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、水溶性繊維、暫定皮膜等の成形物、疎水性樹脂への親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他の成形物用添加剤等の合成樹脂用配合剤、土質改良剤、土質安定剤等を挙げることができる。

[0080] また、当該PVAをアセトアルデヒドやブチルアルデヒド等のアルデヒド化合物を用いてアセタール化して得られるビニルアセタール系重合体は、安

全ガラス用中間膜、セラミックスバインダー、インク分散剤、感光性材料等の用途に有用である。

[0081] <水溶液>

本発明の水溶液は、当該PVAを4質量%以上20質量%以下含有し、pHが4以上8以下である。当該水溶液の調製方法は、当該PVAの用途として上述したとおりである。

[0082] 当該水溶液は、当該PVA及び水以外に他の成分を含んでいてもよい。この他の成分としては、例えば、エタノール等のアルコール、ジエチルエーテルなどの他の溶媒、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリや塩酸等の酸、シリカ、二酸化チタン、クレー、炭酸カルシウム等の無機粒子等を挙げることができる。

[0083] 当該水溶液は、変性PVAの濃度が高く、耐水性やバインダー性能の優れた皮膜を得ることができる。また、当該水溶液は、粘度安定性にも優れる。さらに、当該水溶液は、pHが上記範囲であるため、取扱性にも優れる。従って、当該水溶液は、当該PVAの用途として上述した各用途等に好適に用いることができる。

[0084] <コーティング剤>

本発明のコーティング剤は、上記PVAを含有する。

[0085] 上記式(1)中、これらの好ましい構造、数値範囲及び上記PVAの製造方法は上記と同様である。

[0086] 上記単量体単位が上記構造を有することで、水溶性及び粘度安定性、得られる皮膜の耐水性及びバインダー性能等の諸性能をより高めることができる。

[0087] 上記単量体単位としては、上記式(2)で表されるものがさらに好ましい。

[0088] 上記単量体単位が、上記式(2)で表される場合、当該コーティング剤の諸機能をより効果的に発現させることができる。この理由も定かではないが、水溶液中において $S_i - R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させる

という上述した機能がより効果的に発揮されるためと推測される。

[0089] 上記PVAは、上記式(Ⅰ)を満たし、(Ⅰ')を満たすことが好ましく、(Ⅰ'')を満たすことがより好ましい。

[0090] 粘度平均重合度(P)と上記単量体単位の含有率(S)との積($P \times S$)は、分子100個あたりの上記単量体単位の数(平均値)に相当する。この積($P \times S$)が上記下限未満の場合は、当該コーティング剤から得られる皮膜の耐水性やバインダー性能等のシリル基に由来する諸特性を十分に発揮することができない。逆に、この積($P \times S$)が上記上限を超えると、水溶性や粘度安定性が低下する。

[0091] 上記PVAは、上記式(ⅠⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)をさらに満たすことが好ましい。

[0092] このように粘度平均重合度(P)及び上記単量体単位の含有率(S)を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性、並びに得られる皮膜の耐水性、バインダー性能、表面強度及び目止め性等を高めることができる。

[0093] さらに、上記粘度平均重合度(P)において、上記式(ⅠⅠ')を満たすことがより好ましく、上記式(ⅠⅠ'')を満たすことがさらに好ましい。

[0094] 粘度平均重合度(P)が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性やバインダー性能等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度(P)が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。

[0095] また、上記単量体単位の含有率においては、上記式(ⅠⅠⅠ')を満たすことがより好ましく、上記式(ⅠⅠⅠ'')を満たすことがさらに好ましい。

[0096] 上記単量体単位の含有率(S)が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性やバインダー性能等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度(P)が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。

[0097] 上記PVAのけん化度としては、特に制限はないが、80モル%以上が好

ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、97モル%以上が特に好ましい。上記PVAのけん化度が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性等が低下する場合がある。なお、上記PVAのけん化度の上限としては、特に制限はないが、生産性等を考慮すると、例えば99.9モル%である。ここで、PVAのけん化度は、JIS-K6726に記載の方法に準じて測定した値をいう。

[0098] 当該コーティング剤における上記PVAの含有割合としては、特に限定されないが、4質量%以上20質量%以下が好ましい。当該コーティング剤によれば、このように比較的高濃度とすることができ、得られる皮膜の強度や耐水性等を効果的に高めることができる。

[0099] 当該コーティング剤は、通常、上記PVAの水溶液である。但し、他の溶媒を用いた溶液であってもよい。当該コーティング剤は、その他、

エタノール等のアルコール、ジエチルエーテル等のエーテルなどの他の溶媒；

水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ；

塩酸、酢酸等の酸；

アルブミン、ゼラチン、カゼイン、澱粉、カチオン化澱粉、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、並びにメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及び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等の水溶性樹脂；

SBR、NBR、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の酢酸ビニル系樹脂、（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の水分散性樹脂；

カオリン、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレイ、酸化チタン、ケイソウ土、沈降シリカ、ゲル状シリカ、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機粒子；

グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド化合物、炭酸ジルコ

ニウムアンモニウム等のジルコニウム化合物、乳酸チタン等のチタン系化合物、ポリアミドアミンエピクロルヒドリン等のエポキシ化合物、ポリオキサゾリン等の架橋剤；

等を含んでもよい。

[0100] 当該コーティング剤のpHとしては、特に限定されないが、4以上8以下とすることが好ましい。当該コーティング剤は、用いる上記PVAが水への溶解性に優れるため、水に対して水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を特に添加しなくとも均一な水溶液を得ることができ、取扱性に優れる。また、当該コーティング剤によれば、中性領域においても、十分な粘度安定性を発揮することができる。

[0101] 当該コーティング剤は、具体的には、繊維加工剤、グラスファイバーのコーティング剤、金属やガラスの表面コーティング剤、防曇剤等の被覆剤、疎水性樹脂への親水性付与剤、クリアーコーティング剤、顔料等を含有する白色又は有色コーティング剤、その他、インクジェット記録材におけるインク受理層を形成するためのコーティング剤、感熱記録材におけるオーバーコート層や感熱発熱層等を形成するためのコーティング剤、剥離紙原紙における塗工層を形成するためのコーティング剤などとして用いることができる。

[0102] <塗工物及びその製造方法>

本発明の塗工物は、当該コーティング剤を基材表面に塗工してなる塗工物である。当該塗工物は、優れた耐水性、無機物に対するバインダー力、表面強度及び目止め性を示す皮膜を有する。また、本発明の塗工物の製造方法は、当該コーティング剤を基材表面に塗工する工程を有する。当該製造方法によって上記塗工物を容易に得ることができる。コーティング剤を基材に塗工した後には、通常、乾燥が施される。

[0103] 上記基材としては、特に限定されないが、紙（合成紙を含む）、布、木板、金属板、フィルム等を挙げることができる。これらの中でも、当該コーティング剤を基紙内部にまで浸透させ、耐水性等を好適に高めることができる観点などから、紙が好ましい。

[0104] 上記塗工の方法としては、特に限定されず、サイズプレス、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、キャストコーター等の公知の方法を採用することができる。

[0105] 当該塗工物は、通常、基材と、この基材の少なくとも一方の表面に当該コーティング剤を塗工してなる塗工層（皮膜）を有するが、上記基材と上記塗工層との間や、上記塗工層の表面にさらに他の層が形成されていてもよい。但し、当該塗工物の優れた耐水性等を好適に発揮させるためには、上記塗工層が最表面に形成されていることが好ましい。

[0106] 当該塗工物としては、具体的には、アート紙、コート紙、キャスト紙等のいわゆる塗工紙、感熱記録材、インクジェット記録材、剥離紙原紙等として用いることができる。

[0107] <インクジェット記録材>

本発明のインクジェット記録材は、上記PVAを含有する。当該インクジェット記録材は、基材とこの基材の表面に形成されるインク受理層とを備え上記インク受理層が上記PVAを含むインクジェット記録材用コーティング剤の塗工により形成されているとよい。

[0108] （基材）

当該インクジェット記録材の基材としては、従来公知の透明性及び不透明性の支持基体がいずれも使用できる。上記透明性支持基体としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリイミド、セロハン、セルロイドなどのフィルム、シート、透明性の高い紙等が挙げられる。上記不透明性支持基体としては、通常の紙、顔料コート紙、布、木材、金属板、合成紙、不透明化処理した合成樹脂系フィルム、シートなどが挙げられる。これらの中でも、インクジェット記録材用コーティング剤を基紙内部にまで浸透させ、耐水性等を好適に高めることができる観点などから、紙が好ましい。

[0109] （インクジェット記録材用コーティング剤）

上記インクジェット記録材用コーティング剤は、通常、上記PVAの水溶

液であり、後述する他の成分を含んでいてもよい。

[0110] 上記式（１）中、これらの好ましい構造、数値範囲及び上記ＰＶＡの製造方法は上記と同様である。

[0111] 上記単量体単位が上記構造を有することで、水溶性及び粘度安定性、得られるインク受理層の耐水性及びバインダー性能等の諸性能をより高めることができる。

[0112] 上記単量体単位としては、上記式（２）で表されるものがさらに好ましい。

[0113] 上記単量体単位が、上記式（２）で表される場合、当該インクジェット記録材の諸機能をより効果的に発現させることができる。この理由も定かではないが、当該ＰＶＡを含むインクジェット記録材用コーティング剤（水溶液）中において $S \propto R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させるという上述した機能がより効果的に発揮されるためと推測される。

[0114] 上記ＰＶＡは、上記式（１）を満たし、（１'）を満たすことが好ましく、（１''）を満たすことがより好ましい。

[0115] 粘度平均重合度（ P ）と上記単量体単位の含有率（ S ）との積（ $P \times S$ ）は、分子１００個あたりの上記単量体単位の数（平均値）に相当する。この積（ $P \times S$ ）が上記下限未満の場合は、当該インクジェット記録材の皮膜強度や耐水性等のシリル基に由来する諸特性を十分に発揮することができない。逆に、この積（ $P \times S$ ）が上記上限を超えると、ＰＶＡの水溶性や水溶液の粘度安定性が低下し、得られるインクジェット記録材において印刷斑が生じやすくなる。

[0116] 上記ＰＶＡは、上記式（１１）及び（１１１）をさらに満たすことが好ましい。

[0117] このように粘度平均重合度（ P ）及び上記単量体単位の含有率（ S ）を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性等を高め、得られるインクジェット記録材の皮膜強度、耐水性等を高め、印刷斑の発生をより低減することができる。

- [0118] さらに、上記粘度平均重合度（P）において、上記式（I I'）を満たすことがより好ましく、上記式（I I' '）を満たすことがさらに好ましい。
- [0119] 粘度平均重合度（P）が上記下限未満の場合は、得られるインクジェット記録材の皮膜強度や耐水性等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（P）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。
- [0120] また、上記単量体単位の含有率においては、上記式（I I I'）を満たすことがより好ましく、上記式（I I I' '）を満たすことがさらに好ましい。
- [0121] 上記単量体単位の含有率（S）が上記下限未満の場合は、得られるインクジェット記録材の皮膜強度や耐水性等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（P）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。
- [0122] 上記PVAのけん化度としては、特に制限はないが、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、97モル%以上が特に好ましい。上記PVAのけん化度が上記下限未満の場合は、得られるインクジェット記録材の皮膜強度や耐水性等が低下する場合がある。なお、上記PVAのけん化度の上限としては、特に制限はないが、生産性等を考慮すると、例えば99.9モル%である。ここで、PVAのけん化度は、JIS-K6726に記載の方法に準じて測定した値をいう。
- [0123] 上記インクジェット記録材用コーティング剤における上記PVAの含有割合としては、特に限定されないが、4質量%以上20質量%以下が好ましい。上記インクジェット記録材用コーティング剤によれば、このように比較的高濃度とすることができ、得られるインクジェット記録材の皮膜強度や耐水性等を効果的に高めることができる。
- [0124] 上記インクジェット記録材用コーティング剤には、上記PVA及び溶媒としての水の他に、水溶性樹脂、水分散性樹脂、充填材、インクの定着剤等の

他の成分が含まれていてもよい。

[0125] 上記溶媒としては、水溶性の有機溶媒、酸、塩基及び塩類などが溶解され

た水溶液を使用することもできる。

[0126] 上記水溶性樹脂としては、例えば、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、澱

粉、カチオン化澱粉、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、並びにメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びカルボキ

シメチルセルロース(CMC)などのセルロース誘導体等を挙げることがで

きる。

[0127] 上記水分散性樹脂としては、例えば、SBR、NBR、エチレン-酢酸ビ

ニル共重合体等の酢酸ビニル系樹脂、(メタ) アクリル酸エステル系樹脂、

塩化ビニル系樹脂等を挙げることができる。

[0128] 上記充填材としては、例えば、沈降シリカ、ゲル状シリカ、気相法シリカ

、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、水酸化アルミニウム、擬ペー

イト、クレー、タルク、ケイソウ土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミ

ナ、酸化亜鉛、サチンホライト、有機顔料等を挙げることができる。ここで

、上記PVAと充填材との比率については、特に制限はないが、通常、PVA

／充填材の質量比が3／100以上100／100以下の範囲内であるこ

とが好ましく、5／100以上80／100以下の範囲内であることがより

好ましく、6／100以上30／100以下の範囲内であることがさらに好

ましく、7／100以上20／100以下の範囲内であることが特に好まし

い。当該インクジェット記録材によれば、このように充填材に対してPVA

の使用量を少なくしても、皮膜強度及び耐水性が良好であり、印刷斑の発生

も抑制することができる。なお、PVA／充填材の質量比が大きすぎても、

また小さすぎても印刷斑が発生しやすくなる。また、PVA／充填材の質量

比が小さくなると、皮膜強度が低下する場合がある。

[0129] 上記定着剤としては、例えば、カチオン性樹脂を挙げることができる。上

記カチオン性樹脂は、水に溶解したとき離解してカチオン性を呈する 1 級～3 級アミン又は 4 級アンモニウム塩を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーであり、好ましくはオリゴマー又はポリマーである。具体的には、例えば、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、アクリルアミド・ジアリルアミン共重合物、ポリビニルアミン共重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、ポリエチレンイミン等を挙げることができる。

[0130] 上記インクジェット記録材用コーティング剤の pH としては、特に限定されないが、4 以上 8 以下とすることが好ましい。上記インクジェット記録材用コーティング剤は、用いる上記 PVA が水への溶解性に優れるため、水に対して水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を特に添加しなくとも均一な水溶液を得ることができ、取扱性に優れる。また、上記インクジェット記録材用コーティング剤によれば、中性領域においても、十分な粘度安定性を発揮することができる。従って、当該インクジェット記録材の印刷斑の低減を図ることができる。

[0131] 当該インクジェット記録材を製造する方法としては、上記 PVA 及び必要に応じて充填材、インクの定着剤などを、水性媒体に溶解又は分散させて、上記 PVA を含むインクジェット記録材用コーティング剤を調製し、得られたインクジェット記録材用コーティング剤を基材に塗工する方法を挙げることができる。上記塗工は、サイズプレス、エアーナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、キャストコーターなどを用いて行うことができる。上記インクジェット記録材用コーティング剤の塗工量としては、特に限定されないが、固形分換算で、 3 g/m^2 以上 30 g/m^2 以下が好ましく、 5 g/m^2 以上 20 g/m^2 以下がより好ましい。このように上記インクジェット記録材用コーティング剤を基材に塗工して、PVA を基材中に含浸させるか、または基材の片面若しくは両面上に上記 PVA を含む塗工層を形成させることにより、耐水性及び皮膜強度などに優れたインクジェット記録材が得られる。インクジェット記録材用コーティング剤を基材に塗工した後は、通常、乾燥が施される。

[0132] なお、当該インクジェット記録材においては、基材とインク受理層との他に、例えば基材とインク受理層との間に他の層等を有していてもよい。また、当該インクジェット記録材は、PVAを基材中に含んでいてもよい。このような場合であっても、当該インクジェット記録材は、高い皮膜強度や耐水性等を発揮することができる。

[0133] ＜印刷物の製造方法＞

上記のインクジェット記録材にインクジェット印刷することにより、印刷斑の発生が低減され、耐水性にも優れた印刷物が得られる。インクジェット印刷に使用されるインクとしては、例えば、水と少量の有機溶剤からなる水性インクジェットインクなどが挙げられる。

[0134] ＜感熱記録材＞

本発明の感熱記録材は、上記PVAを含有する。当該感熱記録材は、例えば、基材、感熱発色層及びオーバーコート層がこの順に積層された層構造を有し、上記感熱発色層及びオーバーコート層の少なくともいずれかが、上記PVAを含む感熱記録材用コーティング剤の塗工による塗工層として形成されている。ここで、上記オーバーコート層が上記PVAを含む感熱記録材用コーティング剤の塗工により形成されていることが好ましい。このようにすることで、当該感熱記録材の上記層を上記PVA等から形成することができる、より効果的に耐水性や耐可塑性を高めることができる。

[0135] （基材）

当該感熱記録材の基材としては、従来公知の透明性及び不透明性の支持基体がいずれも使用できる。上記透明性支持基体としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリイミド、セロハン、セルロイドなどのフィルム、シート、透明性の高い紙等が挙げられる。上記不透明性支持基体としては、通常の紙、顔料コート紙、布、木材、金属板、合成紙、不透明化处理した合成樹脂系フィルム、シートなどが挙げられる。これらの中でも、感熱記録材用コーティング剤を基紙内部にまで浸透させ、耐水性等を好適に高めること

ができる観点などから、紙が好ましい。

[0136] (感熱記録材用コーティング剤)

上記感熱記録材用コーティング剤は、通常、上記PVAの水溶液であり、他の成分を含んでいてもよい。上記他の成分としては、オーバーコート層を形成する場合は、架橋剤、水溶性高分子、高分子の分散体、滑剤及び充填材等、感熱発色層を形成する場合は、感熱染料、顕色剤、架橋剤、水溶性高分子、高分子の分散体、滑剤及び充填材等を挙げることができる。

[0137] 上記式(1)中、これらの好ましい構造、数値範囲及び上記PVAの製造方法は上記と同様である。

[0138] 上記単量体単位が上記構造を有することで、水溶性及び粘度安定性、得られる感熱記録材の耐水性及び耐可塑剤性等の諸性能をより高めることができる。

[0139] 上記単量体単位としては、上記式(2)で表されるものがさらに好ましい。

[0140] 上記単量体単位が、上記式(2)で表される場合、当該感熱記録材の諸機能をより効果的に発現させることができる。この理由も定かではないが、当該PVAを含む感熱記録材用コーティング剤(水溶液)中において $S-i-R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させるという上述した機能がより効果的に発揮されるためと推測される。

[0141] 上記PVAは、上記式(1)を満たし、(1')を満たすことが好ましく、(1'')を満たすことがより好ましい。

[0142] 粘度平均重合度(P)と上記単量体単位の含有率(S)との積($P \times S$)は、分子100個あたりの上記単量体単位の数(平均値)に相当する。この積($P \times S$)が上記下限未満の場合は、当該感熱記録材の皮膜強度や耐水性等のシリル基に由来する諸特性を十分に発揮することができない。逆に、この積($P \times S$)が上記上限を超えると、PVAの水溶性や水溶液の粘度安定性が低下し、得られる感熱記録材の諸性能が低下しやすくなる。

[0143] 上記PVAは、上記式(III)及び(III')をさらに満たすことが好ま

しい。

[0144] このように粘度平均重合度（P）及び上記単量体単位の含有率（S）を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性等を高め、得られる感熱記録材の耐水性や耐可塑剤性等を高めることができる。

[0145] さらに、上記粘度平均重合度（P）において、上記式（I I'）を満たすことがより好ましく、上記式（I I' '）を満たすことがさらに好ましい。

[0146] 粘度平均重合度（P）が上記下限未満の場合は、得られる感熱記録材の耐水性や耐可塑剤性等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（P）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。

[0147] また、上記単量体単位の含有率においては、上記式（I I I'）を満たすことがより好ましく、上記式（I I I' '）を満たすことがさらに好ましい。

[0148] 上記単量体単位の含有率（S）が上記下限未満の場合は、得られる感熱記録材の耐水性や耐可塑剤性等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（P）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。

[0149] 上記PVAのけん化度としては、特に制限はないが、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、97モル%以上が特に好ましい。上記PVAのけん化度が上記下限未満の場合は、得られる感熱記録材の耐水性や耐可塑剤性等が低下する場合がある。なお、上記PVAのけん化度の上限としては、特に制限はないが、生産性等を考慮すると、例えば99.9モル%である。ここで、PVAのけん化度は、JIS-K6726に記載の方法に準じて測定した値をいう。

[0150] 上記感熱記録材用コーティング剤における上記PVAの含有割合としては、特に限定されないが、4質量%以上20質量%以下が好ましい。上記感熱記録材用コーティング剤によれば、このように比較的高濃度とすることができるため、得られる感熱記録材の耐水性や耐可塑剤性等を効果的に高めるこ

とができる。

[0151] 上記架橋剤としては、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド化合物、炭酸ジルコニウムアンモニウム等のジルコニウム化合物、乳酸チタン等のチタン化合物、ポリアミドアミンエピクロルヒドリン等のエポキシ化合物、ポリオキサゾリンなどを挙げることができる。感熱発色層やオーバーコート層等を形成するための感熱記録材用コーティング剤がPVAとともに架橋剤を含むことで、得られる感熱記録材の耐水性や耐可塑剤性等をより高めることができる。

[0152] 上記水溶性高分子又は高分子の分散体としては、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸のアルカリ塩（ナトリウム塩等）、ポリビニルピロリドン、（メタ）アクリルアミド（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリルアミド（メタ）アクリル酸エステル（メタ）アクリル酸三元共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩（ナトリウム塩等）、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩（ナトリウム塩等）、ポリアクリルアミド、アルギン酸ナトリウムソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子；ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のエマルジョン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンーアクリル酸共重合体等のラテックス等を挙げることができる。

[0153] 上記充填材としては、例えば、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレー、酸化チタン、ケイソウ土、沈降シリカ、ゲル状シリカ、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸マグネシウム、ポリスチレン微粒子、ポリ酢酸ビニル系微粒子、尿素ーホルマリン樹脂微粒子等を挙げることができる。

[0154] また、上記滑剤としては、例えば、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、ステ

アリン酸亜鉛などの高級脂肪酸金属塩、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等を挙げることができる。

[0155] 上記感熱染料としては、特に限定されないが、例えば、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタル・バイオレット・ラクトン)、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス-(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド等のトリアリールメタン系化合物；4, 4'-ビスジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオラミン等のジフェニルメタン系化合物；ローダミンB-アニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチルトリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-シクロヘキシル-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(β -エトキシエチル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(γ -クロロプロピル)アミノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のキサンテン系化合物；ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系化合物；3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシーベンゾ)-スピロピラン等のスピロ系化合物などを挙げることができる。これらの感熱染料は、感熱記録材の用途等により適宜選択され、単独で又は2種以上の混合物として使用される。

- [0156] 上記顕色剤としては、特に限定されないが、フェノール誘導体及び芳香族カルボン酸誘導体が好ましく、特にビスフェノール類が好ましい。フェノール誘導体の具体例としては、*p*-オクチルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、1, 1-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、ジヒドロキシジフェニルエーテル等を挙げることができる。芳香族カルボン酸誘導体の具体例としては、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸エチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ブチル、3, 5-ジ-*tert*-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、及び上記カルボン酸の多価金属塩等を挙げることができる。
- [0157] 上記感熱記録材用コーティング剤の固形分濃度としては、特に限定されないが、塗工性等の点から、5質量%以上20質量%以下が好ましい。
- [0158] 上記感熱記録材用コーティング剤のpHとしては、特に限定されないが、4以上8以下とすることが好ましい。上記感熱記録材用コーティング剤は、用いる上記PVAが水への溶解性に優れるため、水に対して水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を特に添加しなくとも均一な水溶液を得ることができ、取扱性に優れる。また、上記感熱記録材用コーティング剤によれば、中性領域においても、十分な粘度安定性を発揮することができる。従って、当該感熱記録材の諸性能を効果的に発揮することができる。
- [0159] 上記感熱記録材用コーティング剤を基材に塗工して感熱記録材を製造する方法としては、特に限定されず、公知の方法で行うことができる。具体的には、上記感熱記録材用コーティング剤の塗工により感熱発色層を形成する場合には、当該感熱記録材用コーティング剤を基材の表面に塗工する方法などが挙げられ、上記感熱記録材用コーティング剤の塗工によりオーバーコート

層を形成する場合には、当該感熱記録材用コーティング剤を基材の表面に形成された感熱発色層の表面に塗工する方法などが挙げられる。塗工方法としては、エアースプレー法、フレート法、グラビア法、ロールコート法、スプレー法、ディップ法、バー法、エクストルージョン法などの方法が利用可能である。

[0160] 上記感熱記録材用コーティング剤の塗工量としては、例えばオーバーコート層を形成する場合、感熱記録装置のサーマルヘッドから感熱記録材の感熱発色層への熱伝導が阻害されない程度で適宜選択されるが、通常、固形分換算で $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ である。また、例えば感熱発色層を形成する場合、通常、固形分換算で $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $4 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。

[0161] なお、当該感熱記録材においては、上記基材、感熱発色層及びオーバーコート層との他に、他の層を有していてもよい。上記他の層としては、基材と感熱発色層との間に配置されるフンダーコート層などを挙げることができる。また、当該感熱記録材は、上記 PVA を基材中に含んでもよい。このような場合であっても、当該感熱記録材は、高い耐水性や耐可塑性を発揮することができる。

[0162] <印刷物の製造方法>

上記の感熱記録材に印字することにより、耐水性、耐可塑性に優れた印刷物が得られる。印字に使用される印刷装置に特に制限はなく、サーマルヘッドを備えた従来公知の感熱記録装置を用いることができる。

[0163] <剥離紙原紙>

本発明の剥離紙原紙は、上記 PVA を含有する。当該剥離紙原紙は、例えば、紙基材と、この紙基材の表面に形成される塗工層とを有し、上記塗工層が、上記 PVA を含む剥離紙原紙用コーティング剤の塗工により形成されている。このようにすることで、当該剥離紙原紙の上記塗工層を上記 PVA 等から形成することができ、より効果的に目止め性や耐水性を高めることができる。

[0164] (紙基材)

当該剥離紙原紙の紙基材は、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G P、R G P、T M P等の機械パルプ等を抄紙して得られる公知の紙又は合成紙を用いることができる。上記紙基材としては、上質紙、中質紙、アルカリ性紙、グラシン紙、セミグラシン紙等も含み、セミグラシン紙が好ましい。

[0165] 上記紙基材の坪量としては、特に限定されないが、得られる剥離紙原紙の目止め性や取扱性等を考慮すると、 10 g/m^2 以上 120 g/m^2 以下が好ましく 40 g/m^2 以上 100 g/m^2 以下がより好ましい。

[0166] (剥離紙原紙用コーティング剤)

上記剥離紙原紙用コーティング剤は、通常、上記P V Aの水溶液である。上記剥離紙原紙用コーティング剤には、本発明の効果が大きく阻害されない範囲で、他の成分を含んでいてもよい。また、水以外の溶媒（例えば、アルコールやエーテル等）を用いてもよい。

[0167] 上記式（1）中、これらの好ましい構造、数値範囲及び上記P V Aの製造方法は上記と同様である。

[0168] 上記単量体単位が上記構造を有することで、水溶性及び粘度安定性、得られる剥離紙原紙の目止め性や耐水性等の諸性能をより高めることができ、また、上記P V Aの製造を容易に行うことができる。

[0169] 上記単量体単位としては、上記式（2）で表されるものがさらに好ましい。

[0170] 上記単量体単位が、上記式（2）で表される場合、当該感熱記録材の諸機能をより効果的に発現させることができる。この理由も定かではないが、当該P V Aを含む剥離紙原紙用コーティング剤（水溶液）中において $S i - R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させるという上述した機能がより効果的に発揮されるためと推測される。

[0171] 上記P V Aは、上記式（1）を満たし、（1'）を満たすことが好ましく、（1''）を満たすことがより好ましい。

- [0172] 粘度平均重合度（ P ）と上記単量体単位の含有率（ S ）との積（ $P \times S$ ）は、分子100個あたりの上記単量体単位の数（平均値）に相当する。この積（ $P \times S$ ）が上記下限未満の場合は、当該剥離紙原紙の目止め性や耐水性等のシリル基に由来する諸特性を十分に発揮することができない。逆に、この積（ $P \times S$ ）が上記上限を超えると、PVAの水溶性や水溶液の粘度安定性が低下することで、得られる剥離紙原紙の諸性能が低下しやすくなる。
- [0173] 上記PVAは、上記式（I I）及び（I I I）をさらに満たすことが好ましい。
- [0174] このように粘度平均重合度（ P ）及び上記単量体単位の含有率（ S ）を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性等を高め、得られる剥離紙原紙の目止め性や耐水性等を高めることができる。
- [0175] さらに、上記粘度平均重合度（ P ）において、上記式（I I'）を満たすことがより好ましく、上記式（I I' '）を満たすことがさらに好ましい。
- [0176] 粘度平均重合度（ P ）が上記下限未満の場合は、得られる剥離紙原紙の目止め性や耐水性等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（ P ）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。
- [0177] また、上記単量体単位の含有率においては、上記式（I I I'）を満たすことがより好ましく、上記式（I I I' '）を満たすことがさらに好ましい。
- [0178] 上記単量体単位の含有率（ S ）が上記下限未満の場合は、得られる剥離紙原紙の目止め性や耐水性等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（ P ）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。
- [0179] 上記PVAのけん化度としては、特に制限はないが、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、97モル%以上が特に好ましい。上記PVAのけん化度が上記下限未満の場合は、得られる剥離紙原紙の目止め性や耐水性等が低下する場合がある。

なお、上記PVAのけん化度の上限としては、特に制限はないが、生産性等を考慮すると、例えば99.9モル%である。ここで、PVAのけん化度は、JIS-K6726に記載の方法に準じて測定した値をいう。

[0180] 上記剥離紙原紙用コーティング剤における上記PVAの含有割合としては、特に限定されないが、4質量%以上20質量%以下が好ましい。上記剥離紙原紙用コーティング剤によれば、このように比較的高濃度とすることができるため、得られる剥離紙原紙の目止め性や耐水性等を効果的に高めることができる。

[0181] 上記剥離紙原紙用コーティング剤に含まれる上記PVA以外の成分としては、各種高分子（水溶性高分子、高分子分散体等）、充填剤、耐水化剤、界面活性剤（ノニオン性、アニオン性等）、滑剤、消泡剤、分散剤、湿潤剤、pH調節剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

[0182] 上記水溶性高分子及び高分子分散体としては、例えば、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸のアルカリ塩（ナトリウム塩等）、ポリビニルピロリドン、（メタ）アクリルアミドー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリルアミドー（メタ）アクリル酸エステル（メタ）アクリル酸三元共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩（ナトリウム塩等）、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩（ナトリウム塩等）、ジイソブチレンー無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩（ナトリウム塩等）、ポリアクリルアミド、アルギン酸ナトリウム、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子；ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のエマルジョン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンーアクリル酸共重合体等のラテックス等を挙げることができる。

[0183] 上記充填剤としては、例えば、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、焼成

クレー、酸化チタン、ケイソウ土、シリカ、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸マグネシウム、ポリスチレン微粒子、ポリ酢酸ビニル系微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、小麦粉等を挙げることができる。

[0184] 上記耐水化剤としては、例えば、グリオキザール、尿素樹脂、メラミン樹脂、多価金属塩、水溶性ポリアミド樹脂等を挙げることができる。

[0185] 上記剥離紙原紙用コーティング剤の固形分濃度としては、特に限定されないが、塗工性等の点から、1質量%以上20質量%以下が好ましい。

[0186] 上記剥離紙原紙用コーティング剤のpHとしては、特に限定されないが、4以上8以下とすることが好ましい。上記剥離紙原紙用コーティング剤は、用いる上記PVAが水への溶解性に優れるため、水に対して水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を特に添加しなくとも均一な水溶液を得ることができ、取扱性に優れる。また、上記剥離紙原紙用コーティング剤によれば、中性領域においても、十分な粘度安定性を発揮することができる。従って、当該剥離紙原紙の諸性能を効果的に発揮することができる。

[0187] 上記剥離紙原紙用コーティング剤を紙基材に塗工して剥離紙原紙を製造する方法としては、特に限定されず、公知の方法で行うことができる。具体的な塗工方法としては、エアーナイフ法、プレート法、グラビア法、ロールコーター法、スプレー法、ディップ法、バー法、エクストルージョン法などの方法が利用可能である。

[0188] 上記剥離紙原紙用コーティング剤の塗工量としては、特に限定されないが、固形分換算で（両面に塗工する場合は片面あたり） 0.1 g/m^2 以上 3 g/m^2 以下が好ましく、 0.2 g/m^2 以上 2 g/m^2 以下がさらに好ましい。塗工量が上記下限未満の場合は、十分な目止め性や耐水性を発揮できない場合がある。逆に、塗工量が上記上限を超えると、塗工性が低下したり、不経済となる場合がある。

[0189] 通常、上記剥離紙原紙用コーティング剤の塗工後は、乾燥処理が行われる。上記乾燥は、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。また、乾燥した剥離紙原紙は、調湿及びカレンダー処理、特にスーパーカレンダー処理することにより、目止め性等を更に向上させることができる。調湿条件としては、紙中水分率を10～30質量%とすることが好ましい。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。

[0190] 当該剥離紙原紙の透気抵抗度（以下、「透気度」と略記することがある。）としては、10,000秒以上が好ましく、30,000秒以上がより好ましく、50,000秒以上がさらに好ましく、100,000秒以上が特に好ましい。透気度が10,000秒未満の場合には、剥離紙原紙への上塗り塗工剤（上記ワニス等）に対する目止め性が十分でない。上記透気度は、JIS-P8117に準じ、王研式滑度透気度試験器を用いて測定した値である。

[0191] なお、当該剥離紙原紙においては、上記紙基材と塗工層との他に、例えば紙基材と塗工層との間に他の層等を有していてもよい。また、当該剥離紙原紙は、上記PVAを紙基材中に含んでいてもよい。このような場合であっても、当該剥離紙原紙は、高い目止め性や耐水性を発揮することができる。

[0192] <剥離紙>

本発明の剥離紙は上記剥離紙原紙と、この剥離紙原紙の表面に形成される剥離層とを有する。通常、当該剥離紙における上記剥離紙原紙は、上述のように紙基材とこの紙基材の表面に形成される塗工層とを有する。当該剥離紙の剥離層は、上記剥離紙原紙における塗工層の表面に形成される。このような剥離紙は、上記剥離紙原紙に、上記上塗り塗工剤として、剥離層を形成するための剥離剤を塗工することにより得ることができる。当該剥離剤としては、溶媒系のシリコン、非溶媒系（エマルジョン系、オリゴマー系）のシリコンを挙げることができる。剥離剤が含む溶媒としては、トルエン等の有機溶媒が挙げられる。

[0193] <積層体>

また、本発明の積層体は上記剥離紙原紙、この剥離紙原紙の表面に形成さ

れる剥離層、及びこの剥離層表面に形成される粘着層を少なくとも有する。当該積層体において、粘着層の、剥離層が接触する側とは反対の側の面には、紙層、プラスチック層等の基材層がさらに配置されるのが好ましい。このような積層体は、剥離層と粘着層との間での剥離性に優れる。このような積層体は剥離紙における剥離層に、上記上塗り塗工剤として、粘着層を形成するための粘着剤を塗工することにより得ることができる。当該粘着剤としては、溶媒系の粘着剤やエマルジョン系の粘着剤を挙げることができる。

実施例

[0194] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例、比較例及び合成例において、特に断りがない場合、部及び％はそれぞれ質量部及び質量％を示す。

[0195] なお、実施例及び比較例で用いたシリル基を有する単量体（モノマーA）は、以下のとおりである。

MAmPTMS : 3-メタクリルアミドプロピルトリメトキシシラン

MAmPTES : 3-メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン

MAmBTMS : 4-メタクリルアミドブチルトリメトキシシラン

MAmOTMS : 8-メタクリルアミドオクチルトリメトキシシラン

MAmDDTMS : 12-メタクリルアミドドデシルトリメトキシシラン

MAmODTMS : 18-メタクリルアミドオクタデシルトリメトキシシラン

ラン

AMBTMS : 3-アクリルアミド-3-メチルブチルトリメトキシシラン

4-PTMS : 4-ペンテニルトリメトキシシラン

VMS : ビニルトリメトキシシラン

MAmMTMS : メタクリルアミドメチルトリメトキシシラン

AMPTMS : 2-アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシラン

[0196] <PVA>

[シリル基含有PVAの製造]

下記の方法によりPVAを製造し、そのけん化度、上記式(1)で表される基を有する単量体単位の含有率(S)(一部の例では、シリル基を有する単量体単位の含有率)、粘度平均重合度(P)を求めた。また、以下の評価方法にしたがって、皮膜の性能及び無機物とのバインダー力を評価した。

[0197] [PVAの分析方法]

PVAの分析は、特に断らない限りJIS-K6726に記載の方法に従って行った。

[0198] [実施例1-1] PVA1-1の製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、コモノマー滴下口及び開始剤の添加口を備えた6Lセパラブルフラスコに、酢酸ビニル1,500g、メタノール500g、上記式(1)で表される基を有する単量体(モノマーA)としてのMAmPTMS1.87gを仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。また、ディレー溶液としてMAmPTMSをメタノールに溶解して濃度8%としたコモノマー溶液を調製し、窒素ガスのバブリングにより窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.8gを添加し重合を開始した。ディレー溶液を滴下して重合溶液中のモノマー組成(酢酸ビニルとモノマーA(MAmPTMS)の比率)が一定となるようにしながら、60℃で2.7時間重合した後、冷却して重合を停止した。重合を停止するまで加えたコモノマー溶液(逐次添加液)の総量は99gであった。また、重合停止時の固形分濃度は29.0%であった。続いて30℃、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、上記式(1)で表される基を有するポリ酢酸ビニル(PVAc)を40%含有するメタノール溶液を得た。さらに、これにPVAc中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.04、PVAcの固形分濃度が30質量%となるように、メタノール及び水酸化ナトリウムを10質量%

含有するメタノール溶液をこの順序で攪拌下に加え、40℃でけん化反応を開始した。アルカリ溶液を添加後、約5分でゲル状物が生成した。このゲル状物を粉碎器にて粉碎し、40℃で1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得、これにメタノールを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記の洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機中65℃で2日間放置し、上記式(1)で表される基を有するPVA1-1を得た。PVA1-1の粘度平均重合度(P)は1,700、けん化度は98.6モル%であった。

[0199] 得られたPVA1-1の上記式(1)で表される基を有する単量体単位の含有率(シリル基を有する単量体単位の含有率)は、このPVAの前駆体であるPVAcのプロトンNMRから求めた。具体的には、得られたPVAcの再沈精製をn-ヘキサン/アセトンで3回以上十分に行った後、50℃の減圧下で乾燥を2日間行い、分析用のPVAcを作製した。このPVAcをCDCl₃に溶解させ、500MHzのプロトンNMR(JEOL GX-500)を用いて室温で測定した。酢酸ビニル単位の主鎖メチンに由来するピーク α (4.7~5.2ppm)とモノマーA単位のメトキシ基のメチルに由来するピーク β (3.4~3.8ppm)とから、下記式を用いて式(1)で表される基を有する単量体単位の含有率(S)を算出した。PVA1-1において、含有率(S)は0.5モル%であった。得られたPVAについて分析した結果を表1に示す。

$$\begin{aligned} & \text{式(1)で表される基を有する単量体単位の含有率(S:モル\%)} \\ & = \{ (\beta \text{のピーク面積} / 9) / (\alpha \text{のピーク面積} + (\beta \text{のピーク面積} / 9)) \} \times 100 \end{aligned}$$

[0200] [実施例1-2~1-31及び比較例1-1~1-22] PVA1-2~PVA1-53の製造

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、モノマーAの種類や添加量等の重

合条件、けん化時におけるPVAcの濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表1及び表2に示すように変更したと以外は、実施例1-1と同様にしてPVA1-2～PVA1-53を得た。得られた各PVAについて分析した結果を表1及び表2に示す。

[0201] [表1]

	PVAの種類	重合条件								けん化条件		分析結果			
		酢酸ビニル	メタノール	開始剤初期添加量	重合時間	変性種				PVAc濃度	NaOHモル比	粘度平均重合度(P)	含有率(S)	P×S	けん化度
		(g)	(g)	(g)	(h)	モノマーA	初期添加量(g)※1	逐次添加液(メタノール液)濃度(%)	逐次添加量(g)	(%)	-	-	(モル%)	-	(モル%)
実施例1-1	PVA1-1	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
実施例1-2	PVA1-2	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	0.93	5	79	30	0.04	1,700	0.25	425	98.4
実施例1-3	PVA1-3	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	15.49	50	131	30	0.04	1,700	3.5	5,950	98.6
実施例1-4	PVA1-4	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	11.5	40	122	30	0.04	1,700	3.0	5,100	98.4
実施例1-5	PVA1-5	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	5.66	25	96	30	0.04	1,700	1.5	2,550	98.7
実施例1-6	PVA1-6	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	5.66	50	24	15	0.04	4,000	1.5	6,000	98.4
実施例1-7	PVA1-7	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	1.87	50	8	15	0.04	4,000	0.5	2,000	98.3
実施例1-8	PVA1-8	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	0.37	1	80	15	0.04	4,000	0.1	400	98.7
実施例1-9	PVA1-9	1,500	167	0.8	1.8	MAmPTMS	3.75	50	25	20	0.04	3,000	1.0	3,000	98.8
実施例1-10	PVA1-10	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	1.87	50	13	20	0.04	3,000	0.5	1,500	98.7
実施例1-11	PVA1-11	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	3.75	20	70	20	0.04	2,400	1.0	2,400	98.4
実施例1-12	PVA1-12	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	2.87	58	12	20	0.04	2,400	0.5	1,200	98.3
実施例1-13	PVA1-13	1,500	320	0.8	2.5	MAmPTMS	11.5	40	102	20	0.04	2,000	2.9	5,800	98.8
実施例1-14	PVA1-14	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	23.75	30	41	30	0.04	1,000	5.8	5,800	98.5
実施例1-15	PVA1-15	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	11.5	30	203	30	0.04	1,000	3.0	3,000	98.5
実施例1-16	PVA1-16	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	7.58	25	161	30	0.04	1,000	2.0	2,000	98.6
実施例1-17	PVA1-17	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	1.87	8	124	30	0.04	1,000	0.5	500	98.4
実施例1-18	PVA1-18	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	23.75	80	201	35	0.04	500	6.0	3,000	98.8
実施例1-19	PVA1-19	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	3.75	50	51	35	0.04	500	1.0	500	98.3
実施例1-20	PVA1-20	1,500	6,000	6.0	4.4	MAmPTMS	19.58	80	177	60	0.04	200	5.0	1,000	98.5
実施例1-21	PVA1-21	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.011	1,700	0.5	850	95.2
実施例1-22	PVA1-22	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.01	1,700	0.5	850	93.5
実施例1-23	PVA1-23	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.009	1,700	0.5	850	89.2
実施例1-24	PVA1-24	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	1.87	8	124	30	0.01	1,000	0.5	500	92.3
実施例1-25	PVA1-25	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTES	2.18	10	93	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
実施例1-26	PVA1-26	1,500	500	0.8	2.7	MAmBTMS	1.97	10	84	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
実施例1-27	PVA1-27	1,500	500	0.8	2.7	MAmOTMS	2.34	10	100	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
実施例1-28	PVA1-28	1,500	500	0.8	2.7	MAmDDTMS	2.82	10	119	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
実施例1-29	PVA1-29	1,500	500	0.8	2.7	MAmODTMS	3.45	15	98	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
実施例1-30	PVA1-30	1,500	500	0.8	2.7	AMBTMS	1.97	10	83	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
実施例1-31	PVA1-31	1,500	500	0.8	2.7	4-PTMS	14.49	1	65	30	0.04	1,700	0.5	850	98.7

※1:モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

MAmPTMS:3-メタクリルアミドプロピルトリメタキシラン
MAmPTES:3-メタクリルアミドプロピルトリエタキシラン
MAmBTMS:4-メタクリルアミドブチルトリメタキシラン
MAmOTMS:8-メタクリルアミドオクチルトリメタキシラン
MAmDDTMS:12-メタクリルアミドデシルトリメタキシラン
MAmODTMS:18-メタクリルアミドオクタデシルトリメタキシラン
AMBTMS:3-アクリルアミド-3-メチルブチルトリメタキシラン
4-PTMS:4-ヘンテリルトリメタキシラン

[0202]

[表2]

	PVA の種類	重合条件					けん化条件				分析結果				
		酢酸 ビニル	メタノール	開始剤 初期 添加量	重合 時間	変性種	PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 (P)	含有率 (S)※2	P×S	けん化度			
		(g)	(g)	(g)	(h)	モノマー-A	初期 添加量 (g)※1	逐次添加液 (メタノール液) 濃度(%)	逐次 添加量 (g)	(%)	-	(モル%)	(モル%)		
比較例1-1	PVA1-32	1,500	500	0.8	3.0	VMS	11.29	1	73	30	0.03	1,700	0.5	850	98.4
比較例1-2	PVA1-33	1,500	500	0.8	3.0	VMS	5.63	0.5	73	30	0.03	1,700	0.25	425	98.3
比較例1-3	PVA1-34	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
比較例1-4	PVA1-35	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.01	1,700	0.2	340	91.9
比較例1-5	PVA1-36	1,500	643	0.4	2.6	-	-	-	-	30	0.02	1,700	0	0	98.5
比較例1-6	PVA1-37	1,500	265	0.8	1.9	VMS	11.29	0.5	105	20	0.03	2,400	0.5	1,200	98.8
比較例1-7	PVA1-38	1,500	265	0.8	1.9	VMS	2.25	0.1	105	20	0.03	2,400	0.1	240	98.1
比較例1-8	PVA1-39	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	11.29	0.5	170	30	0.03	1,000	0.5	500	98.4
比較例1-9	PVA1-40	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	6.76	0.3	170	30	0.03	1,000	0.3	300	98.7
比較例1-10	PVA1-41	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	22.7	2	105	35	0.03	500	1	500	98.2
比較例1-11	PVA1-42	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	11.29	1	105	35	0.03	500	0.5	250	98.9
比較例1-12	PVA1-43	1,500	500	0.8	2.9	MAmMTMS	1.66	10	74	30	0.03	1,700	0.5	850	98.1
比較例1-13	PVA1-44	1,500	500	0.8	2.9	MAmMTMS	0.66	4	73	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
比較例1-14	PVA1-45	1,500	500	0.8	2.8	AMPTMS	1.86	10	81	30	0.03	1,700	0.5	850	98.6
比較例1-15	PVA1-46	1,500	500	0.8	2.8	AMPTMS	0.74	4	81	30	0.03	1,700	0.2	340	98.3
比較例1-16	PVA1-47	1,500	500	0.8	2.8	MAmPTMS	0.74	4	81	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
比較例1-17	PVA1-48	1,500	500	0.8	2.8	MAmPTMS	0.37	2	81	30	0.03	1,700	0.1	170	98.2
比較例1-18	PVA1-49	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	1.87	50	26	35	0.04	500	0.5	250	98.4
比較例1-19	PVA1-50	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	0.37	1	130	20	0.04	3,000	0.1	300	98.7
比較例1-20	PVA1-51	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	25.8	30	45	30	0.04	1,000	6.5	6,500	98.5
比較例1-21	PVA1-52	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	11.5	40	105	20	0.04	2,400	3.0	7,200	98.4
比較例1-22	PVA1-53	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	6.9	50	29	15	0.04	4,000	1.8	7,200	98.3

※1：モノマー-Aをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

※2：式(1)で表される基を有する単量体単位に該当しない、シリル基を有する単量体単位の含有率も含む。

VMS：ビニルメチルシラン

MAmMTMS：メタクリルアミドメチルメチルシラン

AMPTMS：2-アクリルアミド-2-メチルプロピルメチルシラン

MAmPTMS：3-メタクリルアミドプロピルメチルシラン

[0203] [実施例 1-32~1-66 及び比較例 1-23~1-46] 水溶液の調製

PVA 1-1~PVA 1-53 について、所定の濃度及び pH となるように、PVA 水溶液を調製した。下記の評価方法により PVA 水溶液の粘度安定性、皮膜の耐水性、無機物を含有する皮膜の耐水性、及び PVA と無機物とのバインダー力を評価した。使用した PVA の種類と水溶液の pH 及び評価結果を表 3 に示す。

[0204] [PVA 水溶液の粘度安定性]

8% の PVA 水溶液を調製して 20℃ 恒温槽中に放置し、この PVA 水溶液の温度が 20℃ になった直後の粘度と 7 日後の粘度を測定した。PVA 水溶液の温度が 20℃ になった直後の粘度で 7 日後の粘度を除した値（7 日後の粘度／直後の粘度）を求め、以下の基準にしたがって判定した。

- A : 2.5 倍未満。
- B : 2.5 倍以上 3.0 倍未満。
- C : 3.0 倍以上 5.0 倍未満。
- D : 5.0 倍以上であるが、PVA 水溶液はゲル化していない。
- E : PVA 水溶液は流動性を失いゲル化している。

[0205] [皮膜の耐水性]

4% PVA 水溶液を調製してこれを 20℃ で流延し、厚み 40 μ m の皮膜を得た。得られた皮膜を縦 10 cm、横 10 cm の大きさに切り出し、試験片を作製した。この試験片を 20℃ の蒸留水に 24 時間浸漬した後、取り出し（回収し）、表面に付着した水分をガーゼで拭き取り、水膨潤時の質量を測定した。水膨潤時の質量を測定した試験片を 105℃ で 16 時間乾燥した後、乾燥時の質量を測定した。ここで水膨潤時の質量を乾燥時の質量で除した値を求めてこれを膨潤度（倍）とし、以下の基準にしたがって判定した。

- S : 3.0 倍未満。
- A : 3.0 倍以上 5.0 倍未満。
- B : 5.0 倍以上 8.0 倍未満。

C : 8.0 倍以上 10.0 倍未満。

D : 10.0 倍以上。

E : 浸漬した試験片を回収することができない。

[0206] [無機物を含有する皮膜の耐水性]

4%のPVA水溶液を調製し、PVA／コロイダルシリカの固形分基準の質量比が100／10となるように、コロイダルシリカ（日産化学工業製：スノーテックスST-O）の20%水分散液を加えた後、20℃で流延して厚み40μmの皮膜を得た。得られた皮膜を縦10cm、横10cmの大きさに切り出し、試験片を作製した。この試験片を20℃の蒸留水に24時間浸漬した後、取り出し（回収し）、表面に付着した水分をガーゼで拭き取り、水膨潤時の質量を測定した。水膨潤時の質量を測定した試験片を105℃で16時間乾燥した後、乾燥時の質量を測定した。ここで水膨潤時の質量を乾燥時の質量で除した値を求めてこれを膨潤度（倍）とし、以下の基準にしたがって判定した。

A : 3.0 倍未満。

B : 3.0 倍以上 5.0 倍未満。

C : 5.0 倍以上 8.0 倍未満。

D : 8.0 倍以上 10.0 倍未満。

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

[0207] [PVAと無機物とのバインダー力]

シリカ（水沢化学工業製：ミズカシルP78D）及びシリカの質量に対し0.2%の分散剤（東亜合成化学工業製：アロンT40）をホモミキサーにて水に分散し、シリカの20%水分散液を調製した。このシリカ水分散液に、シリカ／PVAの固形分基準の質量比が100／20となるように、8%に調整したPVA水溶液を添加し、必要量の水を添加することで上記シリカ及びPVAの合計濃度が15%のシリカ分散PVA水溶液を得た。

[0208] 得られたシリカ分散PVA水溶液を、ワイヤーバーを用いて、上質紙の表

面に 60 g/m^2 の坪量で塗布した。その後、上質紙を熱風乾燥機を用い 100°C で3分間乾燥して、評価用試料を得た。乾燥後の上質紙（評価用試料）における塗布量は 11 g/m^2 であった。

[0209] 評価用試料について、IGT印刷適性試験機（熊谷理機工業製）を用い、印圧 50 kg/cm^2 にて測定を行い、評価用試料の表面の紙むけが起こった時点の印刷速度（ cm/sec ）を以ってPVAと無機物とのバインダー力とし、以下の基準にしたがってバインダー力を評価した。なお、IGT印刷適性試験機を用いて測定を行うにあたり、IGTピックオイルM（大日本インキ化学工業製）を用い、スプリング駆動Bの機構を採用した。

A : 260 cm/sec 以上。

B : 220 cm/sec 以上 260 cm/sec 未満。

C : 180 cm/sec 以上 220 cm/sec 未満。

D : 140 cm/sec 以上 180 cm/sec 未満。

E : 140 cm/sec 未満。

[0210]

[表3]

	使用したPVA水溶液		評価結果			
	PVAの種類	水溶液のpH	PVA水溶液の粘度安定性	皮膜の耐水性	無機物を含有する皮膜の耐水性	PVAと無機物とのバインダー力
実施例1-32	PVA1-1	6.0	B	A	A	A
実施例1-33	PVA1-2	5.5	A	B	B	B
実施例1-34	PVA1-3	7.0	D	A	A	A
実施例1-35	PVA1-3	8.5※1	A	B	B	B
実施例1-36	PVA1-3	3.5※2	B	B	B	B
実施例1-37	PVA1-4	7.0	D	A	A	A
実施例1-38	PVA1-5	6.0	C	A	A	A
実施例1-39	PVA1-1	8.5※1	A	C	C	C
実施例1-40	PVA1-1	3.5※2	A	C	C	C
実施例1-41	PVA1-6	6.1	D	A	A	A
実施例1-42	PVA1-7	6.0	C	A	A	A
実施例1-43	PVA1-8	6.0	A	B	B	A
実施例1-44	PVA1-9	6.0	D	A	A	A
実施例1-45	PVA1-10	6.0	C	A	A	A
実施例1-46	PVA1-11	6.0	D	A	A	A
実施例1-47	PVA1-12	6.0	B	A	A	A
実施例1-48	PVA1-13	6.0	D	A	A	A
実施例1-49	PVA1-14	6.2	D	A	A	A
実施例1-50	PVA1-15	7.0	C	A	A	A
実施例1-51	PVA1-16	7.0	B	A	A	A
実施例1-52	PVA1-17	6.0	A	A	A	B
実施例1-53	PVA1-18	8.0	D	A	A	B
実施例1-54	PVA1-19	6.0	A	C	B	C
実施例1-55	PVA1-20	8.0	B	C	A	C
実施例1-56	PVA1-21	6.0	A	B	A	A
実施例1-57	PVA1-22	6.0	B	B	B	A
実施例1-58	PVA1-23	6.0	A	C	B	B
実施例1-59	PVA1-24	6.0	A	B	B	A
実施例1-60	PVA1-25	6.0	A	A	A	A
実施例1-61	PVA1-26	6.0	B	A	A	A
実施例1-62	PVA1-27	6.0	A	S	A	A
実施例1-63	PVA1-28	6.0	B	S	A	A
実施例1-64	PVA1-29	6.0	D	S	A	C
実施例1-65	PVA1-30	6.0	A	B	A	A
実施例1-66	PVA1-31	6.0	C	A	A	A
比較例1-23	PVA1-32	6.0	—※3	—※3	—※3	—※3
比較例1-24	PVA1-33	5.5	B	E	E	C
比較例1-25	PVA1-34	5.5	A	E	E	D
比較例1-26	PVA1-35	5.5	A	E	E	D
比較例1-27	PVA1-36	6.0	A	E	E	E
比較例1-28	PVA1-32	8.5※1	A	E	E	D
比較例1-29	PVA1-32	3.5※2	B	E	E	D
比較例1-30	PVA1-37	6.0	—※3	—※3	—※3	—※3
比較例1-31	PVA1-38	5.5	B	E	E	C
比較例1-32	PVA1-39	6.0	E	D	D	C
比較例1-33	PVA1-40	6.0	A	E	E	D
比較例1-34	PVA1-41	7.0	D	E	D	D
比較例1-35	PVA1-42	6.0	A	E	E	E
比較例1-36	PVA1-43	6.0	E	C	B	B
比較例1-37	PVA1-44	5.5	A	D	D	C
比較例1-38	PVA1-45	6.0	D	C	C	C
比較例1-39	PVA1-46	5.5	A	D	D	C
比較例1-40	PVA1-47	5.5	A	C	D	B
比較例1-41	PVA1-48	5.5	A	D	D	C
比較例1-42	PVA1-49	5.6	A	D	D	D
比較例1-43	PVA1-50	5.5	A	D	C	B
比較例1-44	PVA1-51	5.6	E	A	A	A
比較例1-45	PVA1-52	5.6	—※3	—※3	—※3	—※3
比較例1-46	PVA1-53	5.5	—※3	—※3	—※3	—※3

※1:水溶液作製時にアンモニアを少量添加することによりpHを調整した。

※2:水溶液作製時に塩酸を少量添加することによりpHを調整した。

※3:PVAが水溶液に対して完全に溶解しない。

[0211] 表3に示されるように、実施例1-1～1-31で得られたPVA（PVA1-1～1-31）は、水溶性が高く、粘度安定性、得られた皮膜の耐水性及びバインダー性能（バインダー力）にも優れていることがわかる。ここで、粘度安定性はD以上であれば実用上十分な粘度安定性を有しているとし、他の3項目はC以上であることが、優れている評価とする。さらに、PVAの粘度平均重合度（P）、けん化度、単量体単位の構造、含有率（S）、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）及び水溶液のpHを特定した、実施例1-32、1-38、1-42、1-45、1-47、1-50～1-52、1-56、1-60～1-63、1-65及び1-66の水溶液は、粘度安定性、得られた皮膜の耐水性及びバインダー性能（バインダー力）に特に優れている（粘度安定性がC以上の評価であり、他の3項目中、2項目以上がA以上であり、その他がBである）。なお、例えば実施例1-33、1-34、1-37、1-41、1-43、1-44、1-46、1-48、1-49、1-53～1-55及び1-57～1-59の水溶液は、粘度安定性や得られた皮膜の耐水性が若干低下することが分かる。これは粘度平均重合度（P）やけん化度の低下や、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）が小さく、または大きくなっていることに起因する。また、実施例1-35、1-36、1-39及び1-40は水溶液のpHが酸性あるいはアルカリ性となっているため、皮膜の耐水性やバインダー力が低下していることが分かる。また、実施例1-64はシリル基と主鎖とを連結するアルキレン基の炭素数が18と長いため、疎水基相互作用が強くなり過ぎ、粘度安定性が低下していると考えられる。

[0212] 一方、PVAが規定の要件を満たさない場合（比較例1-23～1-46）、水溶性や粘度安定性、皮膜の耐水性能やバインダー性能（バインダー力）が低下することが分かる。なお、実施例1-32（PVA1-1）と比較例1-36（PVA1-43）及び比較例1-38（PVA1-45）とを比較すると、水溶液のpH、用いたPVAの粘度平均重合度（P）、けん化度、含有率（S）はほとんど同じ値であるにも関わらず、皮膜の耐水性やバ

インダー力は実施例 1-32 が良く、さらに粘度安定性も実施例 1-32 が良いことが分かる。この理由は十分には解明されていないが、実施例 1-32 の PVA 1-1 においては、主鎖とシリル基とを連結する炭素数 3 以上のアルキレン基の存在により、(1) シリル基の運動性が高く、皮膜の耐水性やバインダー力に優れ、(2) さらに水溶液中では、上記アルキレン基が $\text{Si}-\text{R}^2$ の加水分解の速度を低下又は反応を阻害させるため、粘度安定性が良くなっていると考えられる。

[0213] <コーティング剤>

上記 PVA を用いてコーティング剤を作製し、以下の評価方法にしたがって、皮膜の性能及び塗工物の性能を評価した。

[0214] [合成例 2-1 ~ 2-31 及び比較合成例 2-1 ~ 2-22] PVA 2-1 ~ PVA 2-53 の製造

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、モノマー A の種類や添加量等の重合条件、けん化時における PVA c の濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表 4 及び表 5 に示すように変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして PVA 2-1 ~ PVA 2-53 を得た。得られた各 PVA について分析した結果を表 4 及び表 5 に示す。

[0215]

[表4]

	PVAの種類	重合条件								けん化条件		分析結果			
		酢酸ビニル	メタノール	開始剤初期添加量	重合時間	変性種				PVAc濃度	NaOHモル比	粘度平均重合度(P)	含有率(S)	P×S	けん化度
		(g)	(g)	(g)	(h)	モノマーA	初期添加量(g)※1	逐次添加液(メタノール液)濃度(%)	逐次添加量(g)	(%)	-	-	(モル%)	-	(モル%)
合成例2-1	PVA2-1	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例2-2	PVA2-2	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	0.93	5	79	30	0.04	1,700	0.25	425	98.4
合成例2-3	PVA2-3	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	15.49	50	131	30	0.04	1,700	3.5	5,950	98.6
合成例2-4	PVA2-4	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	11.5	40	122	30	0.04	1,700	3.0	5,100	98.4
合成例2-5	PVA2-5	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	5.66	25	96	30	0.04	1,700	1.5	2,550	98.7
合成例2-6	PVA2-6	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	5.66	50	24	15	0.04	4,000	1.5	6,000	98.4
合成例2-7	PVA2-7	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	1.87	50	8	15	0.04	4,000	0.5	2,000	98.3
合成例2-8	PVA2-8	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	0.37	1	80	15	0.04	4,000	0.1	400	98.7
合成例2-9	PVA2-9	1,500	167	0.8	1.8	MAmPTMS	3.75	50	25	20	0.04	3,000	1.0	3,000	98.8
合成例2-10	PVA2-10	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	1.87	50	13	20	0.04	3,000	0.5	1,500	98.7
合成例2-11	PVA2-11	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	3.75	20	70	20	0.04	2,400	1.0	2,400	98.4
合成例2-12	PVA2-12	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	2.87	58	12	20	0.04	2,400	0.5	1,200	98.3
合成例2-13	PVA2-13	1,500	320	0.8	2.5	MAmPTMS	11.5	40	102	20	0.04	2,000	2.9	5,800	98.8
合成例2-14	PVA2-14	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	23.75	30	41	30	0.04	1,000	5.8	5,800	98.5
合成例2-15	PVA2-15	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	11.5	30	203	30	0.04	1,000	3.0	3,000	98.5
合成例2-16	PVA2-16	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	7.58	25	161	30	0.04	1,000	2.0	2,000	98.6
合成例2-17	PVA2-17	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	1.87	8	124	30	0.04	1,000	0.5	500	98.4
合成例2-18	PVA2-18	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	23.75	80	201	35	0.04	500	6.0	3,000	98.8
合成例2-19	PVA2-19	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	3.75	50	51	35	0.04	500	1.0	500	98.3
合成例2-20	PVA2-20	1,500	6,000	6.0	4.4	MAmPTMS	19.58	80	177	60	0.04	200	5.0	1,000	98.5
合成例2-21	PVA2-21	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.011	1,700	0.5	850	95.2
合成例2-22	PVA2-22	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.01	1,700	0.5	850	93.5
合成例2-23	PVA2-23	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.009	1,700	0.5	850	89.2
合成例2-24	PVA2-24	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	1.87	8	124	30	0.01	1,000	0.5	500	92.3
合成例2-25	PVA2-25	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTES	2.18	10	93	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例2-26	PVA2-26	1,500	500	0.8	2.7	MAmBTMS	1.97	10	84	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例2-27	PVA2-27	1,500	500	0.8	2.7	MAmQTMS	2.34	10	100	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例2-28	PVA2-28	1,500	500	0.8	2.7	MAmDDTMS	2.82	10	119	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例2-29	PVA2-29	1,500	500	0.8	2.7	MAmODTMS	3.45	15	98	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例2-30	PVA2-30	1,500	500	0.8	2.7	AMBTMS	1.97	10	83	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例2-31	PVA2-31	1,500	500	0.8	2.7	4-PTMS	14.49	1	65	30	0.04	1,700	0.5	850	98.7

※1:モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

MAmPTMS:3-メタクリルアミドプロピルトリメチルシリラン

MAmPTES:3-メタクリルアミドプロピルトリエチルシリラン

MAmBTMS:4-メタクリルアミドブチルトリメチルシリラン

MAmQTMS:8-メタクリルアミドオクチルトリメチルシリラン

MAmDDTMS:12-メタクリルアミドデシルトリメチルシリラン

MAmODTMS:18-メタクリルアミドオクタデシルトリメチルシリラン

AMBTMS:3-アクリルアミド-3-メチルブチルトリメチルシリラン

4-PTMS:4-ペンテニルトリメチルシリラン

[表5]

	PVAの種類	重合条件								けん化条件		分析結果			
		酢酸 ビニル	メタノール	開始剤初 期添加量	重合時間	変性種				PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 (P)	含有率 (S)※2	P×S	けん化度
		(g)	(g)	(g)	(h)	モノマーA	初期 添加量 (g)※1	逐次添加液 (メタノール液) 濃度(%)	逐次 添加量 (g)	(%)	-	-	(モル%)	-	(モル%)
比較合成例2-1	PVA2-32	1,500	500	0.8	3.0	VMS	11.29	1	73	30	0.03	1,700	0.5	850	98.4
比較合成例2-2	PVA2-33	1,500	500	0.8	3.0	VMS	5.63	0.5	73	30	0.03	1,700	0.25	425	98.3
比較合成例2-3	PVA2-34	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
比較合成例2-4	PVA2-35	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.01	1,700	0.2	340	91.9
比較合成例2-5	PVA2-36	1,500	643	0.4	2.6	-	-	-	-	30	0.02	1,700	0	0	98.5
比較合成例2-6	PVA2-37	1,500	265	0.8	1.9	VMS	11.29	0.5	105	20	0.03	2,400	0.5	1,200	98.8
比較合成例2-7	PVA2-38	1,500	265	0.8	1.9	VMS	2.25	0.1	105	20	0.03	2,400	0.1	240	98.1
比較合成例2-8	PVA2-39	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	11.29	0.5	170	30	0.03	1,000	0.5	500	98.4
比較合成例2-9	PVA2-40	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	6.76	0.3	170	30	0.03	1,000	0.3	300	98.7
比較合成例2-10	PVA2-41	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	22.7	2	105	35	0.03	500	1	500	98.2
比較合成例2-11	PVA2-42	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	11.29	1	105	35	0.03	500	0.5	250	98.9
比較合成例2-12	PVA2-43	1,500	500	0.8	2.9	MAmMTMS	1.66	10	74	30	0.03	1,700	0.5	850	98.1
比較合成例2-13	PVA2-44	1,500	500	0.8	2.9	MAmMTMS	0.66	4	73	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
比較合成例2-14	PVA2-45	1,500	500	0.8	2.8	AMPTMS	1.86	10	81	30	0.03	1,700	0.5	850	98.6
比較合成例2-15	PVA2-46	1,500	500	0.8	2.8	AMPTMS	0.74	4	81	30	0.03	1,700	0.2	340	98.3
比較合成例2-16	PVA2-47	1,500	500	0.8	2.8	MAmPTMS	0.74	4	81	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
比較合成例2-17	PVA2-48	1,500	500	0.8	2.8	MAmPTMS	0.37	2	81	30	0.03	1,700	0.1	170	98.2
比較合成例2-18	PVA2-49	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	1.87	50	26	35	0.04	500	0.5	250	98.4
比較合成例2-19	PVA2-50	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	0.37	1	130	20	0.04	3,000	0.1	300	98.7
比較合成例2-20	PVA2-51	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	25.8	30	45	30	0.04	1,000	6.5	6,500	98.5
比較合成例2-21	PVA2-52	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	11.5	40	105	20	0.04	2,400	3.0	7,200	98.4
比較合成例2-22	PVA2-53	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	6.9	50	29	15	0.04	4,000	1.8	7,200	98.3

※1：モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

※2：式(1)で表される基を有する単量体単位に該当しない、シリル基を有する単量体単位の含有率も含む。

VMS:ビニルトリメトキシシラン

MAmMTMS:メタクリルアミドメチルトリメトキシシラン

AMPTMS:2-アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシラン

MAmPTMS:3-メタクリルアミドプロピルトリメトキシシラン

[0217] [実施例 2-1 ~ 2-33 及び比較例 2-1 ~ 2-24] PVA 水溶液（コーティング剤）の調製

PVA 2-1 ~ PVA 2-53 について、所定の濃度及び pH となるように、PVA 水溶液（コーティング剤）を調製した。上記と同様の評価方法により PVA 水溶液の粘度安定性、皮膜の耐水性、無機物を含有する皮膜の耐水性、及び PVA と無機物とのバインダー力を評価した。使用した PVA の種類と水溶液の pH 及び評価結果を表 6 に示す。

[0218]

[表6]

	使用したPVA水溶液		評価結果			
	PVAの種類	水溶液のpH	PVA水溶液の 粘度安定性	皮膜の 耐水性	無機物を 含有する 皮膜の耐水性	PVAと無機物 との バインダー力
実施例2-1	PVA2-1	6.0	B	A	A	A
実施例2-2	PVA2-2	5.5	A	B	B	B
実施例2-3	PVA2-3	7.0	D	A	A	A
実施例2-4	PVA2-3	8.5※1	A	B	B	B
実施例2-5	PVA2-3	3.5※2	B	B	B	B
実施例2-6	PVA2-4	7.0	D	A	A	A
実施例2-7	PVA2-5	6.0	C	A	A	A
実施例2-8	PVA2-6	6.1	D	A	A	A
実施例2-9	PVA2-7	6.0	C	A	A	A
実施例2-10	PVA2-8	6.0	A	B	B	A
実施例2-11	PVA2-9	6.0	D	A	A	A
実施例2-12	PVA2-10	6.0	C	A	A	A
実施例2-13	PVA2-11	6.0	D	A	A	A
実施例2-14	PVA2-12	6.0	B	A	A	A
実施例2-15	PVA2-13	6.0	D	A	A	A
実施例2-16	PVA2-14	6.2	D	A	A	A
実施例2-17	PVA2-15	7.0	C	A	A	A
実施例2-18	PVA2-16	7.0	B	A	A	A
実施例2-19	PVA2-17	6.0	A	A	A	B
実施例2-20	PVA2-18	8.0	D	A	A	B
実施例2-21	PVA2-19	6.0	A	C	B	C
実施例2-22	PVA2-20	8.0	B	C	A	C
実施例2-23	PVA2-21	6.0	A	B	A	A
実施例2-24	PVA2-22	6.0	B	B	B	A
実施例2-25	PVA2-23	6.0	A	C	B	B
実施例2-26	PVA2-24	6.0	A	B	B	A
実施例2-27	PVA2-25	6.0	A	A	A	A
実施例2-28	PVA2-26	6.0	B	A	A	A
実施例2-29	PVA2-27	6.0	A	S	A	A
実施例2-30	PVA2-28	6.0	B	S	A	A
実施例2-31	PVA2-29	6.0	D	S	A	C
実施例2-32	PVA2-30	6.0	A	B	A	A
実施例2-33	PVA2-31	6.0	C	A	A	A
比較例2-1	PVA2-32	6.0	—※3	—※3	—※3	—※3
比較例2-2	PVA2-33	5.5	B	E	E	C
比較例2-3	PVA2-34	5.5	A	E	E	D
比較例2-4	PVA2-35	5.5	A	E	E	D
比較例2-5	PVA2-36	6.0	A	E	E	E
比較例2-6	PVA2-32	8.5※1	A	E	E	D
比較例2-7	PVA2-32	3.5※2	B	E	E	D
比較例2-8	PVA2-37	6.0	—※3	—※3	—※3	—※3
比較例2-9	PVA2-38	5.5	B	E	E	C
比較例2-10	PVA2-39	6.0	E	D	D	C
比較例2-11	PVA2-40	6.0	A	E	E	D
比較例2-12	PVA2-41	7.0	D	E	D	D
比較例2-13	PVA2-42	6.0	A	E	E	E
比較例2-14	PVA2-43	6.0	E	C	B	B
比較例2-15	PVA2-44	5.5	A	D	D	C
比較例2-16	PVA2-45	6.0	D	C	C	C
比較例2-17	PVA2-46	5.5	A	D	D	C
比較例2-18	PVA2-47	5.5	A	C	D	B
比較例2-19	PVA2-48	5.5	A	D	D	C
比較例2-20	PVA2-49	5.6	A	D	D	D
比較例2-21	PVA2-50	5.5	A	D	C	B
比較例2-22	PVA2-51	5.6	E	A	A	A
比較例2-23	PVA2-52	5.6	—※3	—※3	—※3	—※3
比較例2-24	PVA2-53	5.5	—※3	—※3	—※3	—※3

※1:水溶液作製時にアンモニアを少量添加することによりpHを調整した。

※2:水溶液作製時に塩酸を少量添加することによりpHを調整した。

※3:PVAが水溶液に対して完全に溶解しない。

[0219] 表6に示されるように、合成例2-1~2-31で得られたPVA（PVA 2-1~2-31）は、十分な水溶性及び粘度安定性を有し、得られた皮膜の耐水性及びバインダー性能（バインダー力）にも優れていることがわかる。ここで、粘度安定性はD以上であれば実用上十分な粘度安定性を有しているとし、他の3項目はC以上であり、少なくとも1項目はBであることが、優れている評価とする。さらに、PVAの粘度平均重合度（P）、けん化度、単量体単位の構造、含有率（S）、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）及び水溶液のpHを特定した、実施例2-1、2-7、2-9、2-12、2-14、2-17~2-19、2-23、2-27~2-30、2-32及び2-33の水溶液は、粘度安定性及び得られた皮膜の耐水性及びバインダー性能（バインダー力）に特に優れている（粘度安定性がC以上の評価であり、他の3項目中、2項目以上がA以上であり、その他がBである。）。なお、例えば実施例2-2、2-3、2-6、2-8、2-10、2-11、2-13、2-15、2-16、2-20~2-22、2-24~2-26の水溶液は、粘度安定性や得られた皮膜の耐水性等が若干低下することが分かる。これは粘度平均重合度（P）やけん化度の低下や、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）が小さく、または大きくなっていることに起因する。また、実施例2-4及び2-5は水溶液のpHが酸性あるいはアルカリ性となっているため、皮膜の耐水性やバインダー力が低下していることが分かる。また、実施例2-31はシリル基と主鎖とを連結するアルキレン基の炭素原子数が18と長いため、疎水基相互作用が強くなり過ぎ、粘度安定性が低下していると考えられる。

[0220] 一方、PVAが規定の要件を満たさない場合（比較例2-1~2-24）、水溶性や粘度安定性、皮膜の耐水性能やバインダー性能（バインダー力）が低下することが分かる。なお、実施例2-1（PVA 2-1）と比較例2-14（PVA 2-43）及び比較例2-16（PVA 2-45）とを比較すると、水溶液のpH、用いたPVAの粘度平均重合度（P）、けん化度、含有率（S）はほとんど同じ値であるにも関わらず、皮膜の耐水性やバイン

ダー力は実施例 2-1 が良く、さらに粘度安定性も実施例 2-1 が良いことが分かる。この理由は十分には解明されていないが、実施例 2-1 の PVA 2-1 においては、主鎖とシリル基とを連結する炭素原子数 3 以上のアルキレン基の存在により、(1) シリル基の運動性が高く、皮膜の耐水性やバインダー力に優れ、(2) さらに水溶液中では、上記アルキレン基が $\text{Si}-\text{R}^2$ の加水分解の速度を低下又は反応を阻害させるため、粘度安定性が良くなっていると考えられる。

[0221] [実施例 2-34] 塗工紙の製造

下記の方法により、塗工紙（塗工物）を製造し、作製した塗工紙の表面強度、透気抵抗度（目止め性。以下、「透気度」と略記することがある。）及び耐水性を評価した。

[0222] 坪量：60 g/m²の上質紙（基材）に、濃度 4% の上記 PVA 2-1 水溶液（コーティング剤）を、塗布量が 0.5 g/m² になるようにマイヤーバーを用いて手塗り塗工した。その後、110℃で1分間熱風乾燥機を用いて乾燥させた後に、20℃、65%RHで72時間調湿し、150℃、250 Kg/cm、10 m/分の条件でスーパーキャレンダー処理を1回実施し、実施例 2-34 の塗工紙を得た。得られた塗工紙について、下記に示す方法で、表面強度測定、透気度試験及び耐水性試験を実施した。

[0223] [表面強度]

得られた塗工紙について、IGT印刷適性試験機（熊谷理機工業製）を用い、JIS-P8129に準拠して表面強度の測定を行った。すなわち、印圧 25 kg/cm²にて測定を行い、塗工紙の表面の紙むけが起こった時点の印刷速度（cm/sec）を以って表面強度とし、以下の基準にしたがって塗工紙表面の表面強度を評価した。なお、IGT印刷適性試験機を用いて測定を行うにあたり、IGTピックオイルM（大日本インキ化学工業製）を用い、スプリング駆動Bの機構を採用した。

A：260 cm/sec 以上

B：220 cm/sec 以上 260 cm/sec 未満

C : 180 cm / sec 以上 220 cm / sec 未満

D : 120 cm / sec 以上 180 cm / sec 未満

E : 120 cm / sec 未満

[0224] [透気度 (目止め性)]

J I S - P 8 1 1 7 に準じ王研式滑度透気度試験器を用いて測定し、以下の基準に従って評価した。

A : 100,000 秒以上

B : 50,000 秒以上、100,000 秒未満

C : 30,000 秒以上、50,000 秒未満

D : 10,000 秒以上、30,000 秒未満

E : 10,000 秒未満

[0225] [耐水性 (ウェットラブ試験)]

塗工紙の塗工面上に 20℃ のイオン交換水を 1 ml 滴下した後に、その部分を指先でこすり、指先にヌメリが感じられた回数を測定し、下記基準により判定した。

S : 120 回以上

A : 100 回以上、120 回未満

B : 50 回以上、100 回未満

C : 30 回以上、50 回未満

D : 10 回以上、30 回未満

E : 10 回未満

[0226] [実施例 2-35 ~ 2-54 及び比較例 2-25 ~ 2-37]

実施例 2-34 において用いた PVA 2-1 に代えて、表 7 に示した PVA を用いたこと以外は、実施例 2-34 と同様にして塗工紙を製造した。得られた塗工紙の表面強度、透気度及び耐水性を評価した。その結果を表 7 に併せて示す。

[0227]

[表7]

	PVAの種類	評価結果		
		表面強度	透気度	耐水性
実施例2-34	PVA2-1	A	A	A
実施例2-35	PVA2-2	A	A	B
実施例2-36	PVA2-6	A	A	A
実施例2-37	PVA2-8	A	A	B
実施例2-38	PVA2-9	A	A	A
実施例2-39	PVA2-11	A	A	A
実施例2-40	PVA2-13	A	A	A
実施例2-41	PVA2-14	A	B	A
実施例2-42	PVA2-16	A	B	B
実施例2-43	PVA2-17	B	B	B
実施例2-44	PVA2-18	B	B	B
実施例2-45	PVA2-19	B	C	B
実施例2-46	PVA2-22	A	A	A
実施例2-47	PVA2-23	B	B	B
実施例2-48	PVA2-25	A	A	A
実施例2-49	PVA2-26	A	A	A
実施例2-50	PVA2-27	A	A	S
実施例2-51	PVA2-28	A	B	S
実施例2-52	PVA2-29	B	B	S
実施例2-53	PVA2-30	A	A	B
実施例2-54	PVA2-31	A	A	B
比較例2-25	PVA2-32	—※1	—※1	—※1
比較例2-26	PVA2-33	C	E	D
比較例2-27	PVA2-34	D	E	D
比較例2-28	PVA2-37	—※1	—※1	—※1
比較例2-29	PVA2-38	D	E	E
比較例2-30	PVA2-39	D	C	C
比較例2-31	PVA2-41	D	C	C
比較例2-32	PVA2-43	C	C	C
比較例2-33	PVA2-49	E	D	D
比較例2-34	PVA2-50	B	C	D
比較例2-35	PVA2-51	B	D	A
比較例2-36	PVA2-52	—※1	—※1	—※1
比較例2-37	PVA2-53	—※1	—※1	—※1

※1:PVAが水溶液に対して完全に溶解しない。

[0228] 表7に示されるように、実施例2-34～2-54のコーティング剤で製造した塗工紙は、塗工紙の表面強度、透気度（目止め性）及び耐水性が良好であることが分かる。ここで、各評価項目はC以上であり、かつ、3項目中2項目以上でB以上の評価であることが良好であるとする。さらに、PVA

の粘度平均重合度（P）、けん化度、単量体単位の構造、含有率（S）、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）を特定した、実施例 2-34～2-41、2-46、2-48、2-49、2-50、2-51、2-53、2-54 のコーティング剤は、塗工紙の表面強度、透気度（目止め性）及び耐水性に特に優れている（B以上の評価が1項目、A以上の評価が2項目ある。）。なお、例えば実施例 2-42～2-45、2-47、2-52 のコーティング剤は、表面強度、透気度（目止め性）、耐水性が若干低下することが分かる。これは粘度平均重合度（P）やけん化度の低下や、単量体単位の構造が違うことに起因していると考えられる。

[0229] 一方、PVAが規定の要件を満たさない場合（比較例 2-25～2-37）、塗工紙の表面強度、透気度（目止め性）及び耐水性が低下することが分かる。これは単量体単位の構造が違うことや、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）が小さく、または大きくなることに起因していると考えられる。

[0230] <インクジェット記録材>

上記PVAを用いてインクジェット記録材を作製し、以下の評価方法にしたがって、インクジェット記録材の性能を評価した。

[0231] [合成例 3-1～3-21 及び比較合成例 3-1～3-15] PVA 3-1～PVA 3-36 の製造

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、モノマーAの種類や添加量等の重合条件、けん化時におけるPVA cの濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表8及び表9に示すように変更したこと以外は、合成例 2-1と同様にしてPVA 3-1～PVA 3-36を得た。得られた各PVAについて分析した結果を表8及び表9に示す。

[0232]

[表8]

	PVA の種類	重合条件					けん化条件				分析結果				
		酢酸 ビニル	メタノール	開始剤初 期添加量	重合時間	変性種	PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 ($\bar{P}$)	含有率 (S)	P×S	けん化度			
		(g)	(g)	(g)	(h)	モノマーA	初期 添加量 (g)※1	逐次添加液 (メタノール液) 濃度(%)	逐次 添加量 (g)	(%)	-	(モル%)			
合成例3-1	PVA3-1	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例3-2	PVA3-2	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	0.93	5	79	30	0.04	1,700	0.25	425	98.4
合成例3-3	PVA3-3	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	5.66	50	24	15	0.04	4,000	1.5	6,000	98.4
合成例3-4	PVA3-4	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	0.37	1	80	15	0.04	4,000	0.1	400	98.7
合成例3-5	PVA3-5	1,500	167	0.8	1.8	MAmPTMS	3.75	50	25	20	0.04	3,000	1.0	3,000	98.8
合成例3-6	PVA3-6	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	3.75	20	70	20	0.04	2,400	1.0	2,400	98.4
合成例3-7	PVA3-7	1,500	320	0.8	2.5	MAmPTMS	11.5	40	102	20	0.04	2,000	2.9	5,800	98.8
合成例3-8	PVA3-8	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	23.75	30	41	30	0.04	1,000	5.8	5,800	98.5
合成例3-9	PVA3-9	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	7.58	25	161	30	0.04	1,000	2.0	2,000	98.6
合成例3-10	PVA3-10	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	1.87	8	124	30	0.04	1,000	0.5	500	98.4
合成例3-11	PVA3-11	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	23.75	80	201	35	0.04	500	6.0	3,000	98.8
合成例3-12	PVA3-12	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	3.75	50	51	35	0.04	500	1.0	500	98.3
合成例3-13	PVA3-13	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.01	1,700	0.5	850	93.5
合成例3-14	PVA3-14	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.009	1,700	0.5	850	89.2
合成例3-15	PVA3-15	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTES	2.18	10	93	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例3-16	PVA3-16	1,500	500	0.8	2.7	MAmBTMS	1.97	10	84	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例3-17	PVA3-17	1,500	500	0.8	2.7	MAmOTMS	2.34	10	100	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例3-18	PVA3-18	1,500	500	0.8	2.7	MAmDDTMS	2.82	10	119	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例3-19	PVA3-19	1,500	500	0.8	2.7	MAmODTMS	3.45	15	98	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例3-20	PVA3-20	1,500	500	0.8	2.7	AMBTMS	1.97	10	83	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例3-21	PVA3-21	1,500	500	0.8	2.7	4-PTMS	14.49	1	65	30	0.04	1,700	0.5	850	98.7

※1: モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

MAmPTMS:3-メタクリルアミドプロピルトリメチルシリラン
MAmPTES:3-メタクリルアミドプロピルトリメチルシリラン
MAmBTMS:4-メタクリルアミドブチルトリメチルシリラン
MAmOTMS:8-メタクリルアミドオクチルトリメチルシリラン
MAmDDTMS:12-メタクリルアミドデシルトリメチルシリラン
MAmODTMS:18-メタクリルアミドオクタデシルトリメチルシリラン
AMBTMS:3-アクリルアミド-3-メチルブチルトリメチルシリラン
4-PTMS:4-ヘンチニルトリメチルシリラン

[0233] [表9]

PVA の種類	重合条件					けん化条件		分析結果					
	酢酸 ビニル	メタノール	開始剤初 期添加量	重合時間	変性種			PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 (P)	含有率 (S)※2	P×S	けん化度
	(g)	(g)	(g)	(h)	モノマーA	初期 添加量 (g)※1	逐次添加液 (メタノール液) 濃度(%)	逐次 添加量 (g)	(%)	-	(モル%)	-	(モル%)
比較合成例3-1	1,500	500	0.8	3.0	VMS	11.29	1	73	30	0.03	0.5	850	98.4
比較合成例3-2	1,500	500	0.8	3.0	VMS	5.63	0.5	73	30	0.03	0.25	425	98.3
比較合成例3-3	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.03	0.2	340	98.7
比較合成例3-4	1,500	643	0.4	2.6	-	-	-	-	30	0.02	0	0	98.5
比較合成例3-5	1,500	265	0.8	1.9	VMS	11.29	0.5	105	20	0.03	0.5	1,200	98.8
比較合成例3-6	1,500	265	0.8	1.9	VMS	2.25	0.1	105	20	0.03	0.1	240	98.1
比較合成例3-7	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	11.29	0.5	170	30	0.03	0.5	500	98.4
比較合成例3-8	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	22.7	2	105	35	0.03	1	500	98.2
比較合成例3-9	1,500	500	0.8	2.9	MAmTMS	1.66	10	74	30	0.03	0.5	850	98.1
比較合成例3-10	1,500	500	0.8	2.8	AMPTMS	1.86	10	81	30	0.03	0.5	850	98.6
比較合成例3-11	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	1.87	50	26	35	0.04	0.5	250	98.4
比較合成例3-12	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	0.37	1	130	20	0.04	0.1	300	98.7
比較合成例3-13	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	25.8	30	45	30	0.04	6.5	6,500	98.5
比較合成例3-14	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	11.5	40	105	20	0.04	3.0	7,200	98.4
比較合成例3-15	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	6.9	50	29	15	0.04	1.8	7,200	98.3

※1：モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

※2：式(1)で表される基を有する単量体単位に該当しない、シリル基を有する単量体単位の含有率も含む。

VMS：ニトリ外キシラン

MAmMTMS：メタクリルアミド・メチルトリメチルシリル外キシラン

AMPTMS：2-アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメチルシリル外キシラン

MAmPTMS：3-メタクリルアミド・プロピルトリメチルシリル外キシラン

[0234] [実施例3-1] インクジェット記録材の製造

上記PVA3-1の10%水溶液を調製した。また、充填材としてのシリカ（グレース製：サイロイドP409）をホモミキサーにて水に分散し、シリカの20%水分散液を調製した。このシリカ水分散液に、シリカ/PVA/カチオン性樹脂の固形分基準の質量比が100/10/3となるように、濃度10%のPVA3-1水溶液及びカチオン性樹脂（住友化学製：スミレーズレジン1001）を添加し、必要量の水を添加して、上記シリカ、PVA及びカチオンポリマーの合計固形分濃度が14%のインク受理層形成用塗工液（インクジェット記録材用コーティング剤）を得た。次いで、調製したインク受理層形成用塗工液を基材としての紙（坪量：60g/m²の上質紙）の表面に、ワイヤバーコーターを用いて固形分換算で11g/m²の割合で塗工した後、100℃の熱風乾燥機で3分間乾燥してインクジェット記録材（インクジェット記録紙）を得た。

[0235] [インク受理層の皮膜強度]

得られたインクジェット記録紙について、IGT印刷適性試験機（熊谷理機工業製）を用い、JIS-P8129に準拠して皮膜強度の測定を行った。すなわち、印圧50kg/cm²にて測定を行い、インクジェット記録紙の表面の紙むけが起こった時点の印刷速度（cm/sec）を以って皮膜強度とし、以下の基準にしたがってインク受理層の皮膜強度を評価した。なお、IGT印刷適性試験機を用いて測定を行うにあたり、IGTピックオイルM（大日本インキ化学工業製）を用い、スプリング駆動Bの機構を採用した。

A：260cm/sec以上

B：220cm/sec以上260cm/sec未満

C：180cm/sec以上220cm/sec未満

D：180cm/sec未満

[0236] [印刷斑]

得られたインクジェット記録紙に、インクジェットプリンター（EPSON製：PM-3300C）を用いてブラックインクのハーフトーンベタ印刷

を行い、得られた印刷物における印刷斑を以下の基準にしたがって目視判定した。

A：印刷斑が全く観察されず、良好な画像が得られた。

B：印刷斑がごく僅かに観察されたが、画像に大きな影響はなかった。

C：印刷斑が部分的に発生し、画像の品質が損なわれた。

D：印刷斑が全体に発生し、著しく画像の品質が損なわれた。

[0237] [耐水性]

得られたインクジェット記録紙に、インクジェットプリンター（EPSON製：PM-3300C）を用いてブラックインクのベタ印刷を行い、印刷物を得た。該ベタ印刷の境界部分にシリンジを用いて水を1mL滴下し、24時間放置した後、印刷の滲みの程度を以下の基準にしたがって目視判定した。

S：滲みが全く観察されず、擦っても滲まない

A：滲みは全く観察されないが擦ると少し滲む。

B：滲みがごく僅かに観察された。

C：滲みが部分的に観察された。

D：滲みが全体的に観察された。

[0238] [実施例3-2～3-23及び比較例3-1～3-15]

実施例3-1において用いたPVA3-1に代えて、表10に示したPVAを用い、使用したPVAとシリカとの配合比を表10に示したように変更したこと以外は、実施例3-1と同様にしてインクジェット記録紙を製造した。得られた各インクジェット記録紙の皮膜強度、印刷斑及び耐水性について上記方法にて評価した。その結果を表10に示す。

[0239]

[表10]

	PVAの種類	PVA/シリカ/ カチオン性樹脂 (質量比)	評価		
			インク受理層の 皮膜強度	印刷斑	耐水性
実施例3-1	PVA3-1	10/100/3	A	A	A
実施例3-2	PVA3-2	10/100/3	A	A	B
実施例3-3	PVA3-3	5/100/3	A	C	A
実施例3-4	PVA3-4	5/100/3	A	A	B
実施例3-5	PVA3-5	5/100/3	A	B	A
実施例3-6	PVA3-6	5/100/3	A	B	A
実施例3-7	PVA3-7	5/100/3	A	C	A
実施例3-8	PVA3-8	5/100/3	A	C	A
実施例3-9	PVA3-9	10/100/3	A	A	A
実施例3-10	PVA3-10	15/100/3	A	A	A
実施例3-11	PVA3-11	15/100/3	B	B	A
実施例3-12	PVA3-12	20/100/3	B	A	A
実施例3-13	PVA3-13	10/100/3	A	A	B
実施例3-14	PVA3-14	10/100/3	B	A	B
実施例3-15	PVA3-15	10/100/3	A	A	A
実施例3-16	PVA3-16	10/100/3	A	A	A
実施例3-17	PVA3-17	10/100/3	A	A	S
実施例3-18	PVA3-18	10/100/3	A	B	S
実施例3-19	PVA3-19	10/100/3	A	C	S
実施例3-20	PVA3-20	10/100/3	A	A	B
実施例3-21	PVA3-21	10/100/3	A	A	B
実施例3-22	PVA3-1	7/100/3	B	A	A
実施例3-23	PVA3-1	5/100/3	B	A	B
比較例3-1	PVA3-22	10/100/3	__※1	__※1	__※1
比較例3-2	PVA3-23	10/100/3	C	C	B
比較例3-3	PVA3-24	10/100/3	D	C	C
比較例3-4	PVA3-25	10/100/3	D	D	D
比較例3-5	PVA3-26	25/100/3	__※1	__※1	__※1
比較例3-6	PVA3-27	25/100/3	C	C	D
比較例3-7	PVA3-28	10/100/3	D	C	C
比較例3-8	PVA3-29	10/100/3	D	C	C
比較例3-9	PVA3-30	10/100/3	C	C	C
比較例3-10	PVA3-31	10/100/3	C	C	C
比較例3-11	PVA3-32	25/100/3	D	C	C
比較例3-12	PVA3-33	10/100/3	B	C	C
比較例3-13	PVA3-34	5/100/3	B	D	B
比較例3-14	PVA3-35	5/100/3	__※1	__※1	__※1
比較例3-15	PVA3-36	5/100/3	__※1	__※1	__※1

※1:PVAが水溶液に対して完全に溶解しない。

[0240] 表10に示されるように、実施例3-1～3-23で使用したインクジェット記録材用コーティング剤は、シリカに対するPVA使用量が5～20部程度といった少ない場合においても、得られたインクジェット記録材の皮膜強度が高く、また、インクジェットプリンターを用いて記録紙に印刷を行ったときの印刷斑が少なく、また、耐水性が良好であることが分かる。ここで、各評価項目はC以上であり、かつ、3項目中2項目以上でB以上の評価で

あることが良好であるとする。さらに、PVAの粘度平均重合度（P）、けん化度、単量体単位の構造、含有率（S）、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）、シリカとの配合比を特定した、実施例3-1、3-2、3-4～3-6、3-9、3-10、3-12、3-13、3-15～3-18、3-20、3-21、3-22のインクジェット記録紙は、皮膜強度、印刷斑及び耐水性の評価において特に優れている（B以上の評価が1項目、A以上の評価が2項目ある。）。なお、例えば、実施例3-3、3-7、3-8、3-11、3-14、3-19のインクジェット記録材は、皮膜強度や印刷斑、耐水性の評価が若干低下することが分かる。これは粘度平均重合度（P）やけん化度の低下や、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）が小さく、または大きくなっていること、単量体単位の構造が違うこと等に起因する。また、実施例3-23は、用いたPVAは実施例3-1や3-22と同一だが、皮膜強度や耐水性が低下していることが分かる。これは、詳細は明らかではないが、PVAのシリカに対する配合比が減ることにより、バインダー力が低下し、それに伴いシリカが凝集してしまうためではないかと考えられる。

[0241] 一方、PVAが規定の要件を満たさない場合（比較例3-1～3-15）、インク受理層の皮膜強度が低下、印刷斑及び耐水性の評価が悪化し、PVA自体の水溶性が低下することが分かる。これは単量体単位の構造の違いや、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）が小さくなることによるバインダー力、耐水性の低下、（ $P \times S$ ）が大きくなることによるインクジェット記録材用コーティング剤の取扱性の低下などが要因だと考えられる。

[0242] <感熱記録材>

上記PVAを用いて感熱記録材を作製し、以下の評価方法にしたがって、感熱記録材の性能を評価した。

[0243] [合成例4-1～4-21及び比較合成例4-1～4-15] PVA4-1～PVA4-36の製造

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、モノマー A の種類や添加量等の重合条件、けん化時における P V A c の濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表 1 1 及び表 1 2 に示すように変更したこと以外は、合成例 2 - 1 と同様にして P V A 4 - 1 ~ P V A 4 - 3 6 を得た。得られた各 P V A について分析した結果を表 1 1 及び表 1 2 に示す。

[0244]

[表11]

PVAの種類	重合条件										分析結果				
	酢酸ビニル	メタノール	開始剤初期添加量	重合時間	変性種					PVAc濃度	けん化条件		含有率(S)	P×S	けん化度
					モノマーA	初期添加量(g)※1	逐次添加液(メタノール液)濃度(%)	逐次添加量(g)	(%)		NaOHモル比	粘度平均重合度(P)			
合成例4-1	1,500	500	0.8	2.7	MAMPTMS	1.87	8	99	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6	98.4
合成例4-2	1,500	500	0.8	2.7	MAMPTMS	0.93	5	79	30	0.04	1,700	0.25	425	98.4	98.4
合成例4-3	1,500	70	0.8	1.0	MAMPTMS	5.66	50	24	15	0.04	4,000	1.5	6,000	98.4	98.4
合成例4-4	1,500	70	0.8	1.0	MAMPTMS	0.37	1	80	15	0.04	4,000	0.1	400	98.7	98.7
合成例4-5	1,500	167	0.8	1.8	MAMPTMS	3.75	50	25	20	0.04	3,000	1.0	3,000	98.8	98.8
合成例4-6	1,500	265	0.8	2.1	MAMPTMS	3.75	20	70	20	0.04	2,400	1.0	2,400	98.4	98.4
合成例4-7	1,500	320	0.8	2.5	MAMPTMS	11.5	40	102	20	0.04	2,000	2.9	5,800	98.8	98.8
合成例4-8	1,500	1,000	1.5	3.0	MAMPTMS	23.75	30	41	30	0.04	1,000	5.8	5,800	98.5	98.5
合成例4-9	1,500	1,000	1.5	3.0	MAMPTMS	7.58	25	161	30	0.04	1,000	2.0	2,000	98.6	98.6
合成例4-10	1,500	1,000	1.5	3.0	MAMPTMS	1.87	8	124	30	0.04	1,000	0.5	500	98.4	98.4
合成例4-11	1,500	2,250	3.0	3.8	MAMPTMS	23.75	80	201	35	0.04	500	6.0	3,000	98.8	98.8
合成例4-12	1,500	2,250	3.0	3.8	MAMPTMS	3.75	50	51	35	0.04	500	1.0	500	98.3	98.3
合成例4-13	1,500	500	0.8	2.7	MAMPTMS	1.87	8	99	30	0.01	1,700	0.5	850	93.5	93.5
合成例4-14	1,500	500	0.8	2.7	MAMPTMS	1.87	8	99	30	0.009	1,700	0.5	850	89.2	89.2
合成例4-15	1,500	500	0.8	2.7	MAMPTES	2.18	10	93	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5	98.5
合成例4-16	1,500	500	0.8	2.7	MAMBTMS	1.97	10	84	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6	98.6
合成例4-17	1,500	500	0.8	2.7	MAMOTMS	2.34	10	100	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4	98.4
合成例4-18	1,500	500	0.8	2.7	MAMDDTMS	2.82	10	119	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4	98.4
合成例4-19	1,500	500	0.8	2.7	MAMODTMS	3.45	15	98	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5	98.5
合成例4-20	1,500	500	0.8	2.7	AMBTMS	1.97	10	83	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4	98.4
合成例4-21	1,500	500	0.8	2.7	4-PTMS	14.49	1	65	30	0.04	1,700	0.5	850	98.7	98.7

※1：モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

MAmPTMS:3-メタクリルアミドプロピルエーテルメタクリルエーテル
MAmBTMS:4-メタクリルアミドブチルメタクリル
MAmOTMS:8-メタクリルアミドオクチルメタクリル
MAmDDTMS:12-メタクリルアミドデカニルメタクリル
MAmODTMS:18-メタクリルアミドオクタデシルメタクリル
AMBTMS:3-ブチルアミド-3-メチルブチルメタクリル
4-PTMS:4-ヘキシルメタクリル

[表12]

	PVA の種類	重合条件								けん化条件		分析結果			
		酢酸 ビニル	メタノール	開始剤初 期添加量	重合時間	変性種				PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 (P)	含有率 (S)※2	P×S	けん化度
		(g)	(g)	(g)	(h)	モノマーA	初期 添加量 (g)※1	逐次添加液 (メタノール液) 濃度(%)	逐次 添加量 (g)	(%)	-	-	(モル%)	-	(モル%)
較合成例4-1	PVA4-22	1,500	500	0.8	3.0	VMS	11.29	1	73	30	0.03	1,700	0.5	850	98.4
較合成例4-2	PVA4-23	1,500	500	0.8	3.0	VMS	5.63	0.5	73	30	0.03	1,700	0.25	425	98.3
較合成例4-3	PVA4-24	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
較合成例4-4	PVA4-25	1,500	643	0.4	2.6	-	-	-	-	30	0.02	1,700	0	0	98.5
較合成例4-5	PVA4-26	1,500	265	0.8	1.9	VMS	11.29	0.5	105	20	0.03	2,400	0.5	1,200	98.8
較合成例4-6	PVA4-27	1,500	265	0.8	1.9	VMS	2.25	0.1	105	20	0.03	2,400	0.1	240	98.1
較合成例4-7	PVA4-28	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	11.29	0.5	170	30	0.03	1,000	0.5	500	98.4
較合成例4-8	PVA4-29	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	22.7	2	105	35	0.03	500	1	500	98.2
較合成例4-9	PVA4-30	1,500	500	0.8	2.9	MAmMTMS	1.66	10	74	30	0.03	1,700	0.5	850	98.1
較合成例4-10	PVA4-31	1,500	500	0.8	2.8	AmPTMS	1.86	10	81	30	0.03	1,700	0.5	850	98.6
較合成例4-11	PVA4-32	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	1.87	50	26	35	0.04	500	0.5	250	98.4
較合成例4-12	PVA4-33	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	0.37	1	130	20	0.04	3,000	0.1	300	98.7
較合成例4-13	PVA4-34	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	25.8	30	45	30	0.04	1,000	6.5	6,500	98.5
較合成例4-14	PVA4-35	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	11.5	40	105	20	0.04	2,400	3.0	7,200	98.4
較合成例4-15	PVA4-36	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	6.9	50	29	15	0.04	4,000	1.8	7,200	98.3

1：モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

2：式(1)で表される基を有する単量体単位に該当しない、シリル基を有する単量体単位の含有率も含む。

Sil：シリトリメキシラン

mMTMS：メタクリルアミドメチルトリメキシラン

PTMS：2-アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメキシラン

mPTMS：3-メタクリルアミドプロピルトリメキシラン

[0246] [実施例4-1] 感熱記録材の製造

下記の方法により感熱記録紙（感熱記録材）を製造し、その耐水性及び耐可塑剤性を評価した。

[0247] (1) 感熱染料、顕色剤及び顔料の各水性分散液の調製

[感熱染料の水性分散液Aの組成]

ロイコ染料（山本化成株式会社製、商品名：OBD-2） 20%

濃度10%のPVA（株式会社クラレ製：PVA203）水溶液 20%

水 60%

[顕色剤の水性分散液Bの組成]

顕色剤（日本曹達株式会社製：D-8） 20%

濃度10%のPVA（株式会社クラレ製：PVA203）水溶液 20%

水 60%

[顔料の水性分散液Cの組成]

ステアリン酸アミド 10%

焼成カオリン 20%

濃度5%のPVA（クラレ社製：PVA205）水溶液 30%

水 40%

[0248] 上記組成の水性分散液A、水性分散液B及び水性分散液Cをそれぞれ別々に調製し、ビーカー中で15分間の予備攪拌を行った。

[0249] 次に水性分散液Aをサンドグラインダー（関西ペイント株式会社製：バッチ式卓上サンドグラインダー）に移し、ガラスビーズ（直径0.5mmのソーダ石英ガラス）300mLを加え、高回転数（2170rpm）、冷却下の条件で、6時間かけて分散質を分散させた。レーザー回折式粒度測定機（株式会社島津製作所製：SALD-1000）により測定した結果、得られた感熱染料の水性分散液Aの分散粒子径は0.46 μ mであった。また、色差計（日本電色工業株式会社製：Z-1001DP）により測定した結果、水性分散液Aの白色度は-8.1であった。なお、白色度は0が完全に白色であることを示し、マイナスの値が大きくなるほど着色していることを示す

。

[0250] 同様に、水性分散液Bをサンドグラインダーに移し、ガラスビーズ（直径0.5mmのソーダ石英ガラス）300mLを加え、高回転数（2170rpm）、冷却下の条件で、6時間かけて分散質を分散させた。

[0251] また、水性分散液Cをホモジナイザーに移し、回転数10,000rpmの条件で2時間かけて分散質を分散させた。

[0252] （2）感熱発色層用コーティング剤の調製

上記の水性分散液Aを2部、水性分散液Bを4部、水性分散液Cを2部及びPVA117（株式会社クラレ製）の10%水溶液を2部混合して攪拌した後、必要量の水を加えて固形分濃度21%の感熱発色層用コーティング剤を調製した。

[0253] （3）オーバーコート層用コーティング剤の調製

エチレングリコールプロピレングリコール共重合体（日本油脂株式会社製：プロノン104）0.2部、及びシリカ（塩野義製薬株式会社製：カープレックスCS-5）50部に水72.5部を加えて十分に分散させながら、PVA4-1の10%水溶液828部をゆっくり室温で加えた後、さらにステアリン酸亜鉛分散液（中京油脂株式会社製、ハイドリンZ730；固形分濃度30%）を7.5部加えて、PVA4-1のシリカ分散水溶液を作製成した。得られたPVA4-1のシリカ分散水溶液に必要量の水を加えて固形分濃度12%のオーバーコート層用コーティング剤を調製した。

[0254] （4）感熱記録紙の製造

原紙（坪量：52g/m²の上質紙）の表面に、上記（2）で調製した感熱発色層用コーティング剤を、ワイヤバーコーターを用いて固形分換算で6g/m²塗工し、50℃で5分間乾燥した。得られた塗工紙をスーパーカレンダー（線圧：30kg/cm）にて表面処理し、その塗工紙表面に上記（3）で調製したオーバーコート層用コーティング剤を、ワイヤバーコーターを用いて固形分換算で3g/m²塗工した後、50℃で10分間乾燥した。さらに上記塗工紙をスーパーカレンダー（線圧：30kg/cm）にて表面処理し

て感熱記録紙を製造した。

[0255] 上記感熱記録紙を製造した直後に、感熱ファクシミリ用プリンター（株式会社リコー製：リファックス300）を用いて感熱記録紙に印字し印刷物を得て、下記の方法にしたがってその耐水性及び耐可塑剤性を評価した。その結果を表13に示す。

[0256] [耐水性]

印字された感熱記録紙（印刷物）を30℃蒸留水中に24時間浸漬し、以下の方法によりその記録濃度及びウェットラブの評価を行った。

[0257] ・記録濃度

蒸留水浸漬前及び蒸留水浸漬後において、それぞれ印字部分の発色濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、型式：RD-514）を用いて測定した。蒸留水浸漬前における印字部分の発色濃度に対し、蒸留水浸漬後における印字部分の発色濃度の低下が少ないほど感熱記録紙の耐水性が優秀であるとして、最も耐水性が優秀な場合をA、最も耐水性が劣る場合をEとする5段階評価を行った。

[0258] ・ウェットラブ試験

蒸留水浸漬後において、印字された部分の表面を指先で摩擦し、感熱記録紙のオーバーコート層の溶出状態を観察した。感熱記録紙のオーバーコート層の溶出が少ないほど感熱記録紙の耐水性が優秀であるとして、最も耐水性が優秀な場合をS、最も耐水性が劣る場合をEとする5段階評価を行った。

[0259] [耐可塑剤性]

印字された感熱記録紙（印刷物）に軟質ポリ塩化ビニルフィルム（可塑剤を含む）を重ね合わせ、30℃、300g/m²の荷重下で24時間両者を接触させた。その接触前後において、それぞれ印字部分の発色濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、型式：RD-514）を用いて測定した。両者を接触させる前における印字部分の発色濃度に対し、接触後における印字部分の発色濃度の低下が少ないほど感熱記録紙の耐可塑剤性が優秀であるとして、最も耐可塑剤性が優秀な場合をA、最も耐可塑剤性が劣る場合をEとする5

段階評価を行った。

[0260] [実施例 4-2 ～ 4-21 及び比較例 4-1 ～ 4-15]

実施例 4-1 において、オーバーコート層に用いた PVA 4-1 に代えて、表 13 に示した PVA を用いたこと以外は、実施例 4-1 と同様にして感熱記録紙を製造し、その耐水性及び耐可塑剤性を評価した。その結果を表 13 に併せて示す。

[0261]

[表13]

	オーバーコート層に 使用したPVA	評価		
		記録濃度	ウェット ラブ	耐可塑剤性
実施例4-1	PVA4-1	A	A	A
実施例4-2	PVA4-2	B	B	A
実施例4-3	PVA4-3	B	C	A
実施例4-4	PVA4-4	B	B	A
実施例4-5	PVA4-5	B	B	A
実施例4-6	PVA4-6	A	B	A
実施例4-7	PVA4-7	B	C	A
実施例4-8	PVA4-8	B	C	A
実施例4-9	PVA4-9	A	A	A
実施例4-10	PVA4-10	A	A	A
実施例4-11	PVA4-11	B	B	B
実施例4-12	PVA4-12	B	B	B
実施例4-13	PVA4-13	A	A	B
実施例4-14	PVA4-14	B	B	B
実施例4-15	PVA4-15	A	A	A
実施例4-16	PVA4-16	A	A	A
実施例4-17	PVA4-17	A	S	A
実施例4-18	PVA4-18	A	S	B
実施例4-19	PVA4-19	A	S	B
実施例4-20	PVA4-20	A	B	A
実施例4-21	PVA4-21	A	B	B
比較例4-1	PVA4-22	—※1	—※1	—※1
比較例4-2	PVA4-23	D	D	D
比較例4-3	PVA4-24	D	D	D
比較例4-4	PVA4-25	E	E	E
比較例4-5	PVA4-26	—※1	—※1	—※1
比較例4-6	PVA4-27	D	E	D
比較例4-7	PVA4-28	C	C	B
比較例4-8	PVA4-29	C	C	B
比較例4-9	PVA4-30	C	C	B
比較例4-10	PVA4-31	C	C	B
比較例4-11	PVA4-32	C	D	C
比較例4-12	PVA4-33	C	C	B
比較例4-13	PVA4-34	D	D	C
比較例4-14	PVA4-35	—※1	—※1	—※1
比較例4-15	PVA4-36	—※1	—※1	—※1

※1:PVAが水溶液に対して完全に溶解しない。

[0262] 表13に示されるように、実施例4-1～4-21のコーティング剤でオーバーコート層を形成し感熱記録紙を製造した場合、架橋剤を使用しないPVA単独系においても、感熱記録紙の耐水性及び耐可塑剤性が良好であることが分かる。ここで、各評価項目はC以上であり、かつ、3項目中2項目以上でB以上の評価であることが良好であるとする。さらに、PVAの粘度平均重合度(P)、けん化度、単量体単位の構造、含有率(S)、粘度平均重合度(P)と含有率(S)の積($P \times S$)を特定した、実施例4-1、4-2、4-4～4-6、4-9、4-10、4-13、4-15～4-18、4-19、4-20の感熱記録紙は、耐水性及び耐可塑剤性に特に優れている(ウェットラブ試験、耐可塑剤性の評価がB以上、かつどちらか一方がA以上である。)。なお、例えば実施例4-3、4-7、4-8、4-11、4-12、4-14、4-21の感熱記録紙は、耐水性や耐可塑剤性が若干低下することが分かる。これは粘度平均重合度(P)やけん化度の低下や、粘度平均重合度(P)と含有率(S)の積($P \times S$)が小さく、または大きくなっていること、単量体単位の構造が違うことに起因する。特に実施例4-3、4-7、4-8、は、詳細は明らかではないが、粘度平均重合度(P)と含有率(S)の積($P \times S$)が大きいことにより、コーティング剤の粘度が高くなり、紙(基材)に浸透しにくくなることでウェットラブ性能が低下していると考えられる。

[0263] 一方、PVAが規定の要件を満たさない場合(比較例4-1～4-15)、感熱記録紙の耐水性や耐可塑剤性が悪化するか、PVA自体の水溶性が低下することが分かる。これは単量体単位の構造の違いや、粘度平均重合度(P)と含有率(S)の積($P \times S$)が小さくなることによる耐水性の低下や、($P \times S$)が大きくなることによるコーティング剤の取扱性の低下などが要因だと考えられる。

[0264] <剥離紙原紙>

また、上記PVAを用いて剥離紙原紙を作製し、以下の評価方法にしたがって、剥離紙原紙の性能を評価した。

[0265] [合成例 5-1 ~ 5-21 及び比較合成例 5-1 ~ 5-15] PVA 5-1 ~ PVA 5-36 の製造

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、モノマー A の種類や添加量等の重合条件、けん化時における PVA c の濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表 14 及び表 15 に示すように変更したこと以外は、合成例 2-1 と同様にして PVA 5-1 ~ PVA 5-36 を得た。得られた各 PVA について分析した結果を表 14 及び表 15 に示す。

[0266]

[表14]

	PVA の種類	重合条件								けん化条件		分析結果			
		酢酸 ビニル	メタノール	開始剤初 期添加量	重合時間	変性種				PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 (P)	含有率 (S)	P×S	けん化度
		(g)	(g)	(g)	(h)	モノマー-A	初期 添加量 (g)※1	逐次添加液 (メタノール液) 濃度(%)	逐次 添加量 (g)	(%)	-	-	(モル%)	-	(モル%)
合成例5-1	PVA5-1	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例5-2	PVA5-2	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	0.93	5	79	30	0.04	1,700	0.25	425	98.4
合成例5-3	PVA5-3	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	5.66	50	24	15	0.04	4,000	1.5	6,000	98.4
合成例5-4	PVA5-4	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	0.37	1	80	15	0.04	4,000	0.1	400	98.7
合成例5-5	PVA5-5	1,500	167	0.8	1.8	MAmPTMS	3.75	50	25	20	0.04	3,000	1.0	3,000	98.8
合成例5-6	PVA5-6	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	3.75	20	70	20	0.04	2,400	1.0	2,400	98.4
合成例5-7	PVA5-7	1,500	320	0.8	2.5	MAmPTMS	11.5	40	102	20	0.04	2,000	2.9	5,800	98.8
合成例5-8	PVA5-8	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	23.75	30	41	30	0.04	1,000	5.8	5,800	98.5
合成例5-9	PVA5-9	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	7.58	25	161	30	0.04	1,000	2.0	2,000	98.6
合成例5-10	PVA5-10	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	1.87	8	124	30	0.04	1,000	0.5	500	98.4
合成例5-11	PVA5-11	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	23.75	80	201	35	0.04	500	6.0	3,000	98.8
合成例5-12	PVA5-12	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	3.75	50	51	35	0.04	500	1.0	500	98.3
合成例5-13	PVA5-13	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.01	1,700	0.5	850	93.5
合成例5-14	PVA5-14	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.009	1,700	0.5	850	89.2
合成例5-15	PVA5-15	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTES	2.18	10	93	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例5-16	PVA5-16	1,500	500	0.8	2.7	MAmBTMS	1.97	10	84	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例5-17	PVA5-17	1,500	500	0.8	2.7	MAmOTMS	2.34	10	100	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例5-18	PVA5-18	1,500	500	0.8	2.7	MAmDDTMS	2.82	10	119	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例5-19	PVA5-19	1,500	500	0.8	2.7	MAmODTMS	3.45	15	98	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例5-20	PVA5-20	1,500	500	0.8	2.7	AMBTMS	1.97	10	83	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例5-21	PVA5-21	1,500	500	0.8	2.7	4-PTMS	14.49	1	65	30	0.04	1,700	0.5	850	98.7

※1：モノマー-Aをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

MAmPTMS:3-メタクリルアミドプロピルトリメチルシリラン

MAmPTES:3-メタクリルアミドプロピルトリエチルシリラン

MAmBTMS:4-メタクリルアミドブチルトリメチルシリラン

MAmOTMS:8-メタクリルアミドオクチルトリメチルシリラン

MAmDDTMS:12-メタクリルアミドドデシルトリメチルシリラン

MAmODTMS:18-メタクリルアミドオクタデシルトリメチルシリラン

AMBTMS:3-アクリルアミド-3-メチルブチルトリメチルシリラン

4-PTMS:4-ペンテニルトリメチルシリラン

[表15]

	PVA の種類	重合条件					けん化条件				分析結果				
		酢酸 ビニル	メタノール	開始剤初 期添加量	重合時間	変性種	PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 (P)	含有率 (S)※2	P×S	けん化度			
(g)	(g)	(g)	(h)	モノマーA	初期 添加量 (g)※1	逐次添加液 (メタノール液) 濃度(%)	逐次 添加量 (g)	(%)	-	(モル%)	(モル%)				
	PVA5-22	1,500	500	0.8	3.0	VMS	11.29	1	73	30	0.03	1,700	0.5	850	98.4
	PVA5-23	1,500	500	0.8	3.0	VMS	5.63	0.5	73	30	0.03	1,700	0.25	425	98.3
	PVA5-24	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
	PVA5-25	1,500	643	0.4	2.6	-	-	-	-	30	0.02	1,700	0	0	98.5
	PVA5-26	1,500	265	0.8	1.9	VMS	11.29	0.5	105	20	0.03	2,400	0.5	1,200	98.8
	PVA5-27	1,500	265	0.8	1.9	VMS	2.25	0.1	105	20	0.03	2,400	0.1	240	98.1
	PVA5-28	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	11.29	0.5	170	30	0.03	1,000	0.5	500	98.4
	PVA5-29	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	22.7	2	105	35	0.03	500	1	500	98.2
	PVA5-30	1,500	500	0.8	2.9	MAmMTMS	1.66	10	74	30	0.03	1,700	0.5	850	98.1
	PVA5-31	1,500	500	0.8	2.8	AMPTMS	1.86	10	81	30	0.03	1,700	0.5	850	98.6
	PVA5-32	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	1.87	50	26	35	0.04	500	0.5	250	98.4
	PVA5-33	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	0.37	1	130	20	0.04	3,000	0.1	300	98.7
	PVA5-34	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	25.8	30	45	30	0.04	1,000	6.5	6,500	98.5
	PVA5-35	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	11.5	40	105	20	0.04	2,400	3.0	7,200	98.4
	PVA5-36	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	6.9	50	29	15	0.04	4,000	1.8	7,200	98.3

※1：モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

※2：式(1)で表される基を有する単量体単位に該当しない、シリル基を有する単量体単位の含有率も含む。

MS：ヒニルメキシラン

AmMTMS：メタクリルアミド・メチルトリメキシラン

MPMTMS：2-アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメキシラン

AmPTMS：3-メタクリルアミド・プロピルトリメキシラン

[0268] [実施例 5 - 1] 剥離紙原紙の製造

下記の方法により、剥離紙原紙を製造し、目止め性（透気度及びトルエンバリアー性）及び耐水性を評価した。

坪量 80 g/m^2 、透気度 140 秒のセミグラシン紙に、濃度 4 % の上記 PVA 5 - 1 の水溶液を、塗工量が固形分換算で 0.5 g/m^2 になるように Mayer Bar を用いて手塗り塗工した。次に、 110°C で 1 分間熱風乾燥機を用いて乾燥させ、 20°C 、65 % RH で 72 時間調湿し、 150°C 、 250 Kg/cm 、 10 m/分 の条件でスーパーカレンダー処理を 1 回実施し、剥離紙原紙を得た。得られた剥離紙原紙について、下記に示す方法で、透気度（目止め性）試験、トルエンバリアー性試験及び耐水性試験を実施した。

[0269] [透気度]

JIS-P8117 に準じ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、下記の基準により透気度（目止め性）を判定した。

- A : 100,000 秒以上
- B : 50,000 秒以上、100,000 秒未満
- C : 30,000 秒以上、50,000 秒未満
- D : 10,000 秒以上、30,000 秒未満
- E : 10,000 秒未満

[0270] [トルエンバリアー性]

剥離紙原紙の塗工層表面に着色トルエン（赤）を塗布（ $5 \times 5 \text{ cm}$ ）後、裏面（未塗工面）への裏抜け（小さな赤色の斑点ないし未塗布面の着色）の度合いとして、トルエンバリアー性（目止め性）を下記の基準により判定した。

- A : 裏面に斑点なし
- B : 斑点が数個（～3 個）
- C : 斑点が多数（着色面積が塗布面積の 20 % 未満）
- D : 着色面積が塗布面積の 20 % 以上、50 % 未満

E：着色面積が塗布面積の50%以上

[0271] [耐水性（ウェットラブ試験）]

剥離紙原紙の塗工層表面に20℃のイオン交換水を1ml滴下した後に、その部分を指先でこすり、指先にヌメリが感じられた回数を測定し、下記基準により判定した。

S：120回以上

A：100回以上120回未満

B：50回以上、100回未満

C：30回以上、50回未満

D：10回以上、30回未満

E：10回未満

[0272] [実施例5-2～5-21及び比較例5-1～5-15]

実施例5-1において用いたPVA5-1に代えて、表16に示したPVAを用いたこと以外は、実施例5-1と同様にして剥離紙原紙を製造し、その剥離紙原紙の透気度、トルエンバリア性及び耐水性を評価した。その結果を表16に併せて示す。

[0273]

[表16]

	PVAの種類	評価		
		透気度	トルエンバリア性	耐水性
実施例5-1	PVA5-1	A	A	A
実施例5-2	PVA5-2	A	A	B
実施例5-3	PVA5-3	A	A	C
実施例5-4	PVA5-4	B	A	C
実施例5-5	PVA5-5	A	A	B
実施例5-6	PVA5-6	A	A	A
実施例5-7	PVA5-7	A	A	C
実施例5-8	PVA5-8	B	A	C
実施例5-9	PVA5-9	A	A	A
実施例5-10	PVA5-10	A	A	A
実施例5-11	PVA5-11	B	B	C
実施例5-12	PVA5-12	C	B	B
実施例5-13	PVA5-13	B	A	A
実施例5-14	PVA5-14	B	B	B
実施例5-15	PVA5-15	A	A	A
実施例5-16	PVA5-16	A	A	A
実施例5-17	PVA5-17	A	A	S
実施例5-18	PVA5-18	B	B	S
実施例5-19	PVA5-19	B	B	S
実施例5-20	PVA5-20	A	A	B
実施例5-21	PVA5-21	A	A	B
比較例5-1	PVA5-22	—※1	—※1	—※1
比較例5-2	PVA5-23	D	D	D
比較例5-3	PVA5-24	E	D	D
比較例5-4	PVA5-25	E	E	E
比較例5-5	PVA5-26	—※1	—※1	—※1
比較例5-6	PVA5-27	E	E	D
比較例5-7	PVA5-28	D	C	C
比較例5-8	PVA5-29	D	C	C
比較例5-9	PVA5-30	B	D	C
比較例5-10	PVA5-31	B	D	C
比較例5-11	PVA5-32	D	D	D
比較例5-12	PVA5-33	C	C	D
比較例5-13	PVA5-34	D	C	A
比較例5-14	PVA5-35	—※1	—※1	—※1
比較例5-15	PVA5-36	—※1	—※1	—※1

※1:PVAが水溶液に対して完全に溶解しない。

[0274] 表16に示されるように、実施例5-1～5-21の剥離紙原紙は、剥離紙原紙の透気度、トルエンバリア性、耐水性が良好であることが分かる。ここで、各評価項目はC以上であり、かつ、3項目中2項目以上でB以上の

評価であることが良好であるとする。さらに、PVAの粘度平均重合度（P）、けん化度、単量体単位の構造、含有率（S）、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）を特定した、実施例5-1、5-2、5-5、5-6、5-9、5-10、5-13、5-15、5-16、5-17、5-20、5-21の剥離紙原紙は、透気度、トルエンバリアー性及び耐水性に特に優れている（B以上の評価が1項目、A以上の評価が2項目ある。）。

なお、例えば実施例5-3、5-4、5-7、5-8、5-11、5-12、5-14、5-18、5-19の剥離紙原紙は、透気度、トルエンバリアー性又は耐水性が若干低下することが分かる。これは粘度平均重合度（P）が大きく、または小さくなることや、含有率（S）が大きく、または小さくなること、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）が小さく、または大きくなること、けん化度の低下や、単量体単位の構造が違うことに起因していると考えられる。

[0275] 一方、PVAが規定の要件を満たさない場合（比較例5-1～5-15）、剥離紙原紙の透気度、トルエンバリアー性、耐水性の低下、もしくはPVA自体の水溶性が低下することが分かる。これは単量体単位の構造が違うことや、粘度平均重合度（P）と含有率（S）の積（ $P \times S$ ）が小さく、または大きくなることに起因していると考えられる。

産業上の利用可能性

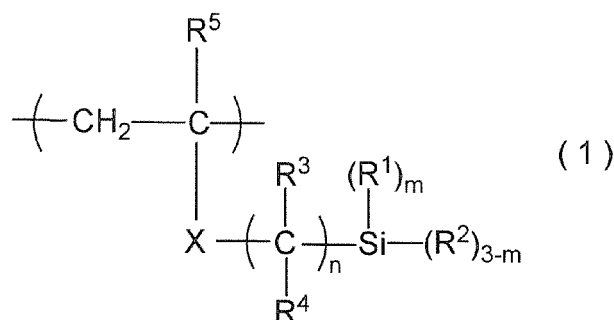
[0276] 本発明のPVAは、紙用コーティング剤、内添サイズ剤、繊維加工剤、染料、グラスファイバーのコーティング剤、金属やガラスの表面コート剤、防曇剤等の被覆剤、木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、不織布バインダー、繊維状バインダー、石膏ボード及び繊維板等の建材用バインダー、各種エマルジョン系接着剤の増粘剤、尿素樹脂系接着剤の添加剤、セメント及びモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤等の各種接着剤、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等の各種エチレン系不飽和単量体の乳化重合用分散剤、塗料、接着剤等の顔料分散用安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、（メタ）アクリル酸、酢酸ビニル等の各種エチレ

ン性不飽和単量体の懸濁重合用分散安定剤、繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、水溶性繊維、暫定皮膜等の成形物、疎水性樹脂への親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他の成形物用添加剤等の合成樹脂用配合剤、土質改良剤、土質安定剤等に用いることができる。また、上記PVAを含有する。また、上記PVAを含有する本発明のコーティング剤は、例えば塗工紙を製造する際に好適に用いることができる。また、上記PVAを含有する本発明のインクジェット記録材は、皮膜強度及び耐水性が高く、印刷斑の発生が低減されており、インクジェット用の記録材として好適に使用することができる。また、上記PVAを含有する本発明の感熱記録材は、耐水性や耐可塑剤性に優れ、感熱記録紙等として好適に用いることができ、さらに、上記PVAを含有する本発明の剥離紙原紙は、目止め性及び耐水性に優れ、剥離紙の製造に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される単量体単位を含有し、下記式（１）を満たすビニルアルコール系重合体。

[化1]



（式（１）中、Xは、直接結合、２価の炭化水素基又は酸素原子若しくは窒素原子を含む２価の有機基である。R¹は、水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基である。R²は、アルコキシル基、アシロキシル基又はOMで表される基である。Mは、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基である。R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。R¹～R⁴で表されるアルキル基、アルコキシル基及びアシロキシル基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。R⁵は、水素原子又はメチル基である。mは、０～２の整数である。nは、３以上の整数である。R¹～R⁵がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各R¹～R⁵は、独立して上記定義を満たす。）

$$370 \leq P \times S \leq 6,000 \quad \dots (1)$$

P：粘度平均重合度

S：上記単量体単位の含有率（モル％）

[請求項2] 下記式（１１）及び（１１１）をさらに満たし、上記式（１）中のnが６以上２０以下の整数である請求項１に記載のビニルアルコール系重合体。

$$200 \leq P \leq 4,000 \quad \dots (11)$$

$$0.1 \leq S \leq 10 \quad \dots (111)$$

P : 粘度平均重合度

S : 上記単量体単位の含有率 (モル%)

- [請求項3] 上記式 (1) 中の X が $-CO-NR^6-$ * (R^6 は、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である。* は、上記式 (1) で表される Si 原子側の結合箇所を示す。) で表され、n が 12 以下の整数である請求項 1 又は請求項 2 に記載のビニルアルコール系重合体。
- [請求項4] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のビニルアルコール系重合体を 4 質量%以上 20 質量%以下含有し、pH が 4 以上 8 以下である水溶液。
- [請求項5] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のビニルアルコール系重合体を含有するコーティング剤。
- [請求項6] 請求項 5 に記載のコーティング剤を基材表面に塗工してなる塗工物。
- [請求項7] 請求項 5 に記載のコーティング剤を基材表面に塗工する工程を有する塗工物の製造方法。
- [請求項8] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のビニルアルコール系重合体を含有するインクジェット記録材。
- [請求項9] 基材とこの基材の表面に形成されるインク受理層とを備え、上記インク受理層が上記ビニルアルコール系重合体を含むインクジェット記録材用コーティング剤の塗工により形成されている請求項 8 に記載のインクジェット記録材。
- [請求項10] 請求項 8 又は請求項 9 に記載のインクジェット記録材の製造方法であって、上記ビニルアルコール系重合体を含むインクジェット記録材用コーティング剤を基材に塗工する工程を有する製造方法。
- [請求項11] 請求項 8 又は請求項 9 に記載のインクジェット記録材にインクジェット印刷する工程を有する印刷物の製造方法。
- [請求項12] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のビニルアルコール系

重合体を含有する感熱記録材。

[請求項13] 基材、この基材の表面に形成される感熱発色層、及びこの感熱発色層の表面に形成されるオーバーコート層を備え、

上記感熱発色層及びオーバーコート層の少なくともいずれかが、上記ビニルアルコール系重合体を含む感熱記録材用コーティング剤の塗工により形成されている請求項12に記載の感熱記録材。

[請求項14] 請求項12又は請求項13に記載の感熱記録材の製造方法であって、上記ビニルアルコール系重合体を含む感熱記録材用コーティング剤を基材に塗工する工程を有する製造方法。

[請求項15] 請求項12又は請求項13に記載の感熱記録材に印字する工程を有する印刷物の製造方法。

[請求項16] 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のビニルアルコール系重合体を含有する剥離紙原紙。

[請求項17] 紙基材と、この紙基材の表面に形成される塗工層とを備え、
上記塗工層が、上記ビニルアルコール系重合体を含む剥離紙原紙用コーティング剤の塗工により形成されている請求項16に記載の剥離紙原紙。

[請求項18] 請求項16又は請求項17に記載の剥離紙原紙の製造方法であって、上記ビニルアルコール系重合体を含む剥離紙原紙用コーティング剤を紙基材に塗工する工程を有する剥離紙原紙の製造方法。

[請求項19] 請求項16又は請求項17に記載の剥離紙原紙と、この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20] 請求項16又は請求項17に記載の剥離紙原紙、この剥離紙原紙の表面に形成される剥離層、及びこの剥離層の表面に形成される粘着層を有する積層体。